



# Estudi de les emissions gasoses en processos biològics de valorització material de residus sòlids. Caracterització de l'emissió de compostos orgànics volàtils

Tesi Doctoral

Caterina Maulini Duran

Bellaterra, desembre de 2014



Estudi de les emissions gasoses en processos  
biològics de valorització material de residus  
sòlids. Caracterització de l'emissió de compostos  
orgànics volàtils

Tesi doctoral presentada per

Caterina Maulini Duran

al

Departament d'Enginyeria Química

de la

Universitat Autònoma de Barcelona

per optar al grau de

Doctora en Estudis Ambientals

Bellaterra, desembre de 2014





**Adriana Artola Casacuberta** i **Xavier Font Segura** professors agregats del Departament d'Enginyeria Química de la Universitat Autònoma,

CERTIFIQUEM:

Que la Llicenciada en Biotecnologia Caterina Maulini Duran ha realitzat sota la nostra direcció el treball que amb títol "Estudi de les emissions gasoses en processos biològics de valorització material de residus sòlids. Caracterització de l'emissió de compostos orgànics volàtils", es presenta en aquesta memòria, la qual constitueix la seva Tesi per optar al Grau de Doctora per la Universitat Autònoma de Barcelona.

I perquè en prengueu coneixement i consti als efectes oportuns, presentem a l'Escola d'Enginyeria de la Universitat Autònoma de Barcelona l'esmentada Tesi, signant el present certificat.

Bellaterra, desembre 2014.

Dra. Adriana Artola Casacuberta

Dr. Xavier Font Segura



## Agraïments

Després de més de 6 anys al departament d'enginyeria química de la ETSE, entre pràctiques, convenis, màster i doctorat, ja tinc la tesi a les mans!!!

Voldria agrair molt profundament als meus directors, l'Adriana i el Xavi, tota la feina feta durant aquests anys, acompanyada de confiança i bona disposició. Sempre m'he sentit a gust treballant amb vosaltres, en un ambient càlid i distès. També per la vostra reacció en el moment de decidir com encaràvem el darrer any de beca amb una operació del genoll pel mig. Vau esvaïr les meves angoixes dient-me que la cura del meu genoll era el primer. Gràcies! Ja us enviaré una samarreta del Barça firmada quan sigui una futbolista d'elit! I sobretot per aquestes últimes setmanes! Gràcies per la vostra paciència i eficàcia!

Continuant amb les altes esferes del GICOM, voldria agrair-te, Toni, que em donessis la possibilitat de fer la tesi al grup. També la teva diligència a l'hora de corregir i revisar articles i tot el coneixement sobre el món dels residus que he anat aprenent de tu. Tere gràcies pels diversos consells sobre l'estat de la mescla que havia de posar a l'Arturito i, a tots dos, us vull agrair les recomanacions que m'heu fet als seminaris del grup.

Raquel! Què hauria sigut d'aquesta tesi després d'aquell furt a la caseta? Moltes gràcies, i també al Bob, per passar-vos mil hores desenvolupant i provant el software. Sobretot moltes gràcies pels múltiples rescats per telèfon o in situ quan jo ja estava amb el mono blau tot brut i tota la mescla dins del reactor, i de cop alguna cosa fallava... Heu sigut els meus salvadors en més d'una ocasió! Sense oblidar tampoc aquelles hores infinites de conducció tornant de Jaén després d'un dia dur de mostreig!

Vull agrair a tota la gent del grup de compostatge que m'ha acompanyat aquests anys. Al Joan per compartir amb mi les penes del masses, a la Lucía pel bon ambient que sempre ha creat al laboratori i per les seves mil ajudes en petites coses que si no fos per ella et farien perdre molt temps. A la Belén per ensenyar-me a utilitzar la planta pilot i a resoldre'm tots els dubtes posteriors. Sergio, gràcies per l'afecte que m'has mostrat sempre, amb la tesi, amb el genoll, amb el futur... A l'Angélica per compartir amb mi aquell malaguanyat experiment tan llarg i tan dur! També vull agrair al Michele el seu bon humor al grup i al despatx, a part d'haver après molt de tot el seu coneixement sobre compostatge! I ja que hi som, l'Edu, el Javi, l'Ana, el Joel, la Rim... i tota la gent que ha passat pel gran despatx QC/1083. Bon ambient de treball amb alguns punts de bogeria molt divertits i sempre amb companys enginyers disposats a ajudar-te o resoldre algun dubte!

La Zufar, el Lazslo, el David, per haver triat el GICOM per a fer una breu estada, però que ens vam permetre fer alguna calçotada i alguna excursió per conèixer millor el territori i la gent amb la que treballem.

Gràcies a l'Arantza, l'Edu i la Sheila. Els meus "matxaques". Alumnes en pràctiques que van ajudar-me en alguns dels experiments de la tesi, embrutant-se de fang fins al coll, tant o més que jo!

I per acabar amb el GICOM, els meus tres mosqueters! Juli!!! Mucho tiempo de lado en el despacho, siempre apunto para dudas, desahogos i unas risas! Te echamos de menos!!! Rebeca!!! Largas conversaciones en tu despacho, en un coche entre montañas o con una cerveza en la mesa de una terraza. Y Pedro... Lo contagiosa que es tu alegría y tu energía interminable no tiene precio!!! En realidad, tu eres D'artagnan y nosotras las tres mosqueteras. A los tres, muchísimas gracias!!! Más allá del buen rollo, de nuestra Gran Noche, de cenas, cervezas y excursiones, siempre habéis estado disponibles para echarme una mano. Y la mayoría de veces no era del todo agradable... Lodos, triturar estructurante, Zaragoza, la pesada tapa del reactor... lo que me impedía mi débil rodilla lo compensabais vosotros! Siempre me he sentido muy respaldada por vosotros y cuando tenía que empezar con fuerza a pelearme con los residuos para montar o desmontar un experimento, sabía que si necesitaba otro par de manos os podía pedir ayuda y, aunque sabemos que no es la cosa más apetecible del mundo, nunca os escaqueabais. Por todo eso, por todos los momentos pasados fuera de la uni, en calçotades, bingos o terrazas y perquè los tres sois unos trotamundos, voy a dejar aquí escrito que vais a tener disponible un techo, cerveza y buena comida en Barcelona para toda la vida! Nunca lo dudéis! Algún día yo voy a pisar Zacatecas, Alcalá y Azul (o NY, o lo que sea)!

Al grupet de dimecres pastisser: Clara, Enric, Mabel, Luis, Marina, Andrea, Cesc, Laura... Gràcies per regalar-nos, els uns als altres, dies d'aquells que valen la pena, que t'ho passes tant bé, que et sents feliç! Ja sigui als gorgs, fent el pagès a casa el Cesc matant-nos per jugar a waterpolo o amb una ratafia i una pujada de sucre a la super final del concurs de pastissos! Seguiu així, que els maldecaps del laboratori i els articles es fan més petits amb moments com aquests!

Voldria també agrair a l'Alba Eustaquio del Servei d'Anàlisi Químic la seva excel·lent disposició a resoldre'ns dubtes sobre el món del cromatografia. Gràcies a les treballadores del bar de l'ETSE per passar-se una bona estona triturant taronges de bon grat. Gràcies a l'Alba Maench de la planta de compostatge de Búfalvent, per haver-me facilitat tant les inacabables recollides de mostra a la planta. Vull agrair al Dimitros la seva pacient ajuda amb els intents desesperats de donar consistència estadística al alguns dels resultats de la tesi. I també al Víctor! Bon amic del meu germà que ha deixat que m'aprofités del seu bon gust pel disseny de la portada.

Per acabar amb el bloc més "professional" que no menys emocionant... Voldria agrair tota la gent del Departament d'Enginyeria Química de la UAB els cops de mà i el bon ambient del pis de baix. Especialment a la Pili pel seus comentaris de bon dia que alegren

el dia, al Manuel per la seva paciència amb les infinites consultes fetes sobre el masses, el gasos, proveïdors, averies, calibrats... i tots els petits trucs que he après de tu! També a la Lucía Martín, per distreure les llargues estones davant del cromatògraf comentant l'actualitat política, social i barcelonista! Bé, i per aquell any de pràctiques que va servir per poder arribar fins aquí!

Més enllà de tota la gent que ha col·laborat més o menys directament a tirar aquesta tesi endavant vull dedicar també uns agraïments a tota aquella gent més propera a mi i més llunyana a la feina.

En primer lloc, als Biotecnòlegs! Després de més de 10 anys deixaré l'Autònoma, i l'Autònoma sou vosaltres. Gràcies per tots els anys de carrera tan divertits, per les ajudes infinites amb assignatures impossibles i per seguir-nos veient durant aquests anys de doctorats per aquí i per allà. Amb molts hem pogut compartir les penes i alegries de la tesi! Sempre va bé saber que no ets l'única que dubta o que es desespera i al final amb vosaltres sempre acabem traient-ne els punts positius o si més no, rient dels negatius!

De la mateixa manera que amb tu, Juli, doctorats paral·lels que m'han fet sentir molt ben acompanyada. Com m'han acompanyat les diverses persones que han conviscut amb mi durant aquests 5 anys a Torrent de l'Olla. Laia, Júlia, Rippi, Fili, Guillaume. Gràcies per fer-me agradable el dia a dia i preocupar-vos sovint pel meu estat i el de la tesi.

Júlia, Maria, Andrees, Marta! Les nostres escapades, siguin a Lyon o Viladrau, donen energia per fer els experiments més durs!

Al clan dels dijous a l'APE. Júlia, Edu, Víctor, Maria, Joana... És d'agrair que la gent allunyada del món dels residus i la investigació s'interessi sincerament per la teva feina, que faci l'esforç d'entendre què fas i perquè ho fas. I a sobre t'ho facin passar tan bé! Els records i els vincles, segur que no ens els desallotgen!

Gràcies gent del Gaudí! No sé quants cops he hagut d'explicar al Cau de què treballava. Au! Ja us podeu llegir la tesi i ho sabreu! Seriosament, tantes preguntes eren fruit d'un interès que sempre s'agraeix. Especialment la Cokie, la Termes i la Serra. La confiança màxima, la complicitat forjada, el suport incondicional són un regal indispensable, gràcies guapes!

I per acabar, eterns agraïments a la meva família. Marc, la il·lusió que has mostrat sempre pel doctorat de la teva germana ha fet que hi trobés sentit en els moments més durs. Papa, la teva temperància davant de les alegries i els desastres m'ha ajudat sempre a no defallir i a relativitzar els problemes. Mama, fent el doctorat he descobert que una de les coses que més feliç em fa és fer-te sentir orgullosa, i són moltes les vegades que ho sentit en aquests anys. Gràcies a tots tres per fer-me estar bé, sempre.





## Resum

El creixement econòmic mundial viscut durant la segona meitat del segle XX, ha provocat un gran increment en la generació de residus. És per això que les darreres polítiques europees defineixen l'objectiu de tractar un mínim del 50% dels residus municipals mitjançant el reciclatge abans de l'any 2020. En el cas dels residus orgànics biodegradables, aquest reciclatge o valorització s'aconsegueix principalment mitjançant processos biològics com el compostatge i la digestió anaeròbia. L'actual escenari europeu pel que fa a instal·lacions de valorització de residus orgànics i l'aparició d'aquestes noves polítiques, fan pensar en una futura proliferació d'instal·lacions, entre les quals hi haurà una gran quantitat de plantes de compostatge, que permetin assolir l'objectiu fixat.

Davant aquesta futura proliferació d'instal·lacions de compostatge (i de tractament de residus en general) caldrà tenir en compte els impactes ambientals associats al propi procés, entre els quals destaquen les emissions gasoses derivades de la degradació biològica de la matèria orgànica. Entre els compostos gasosos presents en aquestes emissions cal destacar el metà, l'amoníac, l'òxid nítrós i els compostos orgànics volàtils (COV). D'aquests compostos, el metà i l'òxid nítrós són considerats gasos d'efecte hivernacle, mentre que l'amoníac i els COV són els principals causants de les males olors associades a aquestes instal·lacions de tractament.

El Grup de Recerca en Compostatge (GICOM), en el que s'ha desenvolupat aquesta tesi, té una àmplia experiència en l'estudi del compostatge, ja sigui a nivell del propi procés, del seu control o de les seves emissions a escala industrial. Tanmateix, en els darrers anys s'ha iniciat una nova línia de recerca dins el grup per explorar el potencial de la fermentació en estat sòlid (SSF) com una altra via de valorització material de residus, habitualment industrials, amb l'objectiu d'obtenir productes de valor afegit (enzims, biopesticides, biosurfactants, etc.) a partir de residus. Així doncs, en aquesta tesi s'ha volgut aprofitar l'àmplia experiència en compostatge del grup de recerca per tal d'aprofundir en el coneixement de les emissions gasoses derivades dels processos biològics de valorització material de residus sòlids orgànics, determinant els factors d'emissió per COV, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> i caracteritzant, per identificació i quantificació, els COV emesos durant el tractament de diferents residus a escala pilot.

Per assolir aquest objectiu genèric, s'ha posat en marxa un mètode d'identificació i quantificació dels COV mitjançant la cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses i s'han estudiat les emissions de COV d'un procés de compostatge convencional sota diferents estratègies d'aeració del procés. D'aquesta manera es

defineixen dos aspectes metodològics que permetran continuar la recerca d'aquesta tesi, l'estratègia de procés, per una banda, i la metodologia de presa de mostra i anàlisi dels gasos per l'altra. A partir d'aquesta base metodològica es procedeix a analitzar, quantitativament i qualitativa, les emissions derivades del procés de compostatge de residus d'origen urbà com poden ser els fangs d'EDAR, frescos i digerits, o bé la Fracció Orgànica dels Residus Municipals (FORM). En aquest darrer cas, comparant el desenvolupament del procés de compostatge de la FORM separada selectivament i dels Residus Sòlids Urbans no separats selectivament amb les emissions que se'n deriven, així com determinant la contribució de la fusta utilitzada com a agent estructurant a les emissions del procés. Finalment, s'han estudiat també les emissions associades a la valorització material de residus més específics com són la pela de taronja, el residu de pèl i el residu de winterització amb l'objectiu de produir diferents enzims a través de la SSF.

El treball realitzat, a banda de l'interès científic que queda reflectit en les publicacions en revistes d'alt impacte en el camp de l'Enginyeria Ambiental que conformen aquesta Tesi, aporta al Grup de Recerca una millor experiència en el tractament de diferents residus a escala pilot. Es considera també important l'establiment d'una metodologia a aplicar en els processos que es duuguin a terme a la planta pilot del Grup, que permet quantificar les emissions de CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O i NH<sub>3</sub>, determinar qualitativament les emissions de COV i quantificar-ne els més habituals. Aquest darrer punt, permetrà que a partir d'ara es pugui afegir la caracterització de les emissions als processos de valorització material en planta pilot que es facin al Grup de Recerca, aportant una dada important pel que fa a l'impacte ambiental del procés i als necessaris tractaments d'aquestes emissions.

## **Abstract**

World economic growth during the second half of the XX century has caused a great increase in waste generation. This fact has been reflected in European policies which define the objective of recycling, at least, 50% of municipal waste before 2020. In the case of biodegradable organic wastes, this purpose can be achieved mainly through biological treatments such as composting and anaerobic digestion. In order to achieve the proposed target, the current European scenario in terms of organic waste valorisation facilities and the emergence of these new policies, suggest a future proliferation of biological treatment facilities, among which there will be a lot of composting plants.

Given this upcoming proliferation of composting facilities (and waste treatment plants in general), the environmental impacts associated with the composting process must be taken into account, paying special attention to gaseous emissions resulting from biological degradation of organic matter. The main contaminants in these emissions are methane, ammonia, nitrous oxide and volatile organic compounds (VOC). Methane and nitrous oxide are considered greenhouse gases, while ammonia and VOC are the main cause of odours associated with these treatment facilities.

The Composting Research Group (GICOM), where this thesis has been developed, has a wide research experience in composting, either studying the biological process itself, process control or process gaseous emissions at full scale. Besides, in recent years GICOM has started a new research line exploring the potentiality of solid state fermentation (SSF) as another way to valorise organic wastes, commonly from industrial processes, with the aim of obtaining value-added products (enzymes, biopesticides, biosurfactants, etc.). In this thesis the research experience of the group has been used to analyse in depth the gaseous emissions from biological valorisation processes of solid organic wastes, determining emission factors for VOC, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> and characterizing, by identification and quantification, VOC emissions during the treatment of different wastes at pilot scale.

To achieve this overall objective, a methodology to identify and quantify VOC by gas chromatography coupled to mass spectrometry has been set-up. Also, VOC emissions during a conventional composting process under different aeration strategies have been studied. Thus, two methodological issues essential for the development of this thesis have been defined on one hand, the process strategy and on the other hand, the gaseous emission sampling methodology and analysis. From this methodological basis, gaseous

emissions from the composting process of urban wastes, such as WWTP sludge, either raw or digested, and also de Organic Fraction of Municipal Solid Wastes (OFMSW) have been analysed, quantitatively and qualitatively. The OFMSW composting process and its emissions have been compared to non-source selected Municipal Solid Wastes (MSW). Also, the contribution of wood chips (used as bulking agent) to the composting process emissions has been determined. Finally, the emissions associated to the material valorisation of specific wastes such as orange peel, hair wastes and residue of winterization in order to produce various enzymes through SSF, have also been studied.

In addition to the scientific interest of this thesis, which is reflected by the papers published in high impact journals in the field of Environmental Engineering, it increases the research group know-how on the treatment of different wastes at pilot scale. The definition of a methodology for gaseous emissions determination that can be implemented in future experiments performed in the GICOM pilot plant is also relevant. This methodology will allow the quantification of  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_3$ , the qualitative determination of VOC emissions and the quantification of the most commonly found compounds. This last point will permit to include data on the emissions of the material valorisation processes carried out in the research group pilot plant, reporting valuable information on the environmental impact of the process also useful in the design of the required emissions equipment.

# Índex de Continguts

<b>Capítol 1: Introducció</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Gestió actual dels residus a la UE</b> .....	<b>3</b>
<b>1.2 El procés de compostatge</b> .....	<b>10</b>
<b>1.3 Paràmetres del procés de compostatge</b> .....	<b>13</b>
1.3.1 Temperatura.....	13
1.3.2 Humitat .....	14
1.3.3 Porositat i mida de partícula .....	14
1.3.4 Aeració .....	15
1.3.5 pH .....	15
<b>1.4 Una alternativa per a la valorització material de residus orgànics:     obtenció de productes d'aplicació industrial</b> .....	<b>16</b>
<b>1.5 Emissions derivades del processos de valorització material de residus     orgànics</b> .....	<b>17</b>
1.5.1 Metà.....	19
1.5.2 Òxid Nitrós.....	20
1.5.3 Amoníac .....	22
1.5.4 Compostos Orgànics Volàtils .....	23
<b>Capítol 2: Objectius</b> .....	<b>27</b>
<b>Capítol 3: Materials i Mètodes</b> .....	<b>31</b>
<b>3.1 Paràmetres fisicoquímics</b> .....	<b>33</b>
<b>3.2 Paràmetres biològics</b> .....	<b>33</b>
<b>3.3 Planta pilot</b> .....	<b>36</b>
<b>3.4 Mètodes d'anàlisi de les emissions gasoses</b> .....	<b>38</b>
3.4.1 Anàlisi d'amoníac.....	38
3.4.2 Anàlisi de metà .....	38
3.4.3 Anàlisi de Compostos Orgànics Volàtils (COV).....	39
3.4.4 Anàlisi d'Òxid Nitrós .....	39
3.4.5 Calibratge dels mètodes .....	40
3.4.6 Identificació i quantificació dels COV.....	41

<b>3.5</b>	<b>Sistemes de control d'aeració .....</b>	<b>46</b>
3.5.1	Control per feedback d'oxigen .....	46
3.5.2	Control per cicles .....	47
3.5.3	Control per OUR ( <i>Oxygen Uptake Rate</i> ) .....	47
3.5.4	Selecció del sistema de control.....	49
<b>Capítol 4:</b>	<b>Resultats .....</b>	<b>51</b>
4.1	<b>VOC emissions from the composting of the organic fraction of municipal solid waste using standard and advanced aeration strategies .....</b>	<b>53</b>
4.2	<b>A systematic study of the gaseous emissions from biosolids composting: Raw sludge versus anaerobically digested sludge.....</b>	<b>63</b>
4.3	<b>Gaseous emissions in municipal wastes composting: Effect of the bulking agent.....</b>	<b>75</b>
4.4	<b>Gaseous emissions during the solid state fermentation of different wastes for enzyme production at pilot scale. ....</b>	<b>87</b>
<b>Capítol 5:</b>	<b>Discussió general .....</b>	<b>113</b>
5.1	<b>Estudi de les emissions gasoses en processos de valorització material de residus.....</b>	<b>115</b>
5.1.1	Activitat biològica en els processos: relació entre oxigen consumit i la reducció d'IRD .....	115
5.1.2	Evolució del procés i les seves emissions .....	116
5.2	<b>Comparació de les emissions del tractament de diferents residus.....</b>	<b>121</b>
5.2.1	Compostos orgànics volàtils .....	121
5.2.2	Metà.....	123
5.2.3	Òxid Nitrós.....	125
5.2.4	Amoníac.....	126
5.2.5	Caracterització dels COV .....	129
5.3	<b>Consideracions sobre l'expressió de les emissions .....</b>	<b>134</b>
5.3.1	Normalització de les emissions segons la reducció d'IRD (Índex RIE) .....	135
5.3.2	Emissions relatives a la reducció d'OUR .....	137
5.3.3	Consideracions referents a les emissions dels processos d'SSF .....	139

5.4 Consideracions sobre el mètode de preconcentració de la mostra per a l'anàlisi de COV en GCMS .....	141
5.5 Errors associats a l'obtenció dels factors d'emissió.....	145
<b>Capítol 6: Conclusions .....</b>	<b>149</b>
6.1 Emissions de COV del procés de compostatge de FORM emprant diferents estratègies d'aeració .....	151
6.2 Estudi sistemàtic de les emissions gasoses del compostatge de biosòlids: Fangs d'EDAR frescos contra fangs d'EDAR digerits.....	152
6.3 Emissions gasoses del procés de compostatge de residus municipals: Efecte de l'agent estructurant .....	152
6.4 Emissions gasoses durant el procés de fermentació en estat sòlid de diferents residus per a la producció d'enzims a escala pilot.....	153
6.5 Discussió general.....	155
<b>Capítol 7: Bibliografia .....</b>	<b>159</b>





## Índex de Figures

<b>Figura 1.1</b> Percentatges dels diferents residus generats l'any 2012 a Catalunya (ARC,2014) .....	4
<b>Figura 1.2</b> Evolució del PIB de la generació de residus d'emalatge a la UE (EEA, 2012) .	5
<b>Figura 1.3</b> Distribució dels residus separats selectivament (ARC, 2014) .....	6
<b>Figura 1.4</b> Bossa tipus de la societat catalana l'any 2013 (ARC, 2014) .....	6
<b>Figura 1.5</b> Evolució percentual dels diversos destins de la fracció resta a Catalunya (ARC, 2014) .....	7
<b>Figura 1.6</b> Distribució dels destins de la fracció resta l'any 2012 (ARC, 2014) .....	8
<b>Figura 1.7</b> Tendència i projecció del destí dels RSU a la Unió Europea (EEA, 2012a) .....	8
<b>Figura 1.8</b> Cost de la disposició en abocador d'una tona de residus no perillosos en diversos països o zones de la Unió Europea (EEA, 2012b).....	9
<b>Figura 1.9</b> Percentatges, al 2001 i al 2010, del reciclatge de FORM en relació a la generació total d'RSU (EEA, 2012) .....	10
<b>Figura 1.10</b> Esquema del procés de compostatge (basat en Tchobanoglous, 1994) .....	10
<b>Figura 1.11</b> Perfils típics de temperatura i pH d'un procés de compostatge .....	14
<b>Figura 1.12</b> Evolució de les diverses fonts d'emissió de metà a Europa (EDGAR, 2009a)	19
<b>Figura 1.13</b> Evolució de les diverses fonts d'emissió d'òxid nítrós a Europa (EDGAR, 2009b) .....	21
<b>Figura 3.1</b> Esquema del respiròmetre dinàmic utilitzat per a l'anàlisi de mostres en triplicat (Pognani, 2011).....	34
<b>Figura 3.2</b> Esquema de la planta pilot de compostatge on s'han realitzat els experiments.....	37
<b>Figura 3.3</b> Sensor d'amoniac dins el recipient hermètic que permet la mesura de la concentració d'amoniac. ....	38
<b>Figura 3.4</b> Esquema del funcionament de l'injector manual SPME .....	42
<b>Figura 3.5</b> Imatge del col·lector de gas amb la fibra SPME al seu interior .....	42
<b>Figura 3.6</b> Exemple d'un cromatograma d'una mostra analitzada al GCMS .....	43
<b>Figura 3.7</b> Esquema del control per feedback d'oxigen .....	46
<b>Figura 3.8</b> Esquema del sistema d'aeració del control per cicles .....	47
<b>Figura 3.9</b> Esquema del control per OUR.....	48
<b>Figura 5.1</b> Correlació entre el consum d'oxigen total i la reducció d'IRD assolida en els diferents processos estudiats .....	116
<b>Figura 5.2</b> Correlació entre els factors d'emissió d'amoniac i la temperatura màxima assolida en els diferents processos .....	121

<b>Figura 5.3</b> Correlació entre el contingut en nitrogen (%) en la mostra inicial i el factor d'emissió d'òxid nítrós.....	126
<b>Figura 5.4</b> Correlació entre el contingut en nitrogen (%) en la mostra inicial i el factor d'emissió d'amoniac.....	128
<b>Figura 5.5</b> Evolució dels percentatges de cada família de COV per a cada residu tractat. La llegenda de la figura 5.5a és la mateixa per a la resta de figures. <b>a:</b> Fangs Digerits; <b>b:</b> Fangs Frescos; <b>c:</b> SSF-Taronja; <b>d:</b> SSF-RW; <b>e:</b> SSF-Pèl; <b>f:</b> RSU; <b>g:</b> FORMtub; <b>h:</b> FORM .....	132

## Índex de taules

<b>Taula 1.1</b> Valors mínims de qualitat de l'esmena orgànica compost segons el RD 506/2013.....	12
<b>Taula 1.2</b> Classificació del compost segons la seva concentració en metalls pesants (RD 506/2013).....	13
<b>Taula 3.1</b> Factors resposta del p-xilè deuterat pel que fa a cada compost quantificat amb el mètode GCMS-SPME descrit.....	45
<b>Taula 5.1</b> Distribució de les emissions de COV durant les diferents etapes del procés, els valors presentats corresponen al percentatge del total d'emissió en cada període, destacant e negreta el percentatge majoritari per a cada residu.....	117
<b>Taula 5.2</b> Distribució de les emissions de metà durant les diferents etapes del procés, els valors presentats corresponen al percentatge del total d'emissió en cada període, destacant e negreta el percentatge majoritari per a cada residu.....	118
<b>Taula 5.3</b> Distribució de les emissions d'òxid nitrós durant les diferents etapes del procés, els valors presentats corresponen al percentatge del total d'emissió en cada període, destacant e negreta el percentatge majoritari per a cada residu.....	119
<b>Taula 5.4</b> Distribució de les emissions d'amoníac durant les diferents etapes del procés, els valors presentats corresponen al percentatge del total d'emissió en cada període, destacant e negreta el percentatge majoritari per a cada residu.....	120
<b>Taula 5.5</b> Recull dels factors d'emissió de COV calculats en aquesta tesi referits a massa total dins del reactor. Conté valors bibliogràfics per comparar.....	123
<b>Taula 5.6</b> Recull dels factors d'emissió de metà calculats en aquesta tesi referits a massa total dins del reactor. Conté valors bibliogràfics per comparar.....	124
<b>Taula 5.7</b> Recull dels factors d'emissió d'òxid nitrós calculats en aquesta tesi referits a massa total dins del reactor. Conté valors bibliogràfics per comparar.....	125
<b>Taula 5.8</b> Recull dels factors d'emissió d'amoníac calculats en aquesta tesi referits a massa total dins del reactor. Conté valors bibliogràfics per comparar.....	127
<b>Taula 5.9</b> Factors d'emissió dels COV quantificats per a cada experiment (kg de compost emès · Mg <sup>-1</sup> de matèria seca).....	131
<b>Taula 5.10</b> Factors d'emissió obtinguts en els diferents experiments realitzats (kg de compost emès · Mg <sup>-1</sup> de matèria seca).....	135
<b>Taula 5.11</b> Factors d'emissió dels experiments realitzats normalitzats mitjançant la reducció de l'IRD (Índex RIE) ((kg compost emès · Mg <sup>-1</sup> MS) · (g O <sub>2</sub> ·kg MS <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup> ).....	136
<b>Taula 5.12</b> Factors d'emissió dels experiments realitzats, tenint en compte només les emissions fins al 80 % de reducció de la OUR màxima.....	138

<b>Taula 5.13</b> Percentatge que representen els factors d'emissió calculats fins a la reducció del 80 % d'OUR respecte el factor d'emissió total.....	139
<b>Taula 5.14</b> Factors d'emissió dels processo d'SSF incloent només les emissions fins al màxim d'activitat enzimàtica (kg de compost emès · Mg <sup>-1</sup> MS) .....	140
<b>Taula 5.15</b> Percentatge que representen els factors d'emissió calculats fins al màxim d'activitat enzimàtica respecte el factor d'emissió total.....	140
<b>Taula 5.16</b> Comparació del mètode de semi-quantificació de COV emprat en aquesta tesi i del mètode qualitatiu de Gallego et al. (2009) en el cas de les emissions gasoses del compostatge de FORM .....	144

## Llista d'abreviacions

<b>Tema</b>	<b>Abreviatura en català</b>	<b>Significat</b>	<b>Abreviatura en anglès</b>	<b>Significat</b>
Emissions	COV	Compostos Orgànics Volàtils	VOC	Volatile Organic Compounds
	GEH	Gasos d'Efecte Hivernacle	GHG	Greenhouse gases
Cromatografia	CGMS	Cromatògraf de gasos Espectròmetre de masses	GCMS	Gas Chromatography Mass Spectrometry
	SPME	Micro Extracció en Fase Sòlida	SPME	Solid Phase Micro Extraction
	DVB	divinilbenzè	DVB	Divinylbenzene
	PDMS	Polidimetilsiloxà	PDMS	Polydimethylsiloxane
	EI	Estàndard Intern	IS	Internal Standard
	FID	Detector d'Ionització de Flama	FID	Flame Ionization Detector
	ECD	Detector de Captura d'Electrons	ECD	Electron Capture Detector
	DT	Desorbidor Tèrmic	TD	Thermal Desorption
Residus	FORM	Fracció Orgànica dels Residus sòlids Municipals	OFMSW	Organic Fraction of Municipal Solid Wastes
	RSU	Residus Sòlids Urbans	MSW	Municipal Solid Wastes
	FF	Fangs Frescos	RS	Raw Sludge
	FD	Fangs Digerits	ADS	Anaerobically Digested Sludge
	RW	Residu de winterització	OP	Orange Peel
			WR	Winterization Residue
	PE	Polietilè	PE	Polyethylene
	FO	Fracció Orgànica	OF	Organic Fraction
Paràmetres de procés	IRD	Índex Respiromètric Dinàmic	DRI	Dynamic Respirimetrical Index
	IER	Índex d'Eficiència Respiromètrica	RIE	Respiration Index Efficiency
	OUR	Oxigen Uptake Rate	OUR	Oxigen Uptake Rate
	MOD	Matèria Orgànica Dissolta	DOM	Dissolved Organic Matter
	MS	Matèria Seca	DM	Dry Matter
	MO	Matèria Orgànica	OM	Organic Matter
	FAS	Espai d'aire lliure	AFP	Air Filled Porosity
		FAS	Free Air Space	

Processos	SSF	Fermentació en Estat Sòlid	SSF	Solid Stat Fermentation
		Fermentació Submergida	SmF	Submerged Fermentation
	TMB	Tractament Mecànic Biològic	MBT	Mechanical Biological Treatment
Organismes oficials	ARC	Agència Catalana de Residus		
			EEA	Environmental European Agency
			EPA	Environmental Protection Agency
Altres			TC	Total Cellulase activity
			CMCase	Carboxymethylcellulase
			DNS	3,5-dinitrosalicylic acid
			UA	Activity Unit
			TWA	<i>Time Weighted Average</i>
			TMECC	<i>Test methods for the Examination of Composting and Compost</i>
			SCP	Sustainable Consumption and Production
		PLC	PLC	Programmable Logic Controller
	EDAR	Estació Depuradora d'Aigües Residuals	WWTP	WasteWater Treatment Plant







# Capítol 1: Introducció

A continuació es descriu la problemàtica del tractament de residus i les emissions que se'n deriven dins del continent europeu i més concretament a Catalunya. Després d'una breu descripció del procés de compostatge i dels processos de valorització material de residus orgànics per a l'obtenció de productes d'aplicació industrial, s'expliquen les emissions a l'atmosfera d'aquests processos i es detallen les conseqüències, la procedència i la bibliografia referents als contaminants estudiats en aquesta tesi.



## 1.1 Gestió actual dels residus a la UE

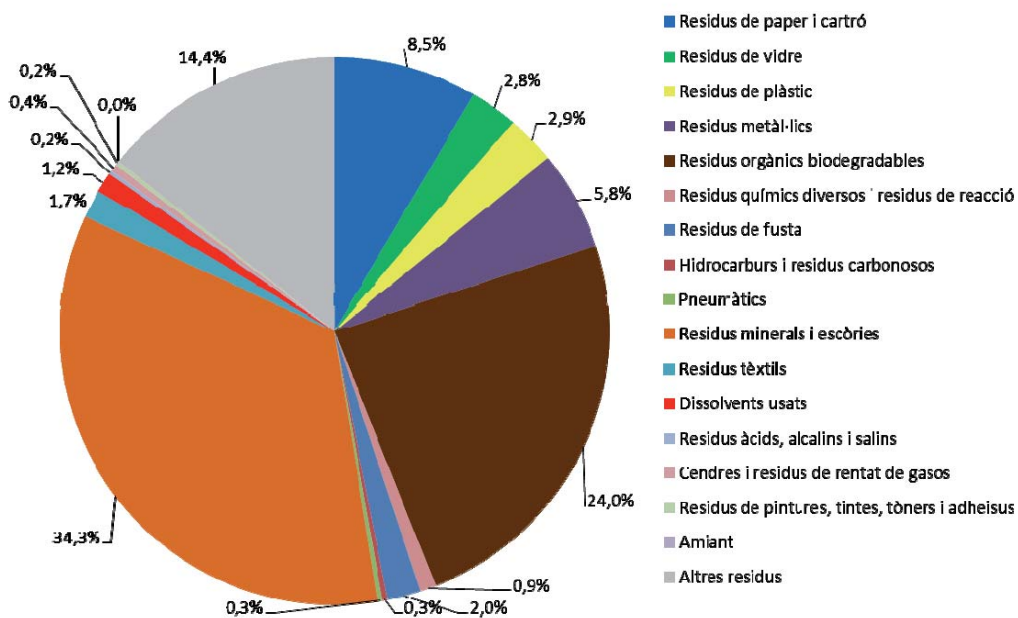
El creixement econòmic mundial viscut durant la segona meitat del segle XX, que implicà l'augment de la producció i l'aparició de la societat de consum, ha provocat un gran increment en la generació de residus. Principalment els Estats Units i gran part del continent europeu van protagonitzar l'inici d'aquesta tendència. En les darreres dècades, potències mundials de l'Àsia i d'Amèrica del Sud han experimentat, també, un enorme creixement econòmic lligat de nou a un enorme creixement en la generació de residus (EEA, 1995).

S'estima que a Europa es produeixen anualment més de 300 milions de tones de residus municipals i més de 850 milions de tones de residus industrials. Des de 1985 la taxa mitjana anual d'augment de generació de residus s'ha estimat al voltant del 3 %. Aquesta gran quantitat de residus generats per la societat, cal gestionar-la de forma correcta per tal de minimitzar el seu perjudici pel medi ambient. La gestió descontrolada d'aquests residus ha causat, entre d'altres, nombrosos casos de contaminació de sòls i aigües subterrànies, així com amenaces a la salut de la població que hi està exposada (EEA, 2003).

És per això que la gestió sostenible dels recursos, la minimització de residus i la seva valorització han estat els objectius comuns dels plans, directives i regulacions de la Unió Europea en els darrers anys. El principal objectiu d'aquestes polítiques és reduir els impactes ambientals generats pels residus durant el seu cicle de vida, des de la producció fins a la seva valorització o disposició final. Concretament, la Directiva 1999/31/EC limita l'abocador com a destí final dels residus biodegradables, establint l'obligació de tractar-los prèviament mitjançant processos com són l'estabilització aeròbia o anaeròbia. L'objectiu final d'aquesta Directiva és reduir la quantitat de matèria orgànica destinada a dipòsit controlat, derivant-la cap a processos de valorització com el compostatge o la digestió anaeròbia. Posteriorment, la Directiva 2008/98/EC va establir el marc legislatiu per a la gestió de residus a la Unió Europea, així com l'obligació de tractar els residus de manera que no tinguin cap impacte negatiu sobre el medi. Estableix també una jerarquitització de les diferents opcions de gestió dels residus, de més a menys prioritària: prevenció de la generació de residus, reutilització, reciclatge, altres aprofitaments (principalment, valorització energètica) i, com a última opció, la disposició final. Així doncs, Europa aposta per l'ús eficient dels recursos i entén la gestió dels residus com un dels pilars de la societat actual (Comissió Europea 1999a i 2008).

A Catalunya, actualment, s'implementa la Directiva 2008/98/EC a través del pla PRECAT20 que parteix dels balanços dels anteriors programes de gestió de residus i de la diagnosi de la situació actual per a l'establiment de nous objectius i actuacions relatives al període 2013-2020 (ARC, 2014). Aquest model de gestió, es configura conceptualment en el marc de l'economia circular: partint de la prevenció de residus com a principi prevalent, es busca maximitzar la valorització material dels residus per convertir-los en recursos assimilables per a les estructures productives. La valorització energètica (ja sigui per incineració o mitjançant altres opcions com la piròlisi o la gasificació encara no prou explotades a nivell industrial) només es contempla en aquells casos en que el reciclatge material no és viable des d'un punt de vista tècnic o d'eficiència econòmica, però es considera prevalent davant la destinació a dipòsit controlat. Aquest pla pretén reduir les necessitats de tractaments finalistes, entesos com a destinació dels fluxos residuals del propi model de gestió, i així minimitzar l'impacte de les operacions d'eliminació, tal com marca la darrera directiva europea (Comissió Europea, 2008). Un dels objectius específics del PRECAT20 és que abans del 2020:

“La quantitat de residus domèstics i comercials destinats a preparació per a la reutilització i reciclatge per a les fraccions de paper, metalls, vidre, plàstic, biorresidus i altres fraccions reciclables hauran d'assolir, en conjunt, com a mínim el 50 % en pes.”

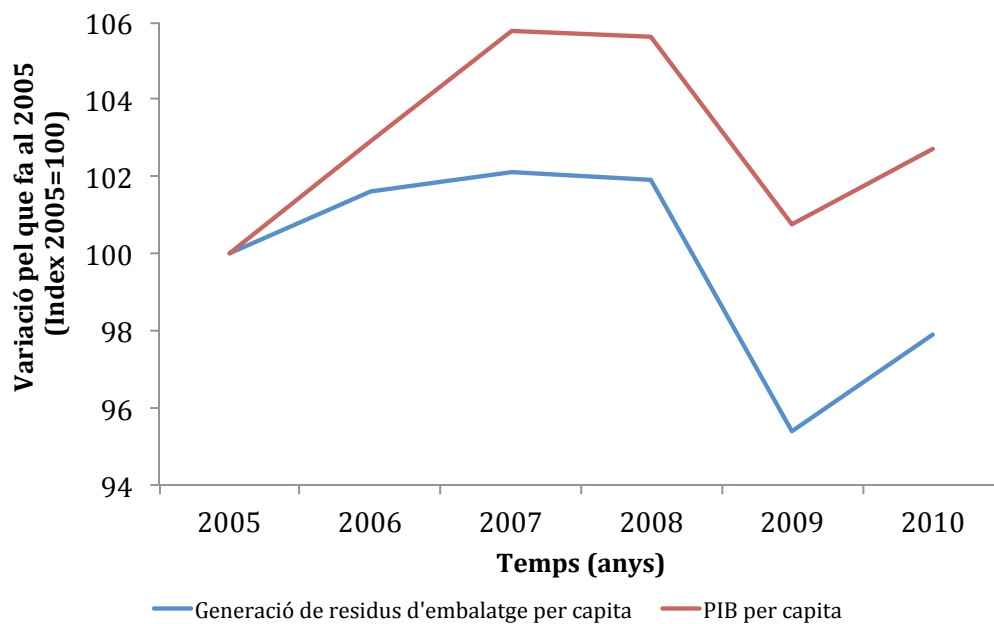


**Figura 1.1** Percentatges dels diferents residus generats l'any 2012 a Catalunya (ARC, 2014).

Durant el 2012 es van generar en total a Catalunya 10,4 milions de tones de residus, un 53.9 % de les quals van ser valoritzades. A la Figura 1.1 es poden observar els

percentatges de les diferents tipologies de residus generades. En majors quantitats es poden destacar, el 34.4 % dels residus minerals i escòries, el 24 % de residus orgànics biodegradables, 8.5 % de residus de paper i cartró, 5.8 % de residus metàl·lics i el 2.9 % de residus de plàstic (ARC, 2014).

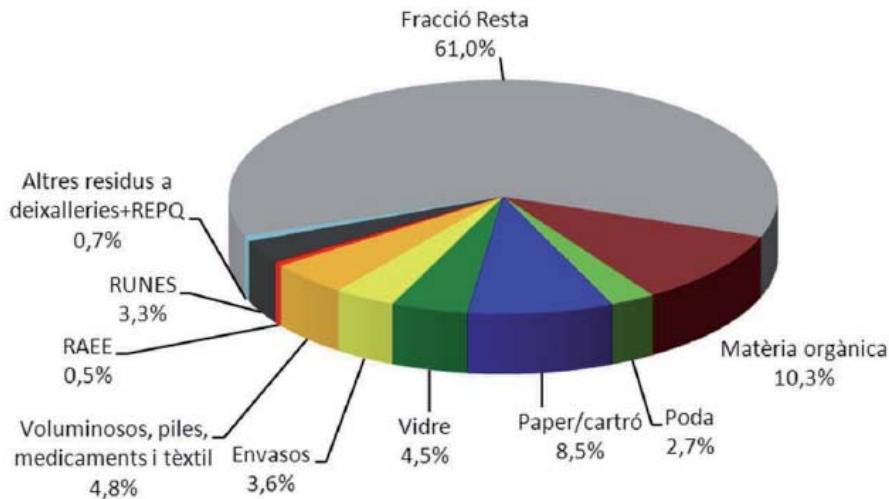
De manera general, en el període 2007-2012 es va produir una caiguda mitjana del 50 % en la generació de residus, que va des del 76 % en el cas dels residus de la construcció fins al 33 % pels industrials i el 13 % pels municipals (ARC, 2014). Aquestes reduccions constaten l'assoliment dels objectius de prevenció establerts en els respectius programes de gestió. Però aquesta disminució és conseqüència, principalment, del context socioeconòmic viscut en els darrers anys, amb l'esclat de la bombolla immobiliària i la davallada de poder adquisitiu de molts ciutadans. En la Figura 1.2 s'observa l'evolució mitjana del PIB i de la generació de residus d'embalatge en els 27 països de la Unió Europea, evidenciant la clara relació entre la conjuntura socioeconòmica i la generació de residus.



**Figura 1.2** Evolució del PIB i de la generació de residus d'embalatge a la UE (EEA, 2012).

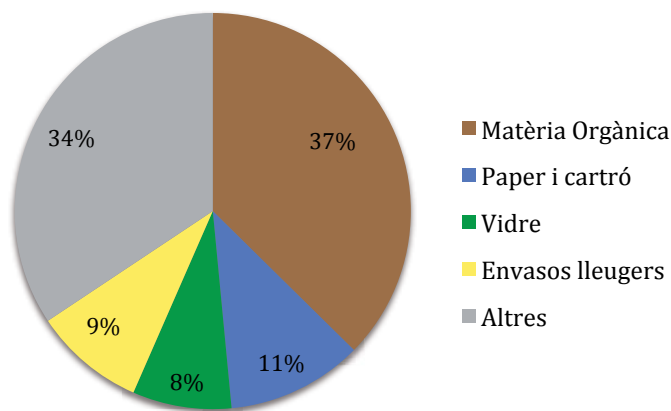
Pel que fa a la separació en origen i valorització, es constata certa disparitat en el seu grau de consecució durant aquest període, tot i que, en general, la tendència ha estat positiva. Cal tenir en compte que la valorització dels residus és més senzilla, barata i efectiva si les diferents fraccions s'han separat selectivament en origen. Per això, un dels

objectius de les polítiques de gestió de residus a Catalunya dels darrers anys, motivat per les directives establertes a nivell europeu, ha sigut la implantació d'un model de recollida selectiva dels diferents residus municipals. El percentatge de residus separats en origen s'ha gairebé doblat en 10 anys, passant del 20 % l'any 2002 al 39 % l'any 2012. En la Figura 1.3 s'observa la distribució dels residus separats selectivament d'origen municipal i el percentatge que representa la fracció resta, els residus no separats selectivament en origen, del total de residus generats (ARC, 2014).



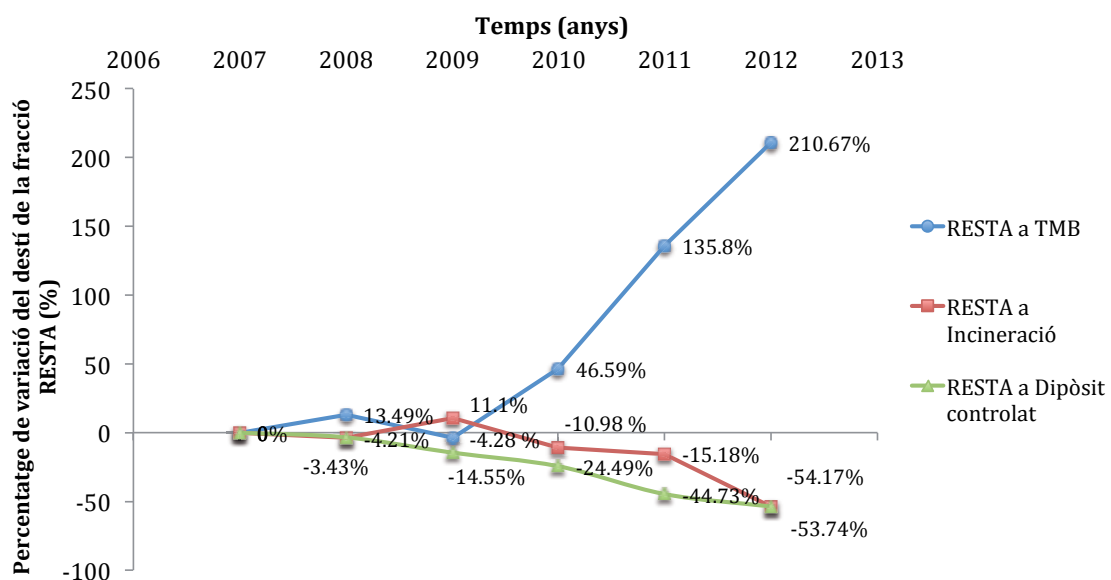
**Figura 1.3** Distribució dels residus separats selectivament (ARC, 2014).

Durant el mateix any, la composició de la bossa tipus de residus en la societat catalana és la que es mostra a la Figura 1.4, on la fracció orgànica de residu municipal (FORM) representa un 37 %.



**Figura 1.4** Bossa tipus de la societat catalana l'any 2013 (ARC, 2014).

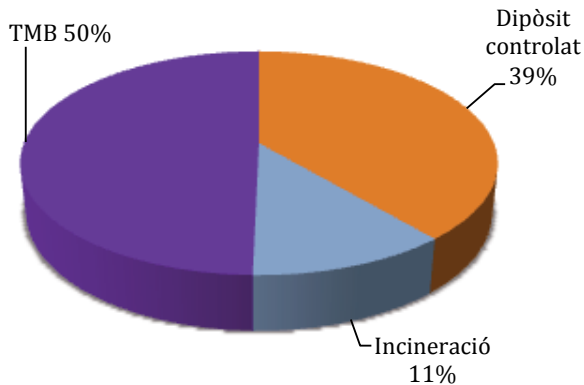
Per tant, hi ha una part important de fracció orgànica no separada selectivament que dificulta la recuperació de materials reciclables presents a la resta alhora que en minva la qualitat, a causa de l'elevada humitat de la fracció orgànica. D'altra banda, separant la FORM en origen, es pot obtenir un compost d'alta qualitat de manera que, mitjançant el compostatge, es converteix un residu en un producte valuós per a l'activitat agrícola del país. Així doncs, en no separar selectivament, no només es malmet la recuperació de materials reciclables, sinó que es perd matèria orgànica que podria ser valoritzada. A Catalunya, partir de l'any 2009, el tractament de la fracció resta en plantes de tractament mecànic-biològic (TMB) s'incrementa de forma molt important. Històricament, la fracció resta ha estat destinada a dipòsits controlats o a incineradores, però des de fa uns anys, i en aplicació dels requeriments legals, la fracció resta ha de ser destinada a un tractament previ a la seva disposició, amb l'objectiu de maximitzar l'aprofitament de recursos que aquesta fracció resta encara pugui contenir, així com per reduir l'impacte dels rebuigs resultants d'aquest tractament quan siguin dipositats o incinerats. En les plantes de tractament mecànic biològic se separa la fracció resta en fraccions reciclables, com els plàstics i la matèria orgànica que es destina a bioestabilització aeròbia, permetent així la valorització de part d'aquesta matèria orgànica. Aquest augment sobtat a partir de l'any 2009 es pot observar a la Figura 1.5 (ARC, 2014), on es presenta l'evolució en percentatge de la quantitat de fracció resta sotmesa a TMB, incineració i dipòsit controlat respecte la seva distribució l'any 2007.



**Figura 1.5** Evolució percentual dels diversos destins de la fracció resta a Catalunya (ARC, 2014).



Així doncs, el tractament de la fracció resta es distribuïa l'any 2012 tal com s'observa a la Figura 1.6. Segons el PRECAT20 un 22.2 % del total de matèria orgànica generada es tracta biològicament, sumant el 10.3 % de la matèria orgànica recollida selectivament i la part de matèria orgànica present al 50 % de la RESTA destinada a tractament mecànic biològic (Figura 1.6). Aquest 22.2 % al 2012, encara queda lluny del 60 % que s'ha marcat com a objectiu pel 2020. Així doncs, malgrat l'augment generat en

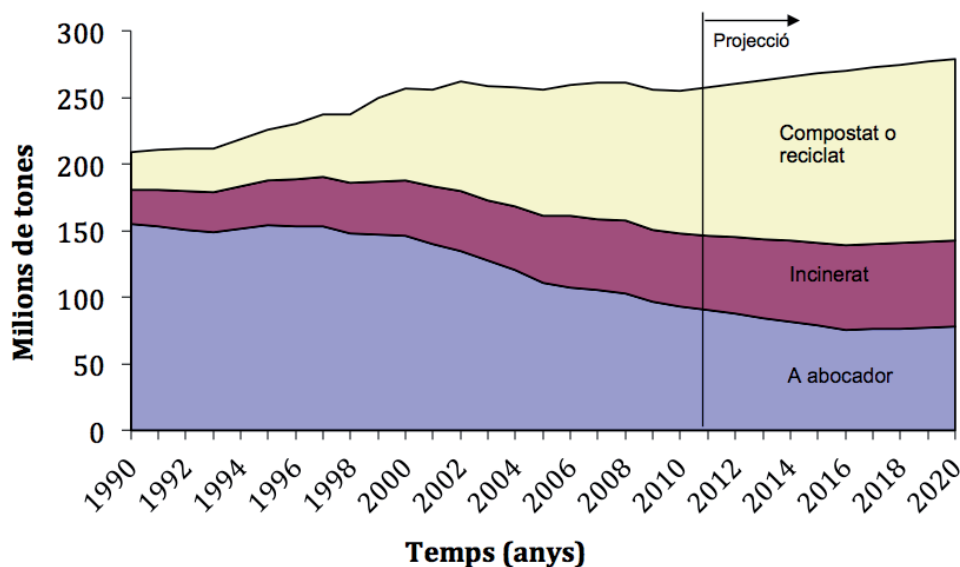


**Figura 1.6** Distribució dels destins de la fracció resta l'any 2012 (ARC, 2012).

pocs anys (la fracció resta destinada a TMB l'any 2011 era només el 35.7 %) caldrà seguir-hi treballant (ARC, 2014).

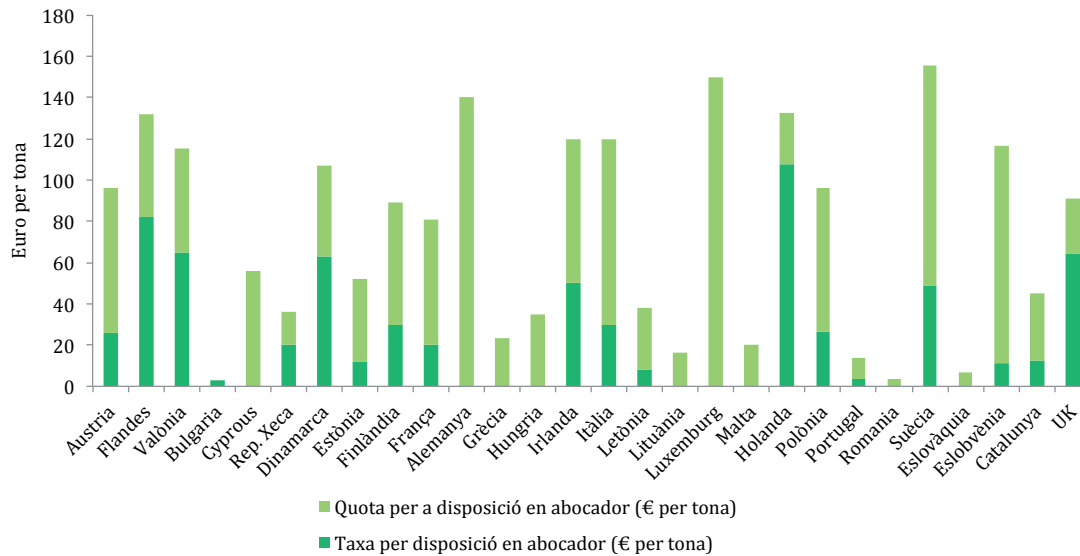
Com a conseqüència directa de les polítiques comentades anteriorment, en els darrers anys han proliferat les plantes de tractament biològic de residus a la majoria de països industrialitzats.

En la Figura 1.7 s'observa l'augment del reciclatge i el compostatge com a tractament per als residus generats a nivell europeu. Però segons la Unió Europea, la disposició actual i la capacitat de processament dels residus generats probablement no és suficient per fer front al creixement esperat, projectat a la Figura 1.7. Sovint, les instal·lacions existents no són suficients per garantir aquesta projecció ni per complir la jerarquització ja esmentada sobre el tractament de residus.



**Figura 1.7** Tendència i projecció del destí dels RSU a la Unió Europea. (EEA, 2012a).

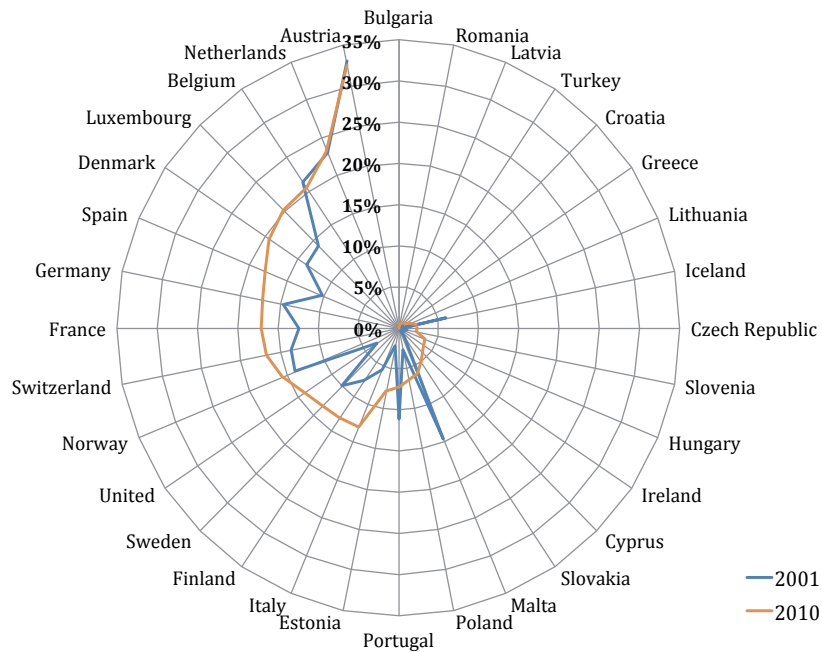
Tot i la tendència positiva dels països europeus, en el cas de Catalunya, el tractament de residus per disposició final en abocador és força econòmic comparat amb altres països de la Unió Europea, tal com es pot veure a Figura 1.8. Així doncs, si es vol aconseguir la projecció observada en la Figura 1.7, caldria augmentar el cost o la taxa de la de la disposició en abocador per tal d'afavorir el compostatge i el reciclatge dels residus generats.



**Figura 1.8** Cost de la disposició en abocador d'una tona de residus no perillosos en diversos països o zones de la Unió Europea (EEA, 2012b).

En la Figura 1.9 es plasma el percentatge de residus sòlids municipals biodegradables reciclats en relació a la generació total d'RSU, tant al 2001 com al 2010. L'augment del percentatge reciclat al 2010 respecte el 2001 és molt important en la majoria dels països europeus més desenvolupats, ja que els tractaments de reciclatge de matèria orgànica, ja sigui compostatge o digestió anaeròbia, requereixen una inversió econòmica molt important.

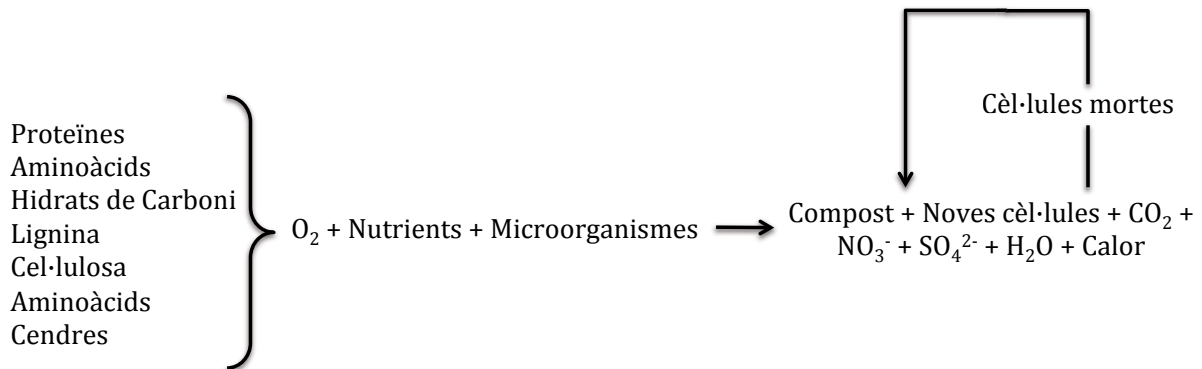
Tot i així, per tal de complir l'objectiu de la Directiva 2008/98/EC on es marca un mínim del 50 % dels residus municipals tractats mitjançant el reciclatge, és evident que serà necessària l'aparició d'una gran quantitat d'instal·lacions que permetin assolir aquest objectiu, entre les quals hi haurà una gran quantitat de plantes de compostatge de nova instal·lació a molts dels països de la Unió Europea.



**Figura 1.9** Percentatges, al 2001 i al 2010, del reciclatge de FORM en relació a la generació total d’RSU (EEA, 2012).

## 1.2 El procés de compostatge

Haug (1993) descriu el compostatge com un procés de descomposició i estabilització biològica de substrats orgànics, sota condicions que permeten el desenvolupament de temperatures termòfiles degudes a la calor produïda biològicament, del qual se n’obté un producte final, el compost, suficientment estable, lliure de patògens i llavors, que permet el seu emmagatzematge i que pot ser aplicat, de forma beneficiosa al sòl. L’esquema que resumeix el procés de compostatge, basat en Tchobanoglous (1994) es pot veure a la Figura 1.10.



**Figura 1.10** Esquema del procés de compostatge (basat en Tchobanoglous, 1994).

El procés de compostatge de residus orgànics (Soliva, 2001; Adani et al., 2004) té com a principal objectiu:

- Produir compost d'alta qualitat que mantingui i millori la qualitat del sòl, la producció de collites d'alta qualitat i la conservació del medi ambient.

Ara bé, en determinades ocasions, els objectius dels processos d'estabilització aeròbia poden ser:

- Produir compost de baixa qualitat per a la seva aplicació en sòls degradats i en estat de restauració.
- Reduir la biodegradabilitat, la humitat, el pes, el volum, la generació d'olors i les emissions de gasos d'efecte hivernacle dels materials abans d'abocar-los a un dipòsit controlat.
- Augmentar el potencial calorífic del material disminuint-ne la humitat.

Habitualment, el procés de compostatge a escala industrial està dividit en 4 àrees:

- Àrea de pretractament
- Àrea de descomposició
- Àrea de maduració
- Àrea de postractament o refinat

Cal tenir en compte, però, que en el cas de la FORM i a causa de l'heterogeneïtat del material d'entrada i l'elevada quantitat d'impropis no biodegradables, fins a un 14.8 % (ARC, 2013), cal realitzar un pretractament per tal de separar aquests impropis de la fracció orgànica. En aquesta etapa s'utilitza habitualment un garbell rotatiu (normalment de 80 mm). En alguns casos s'implementen tècniques més sofisticades com la separació magnètica del ferro, separació de l'alumini i el vidre o els plàstics mitjançant separadors òptics, etc.

Un cop separats els impropis de la fracció orgànica, aquesta es mescla amb l'estructurant que pot ser fracció vegetal, palets, fusta triturada, etc. D'aquesta manera s'ajusta la humitat i la porositat a valors adequats per al procés de compostatge. És per això que l'etapa de pretractament és clau en el desenvolupament del procés, ja que el seu bon funcionament depèn en gran mesura de la correcta preparació d'aquesta matriu inicial.

Un cop preparada la matriu inicial comença el procés de compostatge pròpiament dit. Ja, a l'àrea de descomposició, s'inicia la fase biològica de descomposició. En aquesta etapa es degraden els compostos orgànics complexos a molècules orgàniques i inorgàniques

simples, gràcies a l'acció dels microorganismes. Durant aquesta etapa es produeix un alt consum d'oxigen i com a conseqüència de l'activitat metabòlica dels microorganismes, la temperatura de la matriu supera els 45°C, entrant així a la fase termòfila del procés. És en aquest punt quan es produeix la transició mesòfila-termòfila de la població microbiana que permetrà continuar amb la degradació de la matriu a altes temperatures. Gràcies a aquestes temperatures es produeix la higienització de la mescla, és a dir, l'eliminació d'agents patògens i de llavors. Per tal d'assolir aquesta higienització, indispensable en qualsevol procés de compostatge, es considera que el material ha d'estar exposat a temperatures superiors a 55 °C durant un mínim de 4 hores (Hoitink i Keener, 1993; Environmental Protection Agency, 1999). Una vegada els microorganismes han consumit les fonts de carboni més biodisponibles, l'activitat biològica disminueix, provocant una disminució de la temperatura. En aquest moment, els microorganismes termòfils tornen a ser progressivament substituïts pels mesòfils, entrant així a l'etapa de maduració on es degraden els compostos més difícilment biodegradables. La importància d'aquesta etapa rau en el fet que el nitrogen provinent de la biomassa morta s'incorpora a les molècules d'alt pes molecular, anomenades substàncies húmiques, que són més resistents a la degradació biològica. D'aquesta manera es forma una reserva de nitrogen al compost final (Haug, 1993; Tchobanoglous, 1994). Al final de l'etapa de maduració es considera que el material ja està estabilitzat.

Finalment es realitza l'etapa de refinat, l'objectiu de la qual és el d'obtenir un compost lliure d'impropis separant els que puguin quedar a la mescla i separant també la fracció vegetal o l'estructurant que no hagi estat degradat. Aquesta etapa consisteix en fer passar el compost a través d'uns garbells rotatius (en aquest cas, 10 mm). En alguns casos també s'utilitzen taules densimètriques i separadors balístics. A la Taula 1.1 es poden veure els requeriments mínims de qualitat del compost segons el RD 506/2013 sobre productes fertilitzants (Ministerio de Presidencia, 2013).

**Taula 1.1** Valors mínims de qualitat de l'esmena orgànica compost segons el RD 506/2013.

<b>Paràmetre</b>	<b>Valor</b>
Matèria orgànica total (% m.s.)	> 35
Humitat (%)	30-40
C/N	< 20
N orgànic respecte N total (%)	> 85
<b>Granulometria</b>	
Mida de partícula	< 25 mm (% p/p) 90
<b>Microorganismes</b>	
<i>Salmonella</i>	No apareix en 25 g de producte
<i>Escherichia coli</i>	< 1000 n <sup>o</sup> més probable per gram de producte

A la Taula 1.2 es mostren les concentracions màximes permeses de metalls pesants segons la classe de compost (Ministerio de Presidencia, 2013).

**Taula 1.2** Classificació del compost segons la seva concentració en metalls pesants (RD 506/2013).

Metalls pesants (mg/kg m.s.)	Classe		
	Classe A	B	C
Cadmi	0.7	2	3
Coure	70	300	400
Níquel	25	90	100
Plom	45	150	200
Zinc	200	500	1000
Mercuri	0.4	1.5	2.5
Crom	70	250	300
Crom (IV)	0	0	0

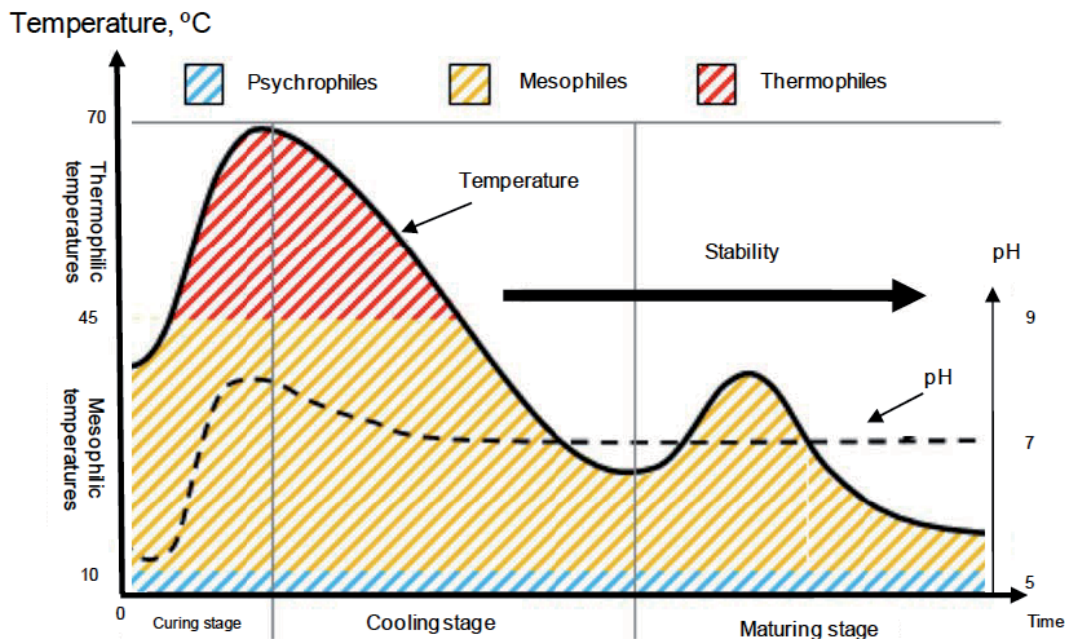
### 1.3 Paràmetres del procés de compostatge

Com ja s'ha explicat, els responsables de la transformació del residu orgànic en compost són els microorganismes. Així que, tots els factors que puguin limitar el seu desenvolupament, limitaran també el procés de compostatge. Per tal de dur a terme aquesta transformació en les condicions desitjades cal mantenir certs paràmetres dins del rang adequat per tal que els microorganismes es desenvolupin. Aquests paràmetres són la temperatura, la humitat, la porositat, l'aeració i el pH.

#### 1.3.1 Temperatura

La temperatura del procés de compostatge és conseqüència de l'augment d'activitat biològica durant el propi procés. Les molècules orgàniques contenen energia als seus enllaços químics que s'allibera en degradar la molècula per donar pas a molècules més senzilles. A la Figura 1.11 es mostra el perfil típic de temperatura d'un procés de compostatge i es detallen els tipus de microorganismes propis de cada etapa, que venen determinats per la temperatura que va adquirint la matriu. Com ja s'ha comentat, el fet d'assolir temperatures tan elevades permet la ràpida descomposició del residu i la higienització del material, alliberant-lo de patògens i llavors. Tot i això, el perllongament d'elevades temperatures pot donar lloc a una inhibició de l'activitat biològica, de manera que s'ha d'arribar a una certa temperatura durant prou temps per higienitzar el material, sense arribar a la inhibició del procés (Richard, 1992; Rynk et al., 1992). El fort increment de temperatura típic de la primera etapa del procés indica la presència de materials molt

biodegradables i unes condicions de procés adequades. La temperatura que s'assoleix en cada etapa del procés, depèn de l'energia despresa i de la capacitat de retenir la calor de la pròpia matriu.



**Figura 1.11.** Perfils típics de temperatura i pH d'un procés de compostatge .

### 1.3.2 Humitat

Els microorganismes necessiten humitat per tal d'absorbir nutrients, metabolitzar-los i reproduir-se, ja que només poden assimilar molècules orgàniques si estan dissoltes en aigua. Per això, sota condicions de baixa humitat, el procés de compostatge s'atura. De fet, per sota del 20 % d'humitat són molt pocs els bacteris actius (Haug, 1993). En canvi, si la humitat és massa elevada es pot reduir, i arribar a aturar, la transferència d'oxigen als microorganismes, aturant també el procés.

Durant el procés de compostatge, els propis microorganismes alliberen aigua com a conseqüència del seu metabolisme, però al mateix temps, l'aigua s'elimina per evaporació (Gray et al., 1971a). A nivell global, la matriu perd aigua com a conseqüència del procés de compostatge. Així doncs, la humitat ha de garantir el desenvolupament correcte de l'activitat biològica, tot i que al final del procés aquesta humitat hauria d'haver disminuït per tal de facilitar la gestió del compost. És per això, que el rang d'humitat inicial recomanat per al correcte desenvolupament del procés de compostatge és troba entre el 40 i el 60 %.

### 1.3.3 Porositat i mida de partícula

La porositat d'un material sòlid és la fracció de volum buit respecte el volum total que el material ocupa. El FAS (*Free Air Space*) o AFP (*Air Filled Porosity*) és la fracció de volum que pot ocupar l'aire respecte al volum total. No tot el volum buit de sòlid queda lliure per l'aire, una part l'ocupa l'aigua present al material (humitat). La mida de partícula i el FAS són paràmetres estretament relacionats. La mida de partícula afecta considerablement al procés de compostatge ja que les partícules petites tenen una relació àrea:volum força gran de manera que gran part de la partícula és exposada directament a la descomposició que realitzen els microorganismes en el procés de compostatge (Gray et al. 1971b). Al mateix temps la partícula ha de ser prou gran, per evitar la compactació a mesura que avança el procés. La mida òptima de partícula és la que ofereix suficient superfície per a una degradació biològica ràpida i alhora permet suficient espai buit per tal que circuli l'aire necessari per a la degradació biològica (EPA, 1994). El valor de òptim de FAS es troba entre el 30 i el 60 % (Annan i White, 1999).

### 1.3.4 Aeració

Tal com explica Haug (1993), l'aeració serveix per subministrar l'oxigen necessari als microorganismes aerobis que realitzen el procés de compostatge. També destaca la funció de l'aeració per regular un lleu excés d'humitat i per mantenir una temperatura adequada. Per això, la concentració d'oxigen recomanada durant el procés de compostatge és superior al 10 %, tot i això una concentració d'oxigen per sobre el 5 % pot ser suficient per l'activitat biològica desitjada, però no ha de ser mai inferior. Una concentració d'oxigen molt elevada, indicaria una aeració excessiva, provocant el refredament del material abans d'hora o l'assecamment innecessari de la matriu (Rynk et al., 1992). Cal tenir en compte, també, que el 60 % de les despeses d'operació d'una planta de compostatge industrial on l'aeració del material és forçada, es deuen a l'energia necessària per dur a terme aquesta aeració. Així doncs, caldrà minimitzar-la per tal de fer econòmicament sostenible el procés de compostatge a nivell industrial.

És important destacar que el consum d'oxigen, mesurat gràcies a tècniques respiromètriques, s'empra com a indicador de l'activitat biològica dels microorganismes propis del procés. La primera etapa del procés es caracteritza per un alt consum d'oxigen, que va disminuint progressivament com a conseqüència del descens d'activitat biològica.

### 1.3.5 pH

En general, el rang adequat de pH per al desenvolupament d'un procés biològic seria



entre 6 i 7.5 per a bacteris i entre 5.5 i 8 per a fongs (Boyd, 1984). Com s'ha explicat anteriorment parlant de la temperatura, el perfil de pH és força característic del procés de compostatge, i es mostra a la Figura 1.11. Un pH extrem no és un impediment pel procés ja que amb l'avanç d'aquest es formen  $\text{CO}_2$  i d'amoníac, que tendeixen a tamponar el medi. Si que es veu afectada, però, la cinètica del procés, dificultant així l'arrencada i disminuint la velocitat de degradació (Soliva, 2001). Al principi del procés de compostatge, es formen àcids orgànics i la matriu s'acidifica. És aquí on la tolerància dels fongs juga un paper important en la descomposició. La degradació de les proteïnes facilita l'alliberament de nitrogen amoniacal que farà augmentar el pH. El paper dels bacteris esdevé clau quan el pH augmenta. Probablement, si el pH no augmenta, el producte final no serà prou madur. Una reducció del pH en algun moment del procés indicaria que s'han donat condicions anaeròbies, ja que els microorganismes en absència d'oxigen produeixen àcids de cadena curta, acidificant el medi.

#### **1.4 Una alternativa per a la valorització material de residus orgànics: obtenció de productes d'aplicació industrial**

En els darrers anys s'ha presentat la fermentació en estat sòlid (en anglès, *Solid State Fermentation*, SSF) com una altra via de valorització material de residus, habitualment industrials (Nigam i Singh, 1996; Dhillon et al., 2011, Abraham et al., 2013), amb l'objectiu d'obtenir productes de valor afegit (enzims, biopesticides, biosurfactants,...) a partir de residus. La fermentació en estat sòlid es defineix com la fermentació en absència d'aigua lliure, tot i que el substrat ha de tenir un contingut en humitat prou alt per tal de permetre el creixement i el metabolisme dels microorganismes (Pandey, 1992). Així, el compostatge no deixa de ser un procés d'SSF en el que el producte final és el compost, referint-nos com a processos d'SSF aquells en els que el producte a obtenir tindrà un valor econòmic al mercat més alt que el del propi compost.

En aquest tipus de processos els residus a valoritzar es consideren els substrats de la fermentació i són aquests substrats els que actuen com a font de nutrients pels microorganismes responsables d'aquesta fermentació. El fet que els substrats siguin residus d'un procés anterior, millora considerablement l'economia del procés de fermentació, fet que porta a considerar la SSF com un procés biotecnològic de baix cost, essent una alternativa a les fermentacions submergides o a les síntesis químiques (Pandey et al., 1999). Sovint s'utilitzen residus del sector de l'agricultura o de la indústria alimentària, ja que són rics en carboni i nitrogen, que són elements essencials per al creixement biològic.

A la bibliografia es poden trobar referències sobre la producció de diversos productes d'alt valor afegit com lipases (Colla et al., 2010; Santis-Navarro et al., 2011), cel·lulases (Dhillon et al., 2011; Bansal et al., 2012), proteases (Mukherjee et al., 2008; Abraham et al., 2014), enzims hidrolítics i oxidatius (Csizár et al., 2007; Liu et al., 2013) i enzims ligninolítics (Akpınar i Urek, 2012).

## **1.5 Emissions derivades del processos de valorització material de residus orgànics**

Des dels anys 70, els països europeus han aconseguit avenços importants en la reducció d'emissions a l'atmosfera i l'aigua dels processos de producció mitjançant la imposició de normes estrictes sobre emissions de contaminants convencionals. El tractament d'aquestes emissions genera, en la majoria dels casos, un residu (sòlid o líquid) que caldrà tractar posteriorment. Aquest és un dels motius pels quals la primera opció dins la jerarquia de residus marcada per la Unió Europea és la seva reducció. Reduir els residus no només minimitza l'impacte ambiental, ja sigui del tractament biològic del residu o de la seva disposició en abocador o incineració, sinó que afavoreix l'ús eficient de les matèries primeres. Tot i la insistència en la prevenció de la generació de residus, aquesta producció segueix augmentant. A més, l'abocador i la incineració segueixen sent els destins més usats per aquests residus. Així doncs, malgrat el contrastat benefici ambiental de valoritzar els residus mitjançant processos biològics, cal tenir en compte que els residus també són considerats com un problema de contaminació de "segona generació".

En qualsevol cas, tal com s'ha detallat en el primer apartat d'aquesta introducció, la proliferació de plantes de tractament biològic dels residus, i per tant de plantes de compostatge, és i serà una realitat. Per tal d'assolir els nivells de valorització de residus orgànics marcats a nivell europeu, caldrà augmentar molt considerablement el nombre de plantes de tractament biològic, augmentant també la quantitat d'emissions gasoses alliberades a l'atmosfera que provindran d'aquesta valorització del residu orgànic.

Moltes vegades, la ubicació de les noves instal·lacions de tractament de residus en general i de tractament biològic en particular, es troba amb una oposició considerable de la població local, ja que es preocupen pels riscos i molèsties potencials per a les seves comunitats. Així doncs, malgrat que el benefici ambiental associat a aquests tipus de plantes respecte altres solucions com la disposició final en abocador, és innegable que cal avaluar i minimitzar el seu impacte ambiental. Aquest impacte prové principalment de dues fonts: l'energia emprada en el tractament dels residus i les emissions gasoses pròpies

del procés de tractament.

Pel que fa a la despesa energètica associada a una planta de tractament biològic de residus, bàsicament es deu a l'aeració requerida pel procés de compostatge, a la maquinària necessària per les tasques de la planta i al transport dels residus durant la recollida del nucli urbà i fins a la planta de tractament (Colón et al., 2012).

En referència a les emissions gasoses associades al compostatge de residus sòlids orgànics, entre els compostos gasosos emesos cal destacar el metà ( $\text{CH}_4$ ), l'amoníac ( $\text{NH}_3$ ), l'òxid nítrós ( $\text{N}_2\text{O}$ ) i els compostos orgànics volàtils (COV). D'aquests compostos, el metà i l'òxid nítrós són considerats gasos d'efecte hivernacle (GHG) amb un potencial d'escalfament més elevat que el diòxid de carboni. Cal puntualitzar que en el procés de tractament biològic s'emet també diòxid de carboni, però al provenir aquest d'una font biogènica (la degradació de residus), no es comptabilitza com a gas d'efecte hivernacle (Colón et al., 2012). D'altra banda, l'amoníac i els COV són els principals causants de les males olors generades en una planta de compostatge. De manera que no deriven tan sols en un impacte pel medi, sinó també en un impacte de caire social, ja que el rebuig dels ciutadans envers aquestes plantes és un factor que afecta tant l'emplaçament de la instal·lació, com el seu funcionament.

Tot i això, no existeix encara una regulació específica de les emissions gasoses produïdes en aquest tipus d'instal·lacions, encara que s'esmenta la problemàtica en les directives europees comentades anteriorment. En referència a les emissions oloroses en general, des del Departament de Medi Ambient de la Generalitat de Catalunya es va impulsar un avantprojecte de llei per regular la contaminació odorífera l'any 2005 (Direcció General de Qualitat Ambiental, 2005), l'esborrany de la qual va ser actualitzat el juliol de 2009 (Direcció General de Qualitat Ambiental, 2009). L'objectiu d'aquesta llei és establir les mesures necessàries per prevenir i corregir les molèsties que produeixen les olors generades per determinades activitats i infraestructures en zones sensibles. Aquest és l'únic document a l'estat espanyol i va ser impulsat a nivell municipal, ja que són les comunitats locals properes a fonts d'emissió d'aquests contaminants les que insisteixen en regular-les, doncs són les que pateixen més directament les conseqüències. Tot i això, hi ha jurisprudència al tribunal europeu dels drets humans d'Estrasburg en casos de vulneració de drets humans a causa de la contaminació odorífera, com serien el dret a la tranquil·litat al domicili o el dret al respecte a la vida privada i familiar. En la primera dècada del segle XXI el tribunal superior de justícia de l'estat espanyol ha fallat 4 vegades a favor de ciutadans que han vist afectada la seva salut com a conseqüència de les olors emeses ja sigui per la mala gestió d'una EDAR, una gossera, els contenidors del carrer o indústries

asfàltiques a diversos indrets de l'estat espanyol. Així doncs, esperant que es reguli la contaminació odorífera a nivell estatal o autonòmic ciutats com Múrcia, Valladolid o Barcelona han creat ordenances de medi ambient amb la intenció de regular aquestes qüestions. Tot i això l'avantprojecte esmentat anteriorment encara no ha esdevingut una llei, malgrat l'evident necessitat de regular la contaminació odorífera.

Pel que fa als processos de valorització de residus orgànics per a l'obtenció de productes d'aplicació industrial, tot i que no estan gaire estesos a nivell industrial ja que tenen certes limitacions a nivell de monitoratge, control i escalat (Salihu et al., 2012), no s'ha realitzat cap anàlisi del seu impacte ambiental, ni de les emissions que se'n deriven. Cal tenir en compte que els residus adients per a realitzar aquest tipus de processos, són residus força específics, sovint molt rics en certs components com poden ser lípids, proteïnes, sucres, cel·lulosa, etc. Aquest fet fa que sovint tinguin la relació C/N força descompensada, de manera que el seu tractament pot provocar, per exemple, grans pèrdues de nitrogen. En general, són residus el tractament dels quals és força desconegut, així que caldria avaluar l'impacte ambiental abans d'implantar aquests processos a nivell industrial.

### 1.5.1 Metà

El metà ( $\text{CH}_4$ ), és d'un gas d'efecte hivernacle que contribueix considerablement a l'escalfament global del planeta. Concretament ho fa amb un potencial d'escalfament global de 34 kg de  $\text{CO}_2$  equivalent, segons l'*International Panel on Climate Change* (IPCC, 2013). Les emissions globals de metà han augmentat un 25 % des dels anys 70, tal com s'observa a la Figura 1.12, accentuant aquest augment després de l'any 2000. Com a

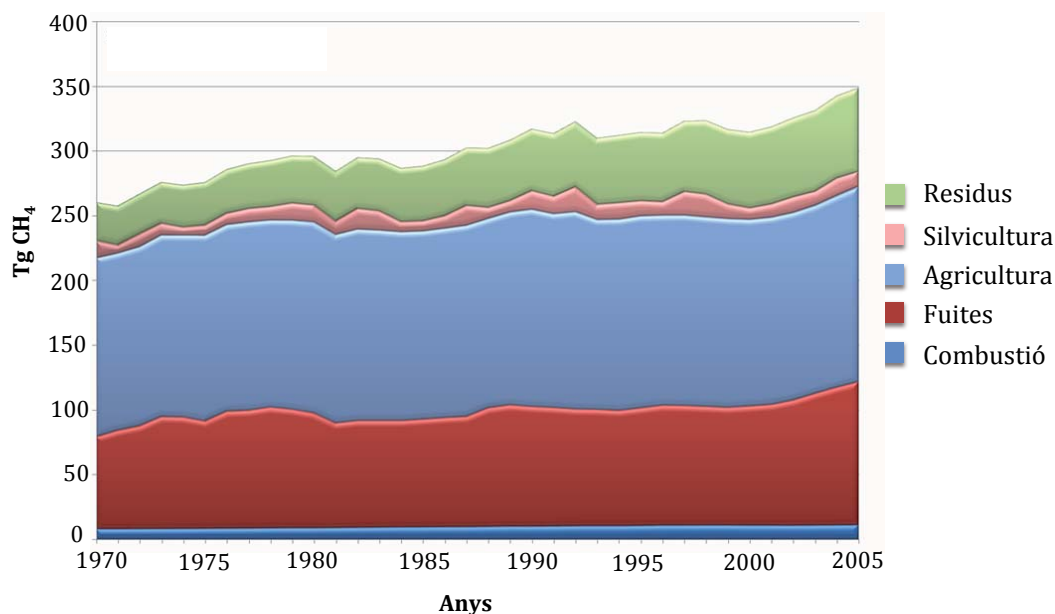


Figura 1.12 Evolució de les diverses fonts d'emissió de metà a Europa (EDGAR, 2009a), 19

conseqüència de l'augment de residus perllongat durant les darreres dècades, el percentatge de metà que té com a font d'emissió els residus ha augmentat també.

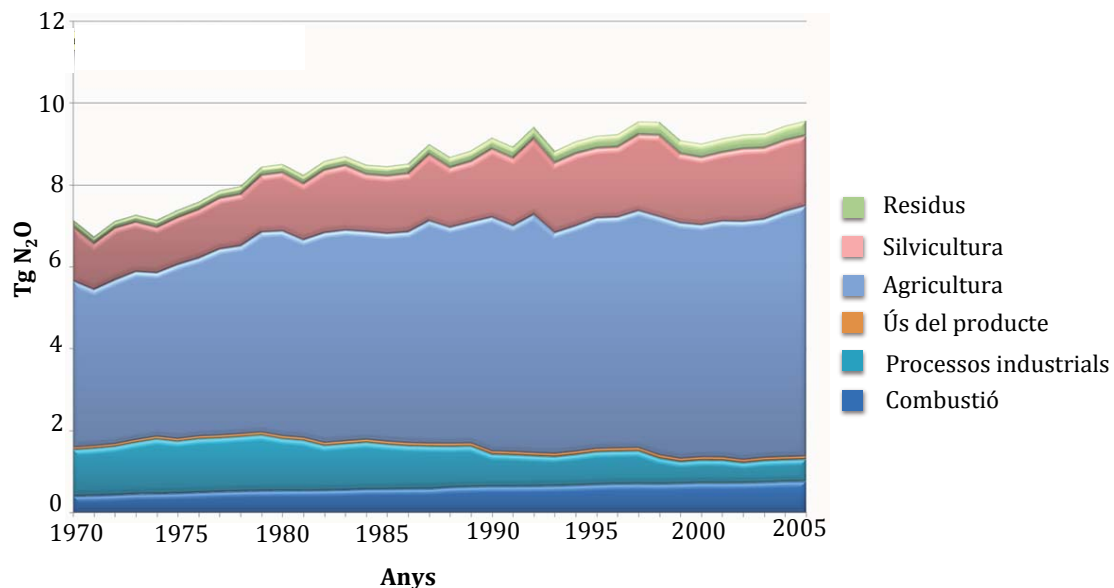
El metà es produeix a partir de la degradació de lípids solubles, carbohidrats, àcids orgànics i proteïnes (Husted, 1994). Es forma com a subproducte de la respiració microbiana en condicions anaeròbies severes quan el carboni és l'únic acceptor d'electrons disponible, ja que d'altres energèticament més favorables (oxigen, nitrogen, ferro, manganès i sofre) no són presents sota aquestes condicions. En una matriu d'una pila o túnel de compostatge l'ambient no és homogeni així que aquests acceptors d'electrons diferents poden ser emprats alhora (Brown et al., 2008). Així doncs, queda clar que la disponibilitat d'oxigen és el factor determinant en les emissions de metà. Per tant, en el compostatge, l'ajust de paràmetres de procés relacionats amb la disponibilitat d'oxigen als diferents punts de la matriu com són l'aeració, la humitat o la porositat, són factors clau per minimitzar les emissions de metà.

Alguns autors han trobat una relació clara entre l'emissió de metà i la fase termòfila del procés (Steed i Hashimoto, 1994; Yamulki, 2006; Manios et al., 2006; Jiang et al., 2011 i 2013; Yang et al., 2013). Yamulki (2006) relaciona més concretament les emissions de metà amb una humitat alta i una etapa termòfila llarga. En la mateixa línia, Ahn et al. (2011) destaquen les altes emissions de metà durant la fase biològicament més activa del procés, que coincideix amb la fase termòfila. Tot i que l'emissió de metà està estretament relacionada amb l'aeració o el volteig de la matriu (Hellman, 1995), s'ha observat que la presència de matèria ràpidament biodegradable pot donar lloc a un esgotament de l'oxigen en certs punts de la matriu, creant petites zones anaeròbies. També es recull el fet que la degradació progressiva de la matriu com a conseqüència del procés de compostatge implica una pèrdua d'estructura d'aquesta matriu, provocant la compactació de material, perdent porositat i fomentant així l'aparició de zones anaeròbies amb la conseqüent emissió de metà (Ahn et al., 2011). En el mateix article d'Ahn et al. (2011) es conclou que una planificació poc acurada dels voltejos d'una pila de compostatge de fems pot fer que aquests voltejos, un dels objectius dels quals és airejar la matriu, provoquin un augment de les emissions de metà si es realitzen quan la matriu es troba a altes temperatures i a una concentració d'oxigen inadequada.

### **1.5.2 Òxid Nitrós**

Un altre dels gasos d'efecte hivernacle més estudiats és l'òxid nitrós ( $N_2O$ ). En aquest cas, el potencial d'escalfament global és molt més elevat, concretament de 298 kg de  $CO_2$  equivalent (IPCC, 2013). Es pot observar a la Figura 1.13 que, malgrat la disminució de les emissions d'òxid nitrós en processos industrials, l'augment en l'agricultura i altres

augmentos poc importants a nivell total, però destacables a nivell relatiu a l'emissió d'òxid nitrós dels anys 70, com ocorre en el cas dels residus, han provocat un augment del 22 % de l'emissió d'òxid nitrós a Europa al llarg de les darreres dècades.



**Figura 1.13** Evolució de les diverses fonts d'emissió d'òxid nitrós a Europa (EDGAR, 2009b).

L'òxid nitrós és un dels productes finals que s'obté de les reaccions incompletes tan de nitrificació com de desnitrificació. Els microorganismes desnitrificants utilitzen el nitrat com a acceptor d'electrons quan es troben en condicions anòxiques. Així doncs, la presència de carboni i nitrat i l'absència d'oxigen, donen lloc a un procés de desnitrificació. D'altra banda, els bacteris amonioxidants són estrictament aerobis. De manera que de les dues vies que poden explicar l'emissió d'òxid nitrós una requereix presència d'oxigen (nitrificació) i l'altre requereix absència d'oxigen (desnitrificació) (Beck-Friis et al., 2000). Hamelers (1992) va descriure que les partícules de la matriu del procés de compostatge consten d'una capa exterior aeròbica i nucli anaeròbic. El substrat difondria des del nucli fins a la capa exterior on s'oxidaria per l'acció dels microorganismes aerobis. Però en aquesta transició de la part anaeròbica a l'aeròbica hi hauria un gradient d'oxigen que permetria la formació d'òxid nitrós com a conseqüència d'uns processos de nitrificació i desnitrificació incomplets.

Diversos articles recullen l'alta emissió d'òxid nitrós tot just començar el procés, atribuint aquesta emissió a la presència de l'òxid nitrós al residu que s'hauria generat durant el seu emmagatzematge (He et al., 2000; Yang et al., 2013). Hellmann et al. (1997) van reportar la influència de la temperatura en les emissions d'òxid nitrós, detectant també una emissió destacable durant el primer dia de procés, que s'aturava en arribar a

temperatures en el rang termòfil. Un cop el procés tornava a temperatures mesòfiles, l'emissió d'òxid nítrós tornava a aparèixer. Posteriorment He et al. (2000), Fukumoto et al. (2003) i Thompson et al. (2004) afirmarien que l'activitat dels microorganismes nitrificants es veuria inhibida per les altes temperatures, impeding l'emissió d'òxid nítrós durant la fase termòfila del procés. He et al. (2000) també recullen l'augment de les emissions d'òxid nítrós un cop les fonts de carboni fàcilment disponible s'han exhaurit, justificant així l'alta emissió d'òxid nítrós que detecten quan el procés de compostatge ja està força avançat. En canvi, Yamulki (2006), El Kader et al. (2007) i Yang et al. (2013) detecten les màximes emissions d'òxid nítrós durant la primera setmana del procés, per tant, coincidint amb la fase termòfila. Així doncs, la relació de l'emissió d'òxid nítrós i la temperatura ha creat certa controvèrsia a la bibliografia.

### 1.5.3 Amoníac

L'amoníac és el principal compost nitrogenat que s'emet com a conseqüència del procés de compostatge. El *National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH) dels EUA estableix el límit d'exposició a l'amoníac en 25 ppmv durant un màxim de 8 hores-TWA (*Time Weighted Average*). Una exposició més llarga o a una concentració superior pot provocar irritabilitat al coll, als ulls i a la pell. En el cas que aquesta exposició fos exageradament superior, podria arribar a provocar danys importants als pulmons (de la Hoz et al., 1996). Com ja s'ha comentat, l'amoníac contribueix a la contaminació odorífera associada a les plantes de tractament biològic. Tot i així, com que el llindar d'olor de l'amoníac és força elevat en relació a altres compostos (4 ppm, front als 0.012 del H<sub>2</sub>S, per exemple (Haug, 1993)) i a causa també dels processos de dispersió atmosfèrica, és difícil que la seva olor arribi als veïnats propers a una planta de compostatge (Haug, 1993). D'altra banda, l'amoníac juga un paper important en molts dels processos atmosfèrics. És el principal component alcalí de l'atmosfera i és altament reactiu, tant per la gran formació d'aerosols (Seinfeld i Pandis, 2006) com per la seva ràpida disposició en qualsevol superfície, incloent-hi ecosistemes sensibles (Sutton et al., 2007). Així doncs, l'amoníac contribueix també a l'acidificació i l'eutrofització d'aquests ecosistemes naturals, provocant canvis en la seva diversitat i reduint-ne la riquesa (Skjøth i Geels, 2013).

Durant el procés de compostatge les proteïnes i els aminoàcids que les formen es degraden aeròbiament, part del nitrogen és incorporat pels microorganismes, mentre la part no utilitzada queda en forma d'amoníac (Haug, 1993). L'amoníac manté un equilibri amb l'ió amoni segons les condicions de temperatura, pH i humitat en que es trobi. Inicialment la matriu presenta un pH entre 5 i 7 a causa de la presència d'àcids grassos

volàtils en el substrat inicial, de manera que l'equilibri  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  està desplaçat cap a l'amoníac evitant així l'emissió d'amoníac. A mesura que el procés avança i s'arriba a la fase termòfila, aquests àcids grassos volàtils es van degradant, de manera que el pH augmenta (al voltant de 9), l'equilibri es desplaça i apareixen les emissions d'amoníac.

De fet, la temperatura ha estat assenyalada com a factor determinant en les emissions d'amoníac per Pagans et al. (2006), establint una relació exponencial entre l'amoníac emès i la temperatura de procés. És per això que, principalment, les emissions d'amoníac es detecten durant l'etapa termòfila del procés de compostatge. A més a més, Grunditz i Dalhammar (2001) van determinar que la inhibició de microorganismes nitrificants per sobre de 45 °C afavoria la volatilització de l'amoníac. Un altre factor determinant en les emissions d'amoníac és la relació de C/N de la matriu inicial. Si la matriu és rica en nitrogen i per tant es troba una relació C/N baixa, l'emissió d'amoníac serà destacable. En canvi, si la matriu inicial conté una alta quantitat de molècules carbonades fàcilment biodegradables, per tant una relació C/N alta, es facilita la retenció de nitrogen amoniacal gràcies a la síntesi microbiana de proteïnes. D'aquesta manera, en la maduració del compost, el nitrogen s'incorpora a les substàncies húmiques (Paredes et al., 2002; Baddi et al., 2004), enriquint el compost i evitant-ne l'emissió. Així doncs, una de les formes d'evitar les pèrdues de nitrogen en forma d'emissió amoniacal és ajustar la relació C/N de la mescla a compostar, com van fer Hansen et al. (1989) aconseguint reduir les emissions d'amoníac en un 32 %, canviant la relació C/N de 15:1 a 20:1. Una altra opció és l'addició d'altres residus com el fòsfor, un subproducte de la producció d'àcid fosfòric, o el superfòsfor, emprat com a fertilitzant, que s'han presentat com a additius efectius a l'hora de reduir les emissions d'amoníac (Hao et al., 2005; Predotova et al., 2010.)

Darrerament s'han fet certes consideracions importants sobre la biodegradabilitat del carboni que es té en compte en el càlcul de la relació C/N. És a dir, de tot el carboni detectat químicament només una part es biodegradable a curt i mitjà termini, així doncs, la relació C/N que cal tenir en compte quan es tracta d'un procés de compostatge és considerablement inferior a la calculada en base al carboni orgànic total determinat químicament (Puyuelo et al. 2011).

#### **1.5.4 Compostos Orgànics Volàtils**

Els compostos orgànics volàtils (COV) són un ampli grup de compostos orgànics, diferents del metà, d'origen antropogènic i biogènic amb una pressió de vapor superior als 0.01 kPa a 20 °C i un punt d'ebullició inferior a 80 °C. Tot i això el terme COV s'utilitza de manera generalitzada per incloure també els compostos orgànics semivolàtils amb un



punt d'ebullició entre els 80 i 180 °C (Komilis et al., 2004). A nivell industrial destaquen per la seva alta emissió en sectors de producció com els dels plàstics, el petroli i els dissolvents per a tot tipus d'usos. La seva emissió en processos industrials està regulada mitjançant la Directiva europea 1999/13/EC sobre la limitació de l'emissió de COV a causa de l'ús de solvents orgànics en determinades activitats i instal·lacions (Comissió europea, 1999b).

El problema ambiental que és causat per la presència de COV als corrents gasosos és d'una banda, la pròpia olor i toxicitat d'aquests compostos i d'altra banda, el paper que juguen en la formació d'ozó troposfèric i com a precursors d'aerosols urbans (Król et al., 2010). Cal destacar que és principalment l'exposició perllongada i reiterada a alguns d'aquests COV el que els fa arribar a ser tòxics per l'ésser humà, ja siguin efectes produïts per l'olor que desprenen, com vòmits o reaccions d'hipersensibilitat, o efectes sistèmics tòxics dels propis compostos com poden ser alteracions renals, hematològiques o neurològiques (Domingo i Nadal, 2009). Les persones que poden patir aquestes conseqüències són les que treballen sota l'exposició a aquest tipus de compostos així com les que resideixen als voltants dels llocs on es desenvolupen aquestes activitats (Sánchez-Monedero, 2005).

Al llarg del procés de compostatge es detecten les concentracions més elevades de COV, ja siguin xenobiòtics o naturals, durant la recepció de la mostra, el pretractament i la fase termòfila del propi procés. És a dir, durant les primeres etapes del compostatge, ja sigui perquè augmenta la superfície de material exposat a l'atmosfera durant el pretractament, afavorint la volatilització d'aquests compostos o per l'alta activitat biològica que experimenta la matriu durant la fase termòfila del procés, afavorint a també la volatilització amb les altes temperatures (Eitzer, 1995). Els COV poden ser produïts per la biodegradació anòxica que pot ocórrer quan l'oxigen esdevé un factor limitant per a la oxidació aeròbia del substrat (Hamelers, 2004; D'Imporzano et al., 2008). Aquest és el cas del disulfur de dimetil, que apareix quan els microorganismes utilitzen el sofre com a acceptor d'electrons, per tant quan les condicions no són aeròbies (Brown et al., 2008). L'emissió de COV va disminuint a mesura que la temperatura es torna a acostar a la temperatura ambient. Un cop es retorna a la fase mesòfila i comença l'etapa de maduració, els COV disminueixen fins a concentracions semblants a les de l'ambient. De fet, diversos autors (D'Imporzano et al., 2008; Scaglia et al., 2011) han trobat una bona correlació entre l'emissió de COV durant el procés de compostatge i l'estabilitat biològica del residu, mitjançant l'índex respiromètric dinàmic.

Pel que fa als tipus de COV emesos, hi ha consens bibliogràfic en la dominància dels terpens en la gran majoria d'estudis publicats. Pel que fa a la resta de compostos majoritaris, hi ha força divergència entre els hidrocarburs aromàtics, les cetones, els alcohols o els àcids grassos volàtils (Eitzer, 1995; Tolvanen et al., 1998; Komilis et al., 2004; Rosenfeld i Suffet, 2004; Pierucci et al., 2005; Büyüksönmez i Evans, 2007; Scaglia et al., 2011).



# Capítol 2: Objectius

En aquest capítol s'explica breument l'objectiu principal d'aquesta investigació i posteriorment es llisten els objectius parcials definits per tal de dur a terme aquest treball.



El principal objectiu d'aquesta tesi és aprofundir en el coneixement de les emissions gasoses derivades dels processos biològics de valorització material de residus sòlids orgànics. Per això es determinen els factors d'emissió per COV, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> i es caracteritzen, per identificació i quantificació, els COV emesos durant el tractament de diferents residus a escala pilot.

Per assolir aquest objectiu general es defineixen els següents objectius parcials:

- Posada en marxa del mètode d'identificació i quantificació dels COV mitjançant la cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses.
- Estudiar les emissions de COV d'un procés de compostatge convencional sota diferents estratègies d'aeració del procés.
- Ampliar el coneixement sobre les emissions del compostatge de fangs de depuradora, tant de fangs frescos com de fangs digerits.
- Comparar el desenvolupament del procés de compostatge de la fracció orgànica de residu municipal separada selectivament i dels residus sòlids urbans no separats selectivament amb les emissions que se'n deriven.
- Determinar l'efecte de la fusta com a agent estructurant de la matriu a compostar en les emissions del procés de compostatge de residus sòlids urbans.
- Estudiar les emissions derivades dels processos de producció de diferents enzims a través de la fermentació en estat sòlid de diversos residus específics.
- Relacionar globalment les emissions detectades en els diferents processos de valorització material que es duren a terme amb les característiques del residu tractat i el desenvolupament de cada procés.



# Capítol 3: Materials i Mètodes

Tot seguit s'expliquen amb detall els materials i mètodes emprats en aquesta tesi. Ja siguin mètodes d'anàlisi fisicoquímica o biològica, mètodes cromatogràfics o el funcionament de la planta pilot i dels controls d'aeració emprats. En aquest capítol s'explica també el desenvolupament del mètode de caracterització de COV per cromatografia de gasos acoblada a espectrometria de masses, realitzat durant els primers mesos d'aquest treball.





### 3.1 Paràmetres fisicoquímics

Les característiques físico-químiques dels materials tractats poden afectar l'evolució del procés i les emissions gasoses associades. Els paràmetres habitualment analitzats sobre els diferents residus o barreges d'aquests són:

- Humitat (% , sobre matèria humida)
- Matèria orgànica (% , sobre matèria seca)
- pH (extracte 1:5 p:v)
- Conductivitat elèctrica (mS/cm, extracte 1:5 p:v)
- Densitat (kg/L)
- Porositat (%)
- Nitrogen total Kjeldahl (% , sobre matèria seca)

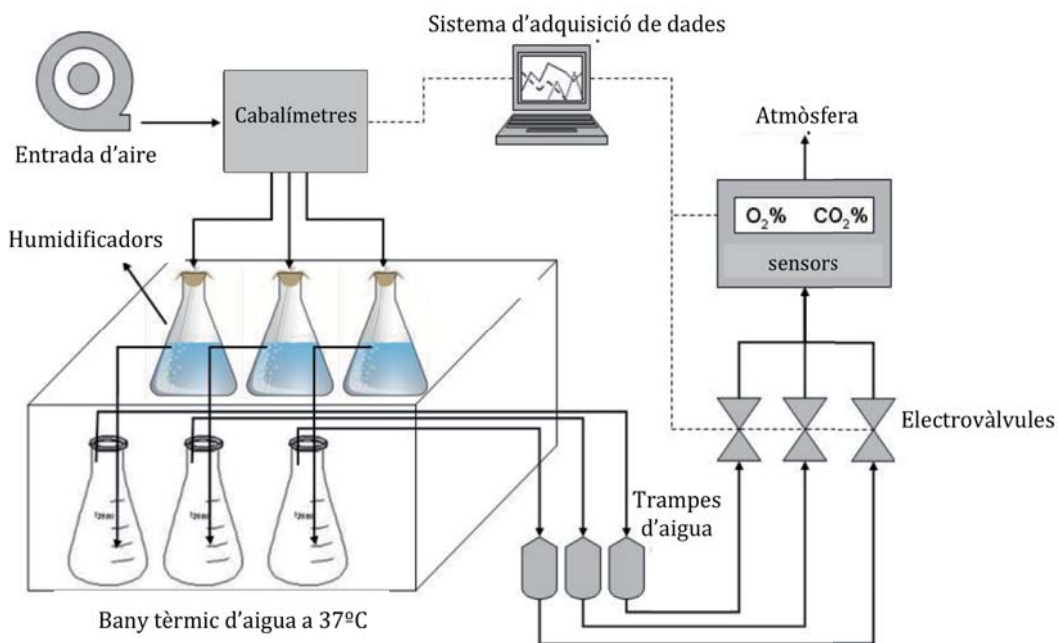
Aquests paràmetres fisicoquímics han estat mesurats seguint el protocols del *Test methods for the Examination of Composting and Compost* (TMECC) (US Department of Agriculture and US Compost Council, 2001) i es poden trobar descrits de forma detallada a Cadena (2009) i Ponsá (2010). La porositat es mesura mitjançant un picnòmetre d'aire descrit a Ruggieri et al., (2009) i seguint la metodologia proposada en aquest mateix treball.

### 3.2 Paràmetres biològics

L'índex respiromètric dinàmic (IRD) s'utilitza per determinar el grau d'estabilitat d'una mostra sòlida. El terme estabilitat, es refereix a la biodegradabilitat de la mostra a curt termini. És a dir, si una mostra és molt estable serà molt poc biodegradable a curt termini, per tant el seu consum d'oxigen serà molt baix. L'IRD s'ha mesurat utilitzant l'actualització recent d'un respiròmetre desenvolupat per Ponsá et al., (2010) i Pognani et al., (2010) seguint la metodologia descrita per Adani et al. (2006). La Figura 3.1 mostra l'esquema del respiròmetre dinàmic utilitzat.

Per dur a terme la mesura d'IRD es condiciona un matràs Erlenmeyer de 500 mL col·locant-hi un tub de dalt a baix amb una malla al fons. La malla sustentará la mostra sòlida a analitzar. El tub permetrà l'entrada de l'aire que, gràcies a la malla es distribuirà uniformement per tot el sòlid. La sortida d'aire tindrà lloc per un altre tub col·locat a la part superior del matràs. Els tubs travessen un tap que permet tancar el sistema aconseguint hermeticitat. En cada anàlisi s'introdueixen aproximadament 120 g de mostra dins l'Erlenmeyer. Els matrassos s'incuben en un bany a 37 °C. L'aire, prèviament

humidificat, se subministra a les mostres utilitzant un cabalímetre màssic (Mass Stream D-511, Alemanya) per tal d'assegurar condicions aeròbies (concentració d'oxigen a la sortida superior al 10 %). El contingut d'oxigen a la sortida de l'Erlenmeyer es mesura utilitzant un sensor d'oxigen (Alphasense, A2O2, UK). Els resultats s'emmagatzemen mitjançant un sistema d'adquisició de dades anomenat Programmable Logic Controller (PLC), que consta d'un software específic instal·lat a un ordinador que controla tots els components electrònics a temps real. El PLC consisteix en un microcontrolador que interpreta els canvis de potencial dels sensors que té connectats en valors numèrics. El sistema pot calcular simultàniament i a temps real l'IRD. A la Figura 3.1 es mostra un esquema del respiròmetre emprat.



**Figura 3.1** Esquema del respiròmetre dinàmic utilitzat per a l'anàlisi de mostres en triplicat (Pognani, 2011).

Cada matràs disposa del seu propi cabalímetre i del seu propi sensor d'oxigen. El cabal d'aire, constant durant tot l'experiment, subministrat a les mostres dependrà de l'estabilitat aparent de cada mostra. Però aquesta estabilitat no és coneguda, ja que precisament és aquest el paràmetre que es vol determinar. Així doncs, la tipologia i la procedència de la mostra poden ajudar a intuir el rang de cabal d'aire adient per a la mostra. De manera general, s'ha treballat en un rang de cabal de 10 a 12 mL min<sup>-1</sup> en l'anàlisi de mostres finals dels processos estudiats. Per a l'anàlisi de mostres inicials dels experiments realitzats s'ha treballat en un rang de 12 a 20 mL min<sup>-1</sup>. D'aquesta manera

s'evita un excés d'oxigen en mostres poc biodegradables (o molt estables) que podria provocar errors en la mesura com a conseqüència de la poca disminució del contingut d'oxigen que s'apreciaria durant el test respiromètric, fins i tot arribant a confondre's amb l'error inherent als sensors d'oxigen. D'altra banda, als residus molt biodegradables, cal subministrar-los suficient cabal d'aire com perquè el contingut d'oxigen no arribi mai a zero.

El període de mesura finalitza quan la concentració d'oxigen és igual que la concentració atmosfèrica d'acord amb la precisió del sensor. Els resultats de l'IRD s'expressen com a mitjana de triplicats en  $\text{g O}_2 \cdot \text{kg MS}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ .

L'IRD es calcula mitjançant l'equació 3.1.

$$IRD_t = \frac{Q \cdot \Delta O_2 \cdot 31.98 \cdot 60}{1000 \cdot 22.4 \cdot MS} \quad (\text{Equació 3.1})$$

on,

$IRD_t$  = Index respiromètric dinàmic ( $\text{g O}_2 \cdot \text{kg MS}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )

$Q$  = cabal d'aire (L/min)

$\Delta O_2$  = diferència entre la concentració de l'oxigen a l'entrada i la sortida d'aire del respiròmetre (mL/L)

$22.4$  = volum ocupat per 1 mol de gas en condicions normals de pressió i temperatura (L/mol)

$31.98$  = pes molecular de l'oxigen (g/mol)

$60$  = factor de conversió minuts/hores

$1000$  = factor de conversió mL/L

$MS$  = matèria seca total (kg)

Les velocitats de consum d'oxigen es poden expressar de les següents maneres:

- $IRD_{max}$ :  $IRD_t$  màxim obtingut.
- $IRD_{1h}$ : mitjana dels diferents  $IRD_t$  obtinguts durant l'hora de màxima activitat.
- $IRD_{24h}$ : mitjana dels diferents  $IRD_{1h}$  obtinguts durant les 24 h de màxima activitat.

L' $IRD_{24h}$  és el paràmetre que s'ha utilitzat per presentar les dades en els diferents experiments duts a terme en aquesta tesi. Es considera que una mostra és estable quan l' $IRD_{24h}$  és inferior a  $1 \text{ g O}_2 \cdot \text{kg MS}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

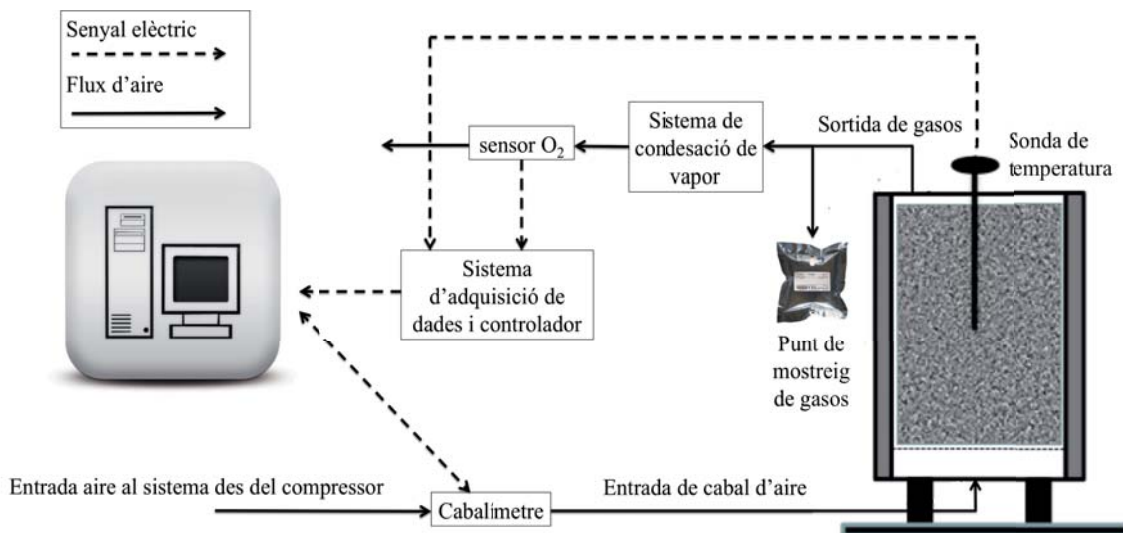
### 3.3 Planta pilot

La planta pilot de compostatge està situada a l'exterior de l'edifici de l'Escola d'Enginyeria de la UAB, disposa d'una superfície útil d'uns 15 m<sup>2</sup>. Els reactors que l'integren van ser construïts i optimitzats al llarg de dos treballs de tesis doctorals anteriors: el primer, realitzat per Luz Ruggieri amb el títol *Composting organic wastes. Determination, monitoring and evolution of air filled porosity by air pycnometry* i el segon per Belén Puyuelo i titulat *Estratègies per optimitzar el procés de compostatge. Desenvolupament d'un sistema de control de l'aeració i d'una nova metodologia per definir la relació de nutrients en termes de biodegradabilitat* (Ruggieri, 2008; Puyuelo, 2012).

La planta consta actualment de dos reactors cilíndrics de 50 L dissenyats per tal de dur-hi a terme processos de compostatge sota condicions controlades. Un dels reactors està aïllat amb llana de roca i l'altre amb espuma de poliuretà, per tal de garantir condicions el més properes a adiabàtiques possible i evitar així pèrdues de calor. La part inferior dels reactors consta de dos orificis, per un hi entra l'aire necessari per tal de realitzar el procés de compostatge i l'altre permet l'evacuació dels lixiviats formats durant el procés. Al fons de cada reactor s'hi troba una triple reixa que permet crear una cambra de distribució de l'aire que entra per la part inferior del reactor de manera que es distribueixi uniformement per tot el reactor. D'altra banda la reixa també serveix com a suport del material que es diposita dins el reactor. Aquesta triple reixa consta d'un primer disc perforat amb uns forats d'aproximadament 1 cm<sup>2</sup>. A sobre d'aquest disc hi ha una reixa de plàstic que consta d'uns forats de 0.5 cm<sup>2</sup>, i sobre de la reixa una malla també de plàstic, en aquest cas els forats són d'1 mm<sup>2</sup>. La tapa del reactor consta de dos orificis més. El primer, situat al centre de la tapa s'utilitza per introduir la sonda de temperatura Pt-100 (Desin Instruments, Barcelona, Spain) dins del material. L'objectiu del segon orifici és l'evacuació de gasos, permetent la presa de mostra per a l'anàlisi de la seva composició, així com la mesura contínua de la concentració d'oxigen mitjançant dos sensors (Alphasense, A202, UK), un per a cada reactor. Aquests sensor es troba situat després d'una nevera amb dues trampes d'aigua (una per cada reactor) al seu l'interior. D'aquesta manera la nevera actua de cambra de refrigeració per tal d'evitar que l'aigua que arrossega el flux de gas arribi al sensor i el pugui malmetre. En canvi, la presa de mostra en bosses Tedlar® per tal d'analitzar al cromatògraf la concentració de COV, CH<sub>4</sub> i N<sub>2</sub>O, així com la presa de mostra en el col·lector de gas per a l'anàlisi de la composició dels COV i també la mesura de la concentració d'amoníac realitzada in situ, es realitzen abans de la cambra de refrigeració per tal d'evitar que els compostos solubles quedin retinguts a la trampa d'aigua.

L'aire és subministrat al sistema a una pressió de 400 kPa gràcies a un compressor centrífug (Decibar 30 Worthington®, SNX 30/100) situat a l'exterior de la planta pilot. Aquesta entrada es dirigeix a un sistema format per quatre reguladors de pressió, el primer dels quals proporciona una pressió de 200 kPa als dos cabalímetres màssics del sistema (Bronkhorst Hitec, The Netherlands). La resta de reguladors s'utilitzen per realitzar picnometries i altres funcions.

El sistema d'adquisició de dades és un PLC Data Acquisition. Com s'ha explicat anteriorment, el PLC consisteix en un microcontrolador que interpreta els canvis de potencial dels sensors que hi té connectats en valors numèrics. No obstant, també pot realitzar la funció contrària, convertint valors numèrics en canvis en el voltatge, permetent l'establiment d'un control automàtic. La temperatura, la concentració d'oxigen a la sortida del reactor i el cabal d'entrada d'aire estan monitoritzats en tots els experiments. Segons el tipus de control que es vulgui utilitzar, les mesures de concentració d'oxigen, cabal o temperatura determinaran el cabal d'aire entrant a través de l'ordre que donarà el PLC al cabalímetre, amb un rang de cabal de 0.2 a 10 litres per minut. El controlador realitza 25 lectures per segon, enviant al lector una dada temporal per segon i una de real cada minut. La comunicació es du a terme a través d'una interfase de port seriada. Les dades es visualitzen mitjançant la connexió del sistema PLC d'adquisició de dades a un xarxa Ethernet interna. Tot aquest sistema es troba esquematitzat a la Figura 3.2.



**Figura 3.2.** Esquema de la planta pilot de compostatge on s'han realitzat els experiments.

Aquest sistema permet implementar diferents estratègies de control que es detallaran a continuació en l'apartat 3.5 per tal d'escollir la més adequada.

## 3.4 Mètodes d'anàlisi de les emissions gasoses

### 3.4.1 Anàlisi d'amoníac

La mesura de les emissions d'amoníac s'ha realitzat "in situ" utilitzant el sensor d'amoníac iTX T82 (Oakdale, PA, USA) amb un rang de mesura de 0 a 200 ppmv (Cadena, 2007). Per a determinats experiments s'ha utilitzat també el sensor MX 2100 (Oldham, Industrial Scientific, France) amb un rang de mesura de 0 a 1200 ppmv. El sensor es col·loca dins d'un recipient hermètic amb una vàlvula d'entrada i una de sortida que permet la circulació de l'aire. Aquest recipient se situa a la sortida del reactor, abans de la trampa d'aigua. La mesura de concentració d'amoníac es pren un cop el valor del sensor s'ha estabilitzat. A la Figura 3.3 es mostra una fotografia del muntatge realitzat per a la mesura de la concentració d'amoníac.



**Figura 3.3.** Sensor d'amoníac dins el recipient hermètic que permet la mesura de la concentració d'amoníac.

### 3.4.2 Anàlisi de metà

L'anàlisi del metà s'ha realitzat per cromatografia de gasos. Els resultats s'expressen en parts per milió en volum (ppmv). El cromatògraf i les condicions d'anàlisi s'especifiquen a continuació:

- Cromatògraf: Agilent Technologies 6890N Network GG System.
- Columna: columna semi capil·lar HP-PLOT Q 30 m x 0.53 mm x 40.0  $\mu$ m film (Agilent Technologies).

- Post columna: Trampa de partícules, 2 m (n<sup>o</sup> 5181-3352, Agilent Technologies).
- Detector: Detector de ionització de flama (FID).
- Condicions de l'anàlisi:
  - Gas Portador: nitrogen a 4 psi amb split 1:2.
  - Temperatura de l'injector: 240 °C.
  - Temperatura del detector: 250 °C.
  - Temperatura del forn: isoterm a 60 °C.
  - Temps d'anàlisi: 4 minuts.
  - Volum d'injecció: 500 µl.

### 3.4.3 Anàlisi de Compostos Orgànics Volàtils (COV)

L'anàlisi dels COV s'ha realitzat per cromatografia de gasos. La quantificació es duu a terme sobre el conjunt de compostos orgànics presents en les emissions gasoses i s'expressa com a mg C<sub>total</sub>/m<sup>3</sup> (incloent el metà), sense identificar ni quantificar cada component per separat. Posteriorment, quan es coneix la concentració de metà, es resta de la concentració de compostos orgànics detectada al cromatògraf, obtenint així la concentració de COV definitiva.

El cromatògraf i les condicions d'anàlisi s'especifiquen a continuació:

- Cromatògraf: Agilent Technologies 6890N Network GG System.
- Columna: columna capil·lar Tracsil TRB-1, 2 m x 0.53 mm x 3.0 µm film (Teknokroma).
- Detector: Detector de ionització de flama (FID).
- Condicions de l'anàlisi:
  - Gas Portador: heli a 1.5 psi amb splitless.
  - Temperatura de l'injector: 250 °C.
  - Temperatura del detector: 250 °C.
  - Temperatura del forn: isoterm a 200 °C.
  - Temps d'anàlisi: 1 minut.
  - Volum d'injecció: 250 µl.

### 3.4.4 Anàlisi d'Òxid Nitrós

L'anàlisi d'òxid nitrós s'ha realitzat també per cromatografia de gasos. Els resultats s'expressen en ppmv. El cromatògraf i les condicions d'anàlisi són les següents:

- Cromatògraf: Agilent Technologies 6890N Network GG System.



- Columna: columna semi capil·lar HP-PLOT Q 30 m x 0.53 mm x 40.0 µm film (Agilent Technologies).
- Post columna: Trampa de partícules, 2 m (nº 5181-3352, Agilent Technologies).
- Detector: Detector de captura d'electrons (ECD).
- Condicions de l'anàlisi:
  - Gas Portador: nitrogen a 4 psi amb split 1:2.
  - Temperatura de l'injector: 120 °C.
  - Temperatura del detector: 345 °C.
  - Temperatura del forn: isoterm a 60 °C.
  - Temps d'anàlisi: 4 minuts.
  - Volum d'injecció: 500 µl.

### 3.4.5 Calibratge dels mètodes

El calibratge de cada mètode cromatogràfic es realitza mitjançant un gas patró, és a dir, un gas de concentració coneguda que s'utilitza per determinar la resposta del mètode i poder traçar una recta de calibrat on cada concentració respongui a un voltatge diferent i proporcional, mesurat pel detector del cromatògraf. Els gasos patró utilitzats han estat n-hexà per al calibratge de COV (Spigno et al., 2003), metà i òxid nítrós de puresa 4.5 (puresa superior a 99.995 %).

El procediment seguit a l'hora de calibrar cada mètode és el següent: cal disposar d'una ampolla de vidre de Pyrex® d'un volum de 5 L com a mínim. En primer lloc es calcula el volum necessari de gas patró que permeti obtenir un rang de concentracions, en l'ampolla de Pyrex®, adequat a les mesures que es voldran realitzar.

En el cas de l'n-hexà líquid, per calcular el volum necessari s'utilitza l'equació 3.2.

$$\mu\text{l gas patró} = X \text{ mg } C_i / \text{m}^3 \times \left( \frac{PM \text{ gas patró} \times V}{PM \text{ Carboni} \times N \times \rho} \right) \quad (\text{Equació 3.2})$$

on,

*X*: concentració de gas patró expressada en mg C/m<sup>3</sup> necessària per calibrar el mètode.

*PM gas patró*: pes molecular de l'hexà (86.18 mg).

*PM carboni*: pes molecular del carboni (12.01 mg).

*N*: número d'àtoms de carboni que conté una molècula d'hexà (6 àtoms).

*V*: volum d'aire on s'introduirà el gas patró líquid (5.9 x 10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup>).

$\rho$ : densitat de l'hexà (0.659 g/mL).

Posteriorment es purga amb nitrogen l'ampolla de vidre Pyrex®, en aquest cas de 5.9 litres. El tap de l'ampolla consta d'un sèptum per tal de poder introduir i extreure gas de l'interior de l'ampolla quan convingui. Es pren una mostra de dins l'ampolla amb una xeringa i s'analitza al cromatògraf, d'aquesta manera s'obté el blanc o concentració zero. Aquest blanc es realitza per a cada mètode que es vol calibrar.

Amb una xeringa adequada al volum en qüestió, s'introdueix el gas patró (n-hexà, metà o òxid nítrós) dins l'ampolla. Cal esperar uns minuts per tal que el gas es distribueixi uniformement per tota l'ampolla i s'estabilitzi la concentració.

Finalment s'extreu, amb una xeringa, el volum de gas adequat de l'ampolla i s'injecta al cromatògraf. Es realitzen triplicats per a cada punt de la recta de calibrat. Mitjançant el Software EmPower® es calcula, per integració, l'àrea de cada injecció i es determina la recta de calibratge, representant àrea contra concentració. Així doncs, el gas patró és, per a cada component, el mateix, però es va canviant el volum que s'injecta al cromatògraf, el que permet obtenir diferents concentracions d'un sol gas patró. Els rangs triats responen als límits de detecció del cromatògraf i també a les concentracions habituals que es troben en els processos de compostatge. En el cas del metà es va ampliar el calibratge per tal de poder cobrir tots els processos estudiats.

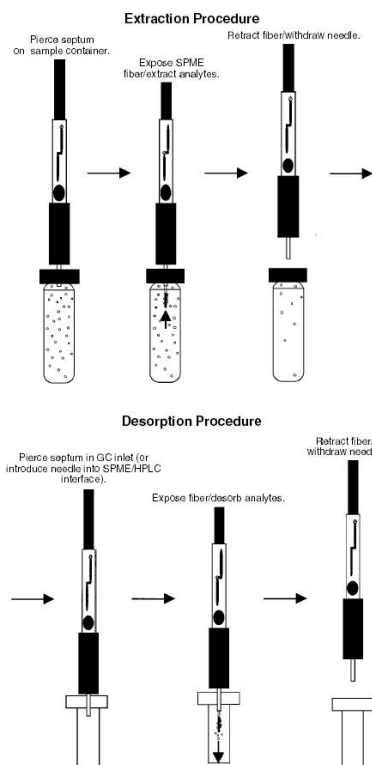
### 3.4.6 Identificació i quantificació dels COV

Un dels objectius d'aquesta tesi era el desenvolupament d'una metodologia d'anàlisi que permetés la identificació i quantificació de COV en mostres gasoses. Aquest desenvolupament va suposar la posta en marxa d'un cromatògraf de gasos amb un detector d'espectrometria de masses (GCMS) adquirit pel grup de recerca. Per al desenvolupament del mètode, es va prendre com a punt de partida el mètode descrit per Scaglia et al. (2011). Així doncs, a través de múltiples anàlisis de mostres reals realitzant canvis successius en el mètode cromatogràfic, es va anar ajustant aquest mètode fins a obtenir una anàlisi de la mostra que permetés identificar correctament els pics que formaven el cromatograma, evitant-ne el solapament, i garantint la reproductibilitat de l'anàlisi.

Finalment, doncs, el procediment per tal d'identificar els compostos orgànics volàtils emesos durant els processos estudiats s'inicia amb la presa d'una mostra de la sortida de gasos del reactor pilot en un col·lector de gas de vidre de 250 ml. Es deixa passar un litre del corrent gasós sortint del reactor per tal d'assegurar que tot el gas contingut dins del col·lector correspon a la mostra que es vol analitzar. Així doncs, segons el cabal entrant al

reactor en aquell moment, es deixa circular l'aire sortint del reactor pel col·lector el temps necessari per a que hi passi, com a mínim, un litre de mostra, posteriorment es tanquen les dues vàlvules del col·lector. Un cop presa la mostra s'afegeix al col·lector de vidre una quantitat coneguda de p-xilè deuterat diluït en metanol (2 µL de p-xilè en 100 mL de metanol), que s'utilitza com a estàndard intern (EI).

Com a conseqüència de la baixa concentració dels compostos a determinar, cal preconcentrar la mostra prèviament a la seva anàlisi per obtenir un cromatograma que sigui fiable a l'hora d'integrar-lo. Per això s'utilitza la tècnica SPME (*Solid Phase Micro Extraction*), prèviament reportada en diverses publicacions (Davoli et al., 2003; d'Imporzano et al., 2008; Orzi et al., 2010). En aquest cas s'utilitza un aparell manual de SPME carregat amb una fibra de divinilbenzè (DVB)/Carboxè/polidimetilsiloxà (PDMS) 50–30 µm subministrada per Supelco (Bellefonte, PA, USA). Els compostos orgànics volàtils presents a les mostres d'aire són adsorbts a la fibra i posteriorment alliberats a la columna del cromatògraf de gasos. En la Figura 3.4 s'observa un esquema del procés d'adsorció dels compostos de la mostra a la fibra. Així doncs, un cop presa la mostra i injectats els 10 µL de solució metanol – p-xilè deuterat, s'exposa la fibra (prèviament



**Figura 3.4** Esquema del funcionament de l'injector manual d'SPME.

condicionada durant una hora a 270 °C, tal com recomanada el subministrador) a l'interior del col·lector de gas (Figura 3.5), de manera que la mostra i la fibra estaran en contacte durant 30 minuts a temperatura ambient. Posteriorment s'exposa la fibra al port d'injecció del GC a 250 °C durant 3 minuts per tal que es



**Figura 3.5** Imatge del col·lector de gas amb la fibra SPME al seu interior.

desorbeixin tots els COV. D'aquesta manera també es neteja la fibra per poder adsorbir la següent mostra.

La caracterització dels COV s'ha dut a terme emprant un cromatògraf de gasos (Agilent 5975C) acoblat a un espectròmetre de masses (7890 Series GC/MSD) com a detector. Els compostos volàtils són separats gràcies a una columna capil·lar per a COV (Agilent Technologies DB-624) que mesura 60 m x 0.25 mm x 1.40  $\mu\text{m}$ . El gas portador, l'heli, té un flux de 0.8 mL  $\text{min}^{-1}$ . Els COV són desorbats exposant la fibra al port d'injecció del cromatògraf durant 3 minuts a 250  $^{\circ}\text{C}$ . S'utilitza, al port d'injecció que actua en mode *splitless*, un *liner* de vidre amb un diàmetre intern de 0.75-mm. La temperatura del forn és isoterma durant dos minuts a 50  $^{\circ}\text{C}$ , augmenta fins a 170  $^{\circ}\text{C}$  amb una rampa de 3  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  i, finalment, arriba a 230  $^{\circ}\text{C}$  amb una rampa de 8  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , mantenint-se a aquesta temperatura durant els últims 5 minuts. La línia de transferència a l'espectròmetre de masses es manté durant tota l'anàlisi a 235  $^{\circ}\text{C}$ . Els espectres de masses s'obtenen per ionització electrònica a 70 eV. La col·lecció de dades es realitza en el rang de masses atòmiques de 33 a 300 unitats de massa atòmica.

Els compostos s'identifiquen gràcies a la comparació del seu espectre de masses amb l'espectre de masses de la biblioteca NIST (USA) 98. En la part superior de la Figura 3.6 es pot veure un exemple del cromatograma obtingut en l'anàlisi d'una mostra amb el mètode descrit. En la part inferior es pot observar l'espectre de masses que correspon a un pic

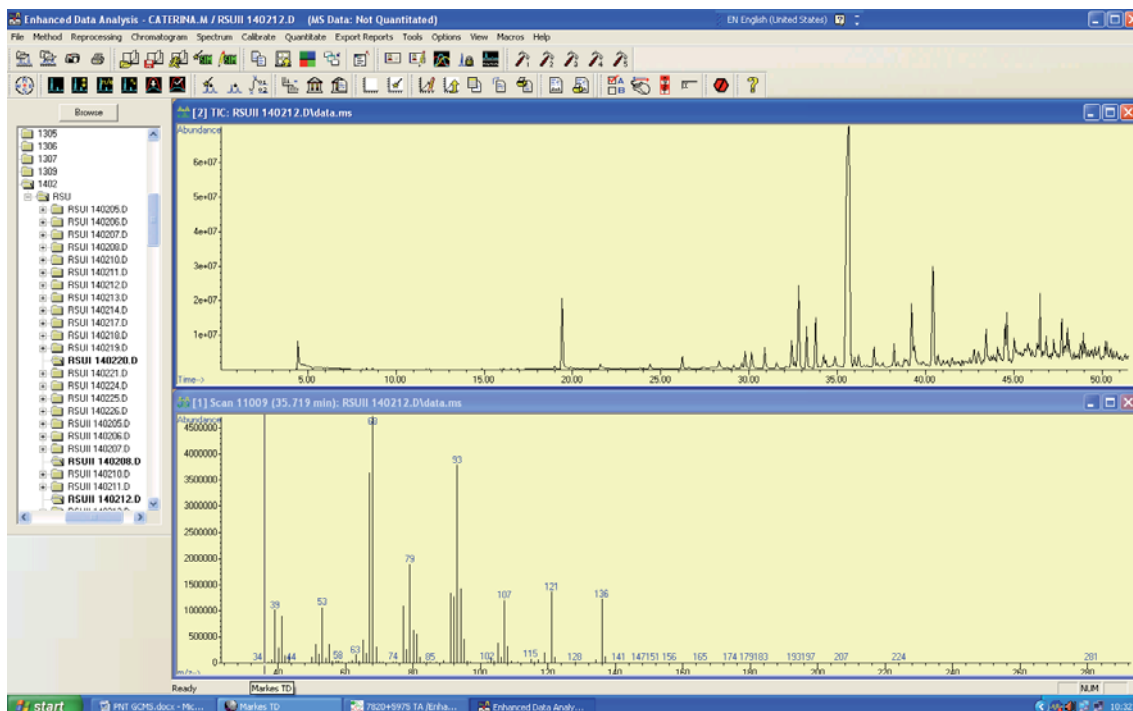


Figura 3.6 Exemple d'un cromatograma d'una mostra analitzada al GCMS.

determinat del cromatograma. Tot i que l'objectiu principal és la identificació d'un llarg nombre de compostos emesos durant el procés estudiat, es realitza una anàlisi semi-quantitativa per tots els compostos identificats. No obstant, els compostos són agrupats per famílies químiques per tal de facilitar l'anàlisi i la posterior discussió dels resultats. Els resultats es presenten en percentatges d'emissió de cada família sobre el total d'àrees comptabilitzades en una mostra. Aquestes famílies són les següents: alcohols, esters, furans, cetones, hidrocarburs alifàtics, hidrocarburs aromàtics, compostos nitrogenats, compostos sulfurats, aldehids, compostos halogenats, àcids orgànics i terpens.

Per calcular el percentatge de cada família emès al final del procés, se sumen les àrees diàries dels diferents compostos que pertanyen a una família determinada obtingudes de l'anàlisi de la mostra gasosa. Aquest nombre, es divideix per l'àrea de p-xilè deuterat obtinguda aquell dia. A continuació, es realitza el sumatori de les àrees obtingudes de tots els dies d'anàlisi de cada família, ja normalitzades per l'àrea del patró intern. Finalment es realitza un sumatori de les àrees de totes les famílies, que correspondria a l'emissió total de COV. Aquests sumatoris permeten calcular el percentatge que representa l'àrea de cada família respecte el total d'àrees sumades. L'equació 3.3 descriu el càlcul del que representa cada família percentualment al final del procés.

$$\begin{aligned} \text{\textit{Àrea terpens}}_{dia\ 1} &= \frac{\Sigma_{dia\ 1}^{terpens}}{A_{EI\ dia\ 1}} \\ &\cdot \\ &\cdot \\ &\cdot \\ \text{\textit{Àrea terpens}}_{dia\ final} &= \frac{\Sigma_{dia\ final}^{terpens}}{A_{EI\ dia\ final}} \end{aligned} \quad \text{(Equació 3.3)}$$

$$\% \text{\textit{ terpens}} = \frac{\Sigma_{1 \rightarrow final} \text{\textit{Àrea terpens}} \cdot 100}{\Sigma_{1 \rightarrow final} \text{\textit{Àrea de totes les famílies}}}$$

on,

$A_{EI}$  = Àrea de l'estàndard intern

Per tal de realitzar una quantificació més fidedigne dels compostos més habituals, calia determinar prèviament el factor resposta de cadascun d'ells front al patró intern. Així doncs, el p-xilè deuterat s'ha utilitzat per determinar el factor resposta de la fibra i el GCMS per 15 compostos típicament emesos durant el procés de compostatge segons la bibliografia consultada (Rosenfeld and Suffet, 2004; Suffet et al., 2009; Scaglia et al., 2011).

Aquests 15 compostos s'han diluït en metanol, tal com s'ha fet amb el p-xilè deuterat. Concretament s'han afegit 2 µL de cada compost en 100 mL de metanol. Seguidament, s'han injectat al col·lector de gasos 10 µL d'aquesta solució juntament amb 10 µL de la solució de p-xilè deuterat en metanol. S'ha exposat la fibra durant 30 minuts al col·lector i s'ha injectat al GCMS seguint el mateix mètode emprat per analitzar les mostres, descrit anteriorment. L'àrea obtinguda per a cada compost s'ha comparat amb l'àrea obtinguda de p-xilè deuterat per tal de determinar el factor resposta de cada compost. Així doncs, coneixent la concentració de cada compost i l'àrea obtinguda corresponent a aquesta concentració, es calcula el factor resposta mitjançant l'equació 3.4. L'objectiu de la determinació d'aquests factors resposta és augmentar la fiabilitat de l'anàlisi quantitativa dels compostos.

$$FR = \frac{A_{EI}/C_{EI}}{A_c/C_c} \quad (\text{Equació 3.4})$$

on:

$A_{EI}$ = Àrea de l'estàndard intern.

$C_{EI}$ = Concentració de l'estàndard intern.

$A_c$ = Àrea del compost.

$C_c$ = Concentració del compost.

Els compostos pels quals s'ha calculat el factor resposta i els valors d'aquests factors es troben resumits a la Taula 3.1.

**Taula 3.1** Factors resposta del p-xilè deuterat pel que fa a cada compost quantificat amb el mètode GCMS-SPME descrit.

<b>Compost</b>	<b>Factor resposta</b>
p/m-xylene	0.689
decà	0.345
alfa-pinè	0.334
beta-pinè	0.328
limonè	0.389
toluè	3.067
disulfur de dimetil	8.471
hexanal	2.808
estirè	0.625
ciclohexanona	0.823
nonanal	0.284
decanal	0.017
eucaliptol	0.229
piridina	0.326
2-pentanona	1.507

### 3.5 Sistemes de control d'aeració

De forma general, els sistemes de control de l'aeració d'un procés de compostatge són principalment dos. El control d'oxigen i el control per cicles. Tot i això, al grup de recerca s'ha desenvolupat un innovador sistema de control per OUR.

#### 3.5.1 Control per feedback d'oxigen

La majoria de sistemes de control consten de tres elements: la variable mesurada, la variable manipulada i l'objectiu de control. En aquest cas, la variable mesurada és el contingut d'oxigen en els gasos de sortida, la variable manipulada és el cabal d'aire i l'objectiu de control el manteniment de condicions aeròbies al reactor. Per definir el sistema va ser precís l'establiment d'un punt o marge de consigna de contingut d'oxigen òptim, un valor màxim i un mínim. Es va fixar el marge de contingut òptim d'oxigen en els gasos de sortida entre un 11.5 i un 12.5 % (v/v). El cabal d'aire inferior i el superior definits van ser 0.2 i 3 L min<sup>-1</sup>, respectivament. Aquest llaç de control actua cada 15 minuts, revisant la concentració d'oxigen i modificant, si cal, el cabal entrant al reactor. Així doncs, emulant els controladors utilitzats a nivell industrial, en el cas que al final d'un cicle la concentració d'oxigen es trobés per sota de l'11.5 %, el sistema aplica el cabal màxim (3 L min<sup>-1</sup>). En canvi, quan l'oxigen és superior al 12.5 %, el cabal aplicat al següent cicle serà el mínim, 0.2 L min<sup>-1</sup>. Si la concentració es troba entre 11.5 i 12.5 % el controlador no actua, deixant el cabal tal com estava en el cicle anterior. A Figura 3.7 es mostra l'algoritme de control en forma de diagrama de flux.

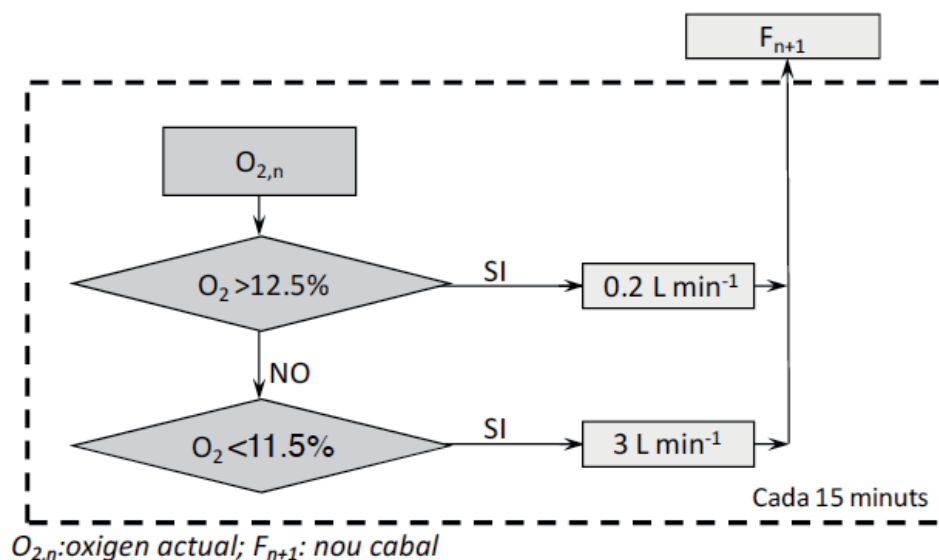


Figura 3.7 Esquema del control per feedback d'oxigen.

### 3.5.2 Control per cicles

Aquest és el sistema de control més estès a nivell industrial. Estrictament, més que un sistema de control es tracta d'una temporalització de l'aeració del reactor. En aquest cas, l'entrada d'aire és regulada automàticament en cicles predefinitos. En base a l'estudi de Ruggieri et al. (2008), l'aeració és regulada en cicles de 30 minuts. Durant els primers 25 minuts de cada cicle el cabal era de  $0.2 \text{ L min}^{-1}$ . Durant els 5 minuts restants fins a concloure el cicle el cabal augmenta a  $5 \text{ L min}^{-1}$ . A la Figura 3.8 es mostra l'esquema de control.

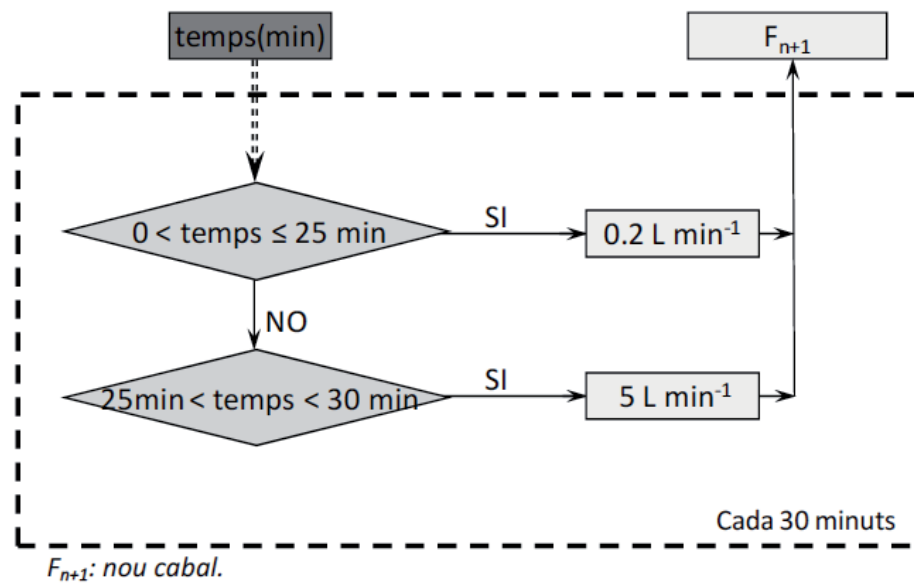


Figura 3.8 Esquema del sistema d'aeració del control per cicles.

### 3.5.3 Control per OUR (*Oxygen Uptake Rate*)

En el control per OUR, la variable mesurada és l'OUR (determinada gràcies als sensors que mesuren el contingut d'oxigen a l'aire que surt del reactor), la variable manipulada és el cabal i l'objectiu de control és la maximització de la OUR. L'OUR és una mesura de l'activitat biològica present al reactor i per tant, es pretén maximitzar aquesta activitat biològica, és a dir, la velocitat de degradació del material. Cal tenir en compte, però, que l'activitat biològica, no és constant durant el procés de compostatge d'un residu, ja que depèn de la biodegradabilitat del residu a cada moment. Així doncs, la complexitat del desenvolupament del sistema de control era força elevada. Es poden trobar els detalls d'aquest desenvolupament a la tesi doctoral *Estratègies per optimitzar el procés de compostatge. Desenvolupament d'un sistema de control de l'aeració i d'una nova metodologia per definir la relació de nutrients en termes de biodegradabilitat* escrita per



Belén Puyuelo (2012). Després d'experimentar amb diferents llaços de control, lindars d'error i models matemàtics, s'acaba optimitzant el control com s'explica a continuació.

El llaç de control dissenyat en el control per OUR compara les variacions en les mesures d'OUR entre els diferents cicles (cicles d'una hora) segons el cabal aplicat. En la Figura 3.9 es pot observar el llaç de control del controlador per OUR en forma de diagrama de flux.

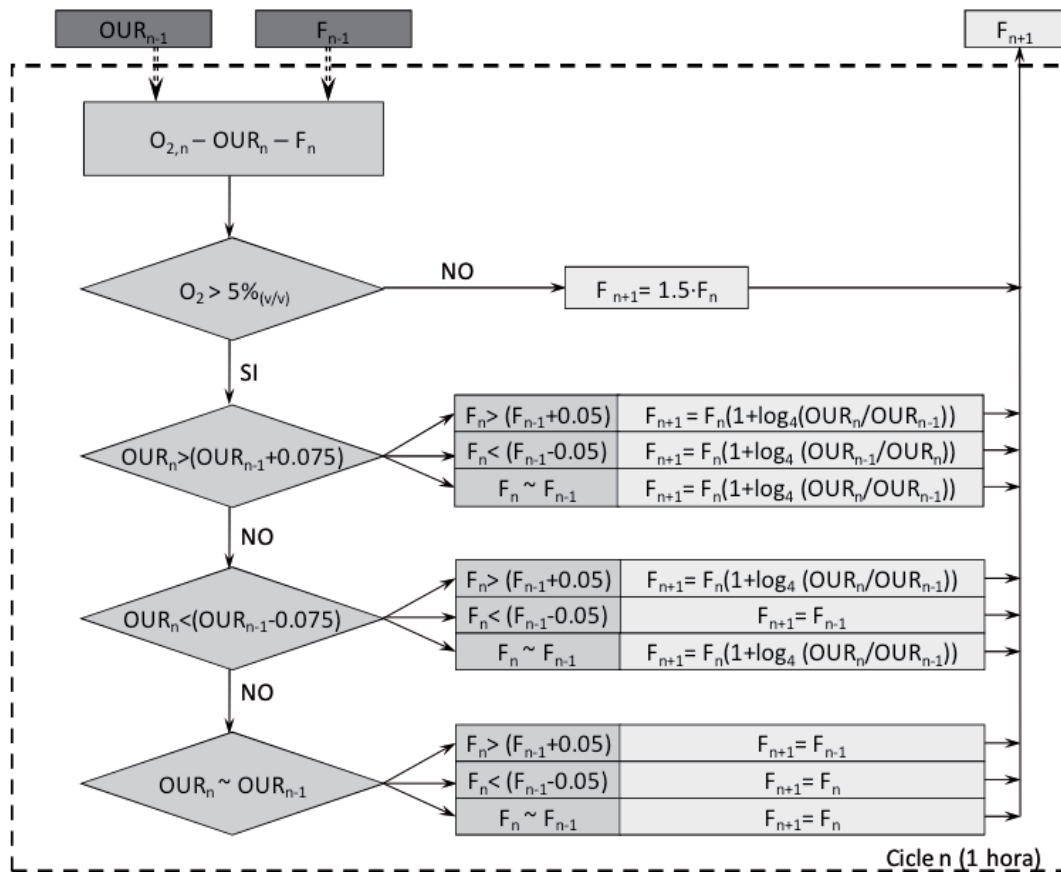


Figura 3.9 Esquema del control per OUR.

En primer lloc, després de completar un cicle, el controlador revisa el nivell d'oxigen per tal d'evitar valors d'oxigen inferiors al 5 % (v/v). Si el valor d'oxigen es troba per sota d'aquest límit, el cabal augmentarà un 50 % per tal d'evitar l'aparició de zones anaeròbics dins del reactor. En el cas que el valor d'oxigen estigui per sobre del 5 %, el següent pas serà entrar en el llaç de control basat en la comparació de la mesura d'OUR i del cabal aplicat entre dos cicles consecutius. En aquest cas es poden donar tres situacions: que el valor actual de la OUR sigui inferior, igual o superior al valor del cicle anterior. Cal dir que es van establir diferents lindars per tal de definir "inferior" i "superior" en aquest context per tal de no confondre'ls amb variacions de la OUR i del cabal que poguessin ser considerades negligibles. El límit per a detectar una variació en l'OUR es va definir en 0.5

% de la OUR màxima trobada en altres experiments. D'altra banda, el rang considerat per a les mesures de cabal va ser el propi marge d'error del cabalímetre. Així doncs els llimars a partir dels quals es considera fiable una variació són, en el cas de la OUR  $0.075 \text{ g O}_2 \text{ h}^{-1}$  i en el cas del cabal  $0.05 \text{ L min}^{-1}$ . D'aquesta manera el controlador avalua la variació d'OUR. A continuació, compara si aquesta variació està lligada amb un cabal major, menor o igual que el del cicle anterior. Si un augment de cabal fa augmentar l'OUR, el controlador incrementarà el cabal del sistema per tal de seguir augmentant l'OUR i obtenir-ne una de superior. D'altra banda, si aquest augment de cabal dona lloc a un valor inferior d'OUR, el nou cabal haurà de ser inferior. No obstant, si amb una disminució del cabal, l'OUR augmenta, el controlador tornarà a disminuir el cabal per tal de seguir augmentant l'OUR en el següent cicle. Si amb una disminució de cabal, l'OUR disminueix, el controlador augmentaria el cabal.

Així doncs, l'evolució general del procés de compostatge, gràcies al control per OUR, hauria de consistir aproximadament en un augment sobtat d'OUR al principi del procés que provoca un ràpid increment del cabal, arribant fins a un màxim que coincideix amb el canvi de població microbiana, quan la població mesòfila dona pas a la termòfila. En aquest punt, l'activitat biològica (OUR) decreix com a conseqüència del canvi gradual d'espècies microbianes actives, provocant una disminució de l'aeració gràcies a l'acció del controlador. Posteriorment, l'activitat biològica dels microorganismes termòfils va progressant fins a trobar un nou màxim d'OUR, que coincideix amb un nou màxim de cabal. Quan els substrats orgànics fàcilment biodegradables comencen a escassejar, l'OUR i el cabal disminueixen fins a arribar a l'aturada del procés.

#### **3.5.4 Selecció del sistema de control**

L'objectiu de la planta pilot de compostatge és poder dur a terme la fase de descomposició del procés de compostatge, durant la qual es concentra l'emissió dels contaminants estudiats, mitjançant un sistema que optimitzi el subministrament d'aire per tal de maximitzar l'activitat biològica del procés. Tal com s'observa a l'apartat 4.1 d'aquesta tesi i a l'article *GHG emissions during the high-rate production of compost using standard and advanced aeration strategies* (Puyuelo et al., 2014), el sistema de control per OUR és el que ofereix una estabilització més correcta del residu orgànic tractat i també és el sistema més òptim a nivell ambiental. És per això, que es va triar el control per OUR com a estratègia d'aeració per a realitzar els experiments que conformen aquesta tesi.



# Capítol 4: Resultats

Aquest capítol consta de quatre apartats. Cadascun d'ells correspon a un dels articles publicats durant aquesta investigació en diferents revistes internacionals indexades que pertanyen al primer quartil. Així doncs, els apartats d'aquest capítol estan escrits en anglès i en format article segons la revista corresponent. Per això cadascun d'aquests apartats consta d'una introducció adequada al tema que es vol investigar, d'una breu explicació dels materials i mètodes emprats, d'una presentació i discussió dels resultats, d'unes conclusions i finalment es llisten les seves referències. La numeració de taules i figures és pròpia de cada article.



## 4.1

### **VOC emissions from the composting of the organic fraction of municipal solid waste using standard and advanced aeration strategies**

Caterina Maulini-Duran, Belen Puyuelo, Adriana Artola, Xavier Font, Antoni Sánchez i Teresa Gea.

Publicat el 29 de juny de 2013 al Journal of Chemical Technology and Biotechnology 89, 579-586.

DOI 10.1002/jctb.4160

L'emissió de COV durant el procés de compostatge és la principal causa de les olors generades en aquest tipus de instal·lacions. En aquest apartat, s'han investigat les emissions de COV derivades del procés de compostatge de FORM realitzat en reactors pilot de 50 L sota diferents estratègies de control de l'aeració.



# VOC emissions from the composting of the organic fraction of municipal solid waste using standard and advanced aeration strategies

Caterina Maulini-Duran, Belen Puyuelo, Adriana Artola, Xavier Font, Antoni Sánchez\* and Teresa Gea

## Abstract

**BACKGROUND:** The emission of volatile organic compounds (VOC) during the composting process is mainly responsible for the odors generated in these types of waste treatment plants. In this work, VOC emissions from the source-separated organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) composting process have been investigated in 50 L pilot reactors operating under different aeration control strategies during the active decomposition stage.

**RESULTS:** The VOC emissions from traditional aeration control options such as oxygen feedback control or cyclic on-off aeration have been compared with VOC emissions under an oxygen uptake rate (OUR) control strategy. Total VOC emission ( $\text{mg C m}^{-3}$ ) and VOC composition (%) have been determined during the first active decomposition stage of composting. Study of VOC composition indicated a high presence of terpenes. Carcinogenic compounds, such as furans, have occasionally been found at very low concentration. Results indicate some differences in VOC composition according to the aeration strategy used.

**CONCLUSION:** The evolution of total VOC emissions was relatively similar, being high in the first days of the process. However, the results obtained show some differences in VOC composition depending on the aeration strategy used. The OUR controller provided a more steady emissions profile, which will help the performance of further gas treatment operations, specially biological systems.

© 2013 Society of Chemical Industry

**Keywords:** VOC emission; OFMSW treatment; composting; process control; terpenes; oxygen uptake rate

## INTRODUCTION

Sustainable management of resources, waste minimization and its valorization have been the common objectives of plans, directives and regulations in recent decades. The main objective is to reduce the negative environmental impacts generated by wastes during their whole life cycle, from production to final disposal. Regarding biodegradable wastes, and as a result of the Directive 1999/31/EC on the limitation of landfills as final destination for this type of waste, different management and treatment options are being implemented, especially the composting process.<sup>1</sup> In recent years, the direct consequence of these plans and policies has been the proliferation in developed countries of new waste treatment plants and the modification of existing ones.

However, the opposition that this type of facility generates in most citizens (social rejection) is well known. This problem regarding organic waste treatment is caused, in many cases, by the inconvenience of unpleasant odors released during the treatment. These odors are mainly associated with the emissions of volatile organic compounds (VOCs, terpenes, alcohols, ketones, sulfur compounds, amines, etc.) and ammonia.<sup>2,3</sup> Nevertheless, the discomfort caused by these emissions is often magnified by a lack of reliable data in existing plants to provide objectivity and scientific rigor to this problem.

The studies of Eitzer<sup>4</sup> and Staley *et al.*<sup>5</sup> are particularly relevant in the characterization of emissions from organic waste biological

treatments. Eitzer<sup>4</sup> determined the VOCs found in the emissions from municipal waste composting plants and their relationship with the process. Staley *et al.*<sup>5</sup> studied the emission of VOCs from aerobic and anaerobic processes. This study emphasized the contribution to the overall emissions of the stripping phenomena caused by the forced aeration of the aerobic processes. Terpenes and ketones were shown to be the most abundant compounds.<sup>4,5</sup>

At pilot scale, Pagans *et al.* determined the influence of the type of waste in the total emission of VOC comparing some urban and industrial wastes.<sup>6</sup> Komilis *et al.* determined the main VOC emitted in yard waste composting (mainly terpenes, alkyl benzenes, ketones and alkanes), food waste (sulfides, acids and alcohols) and the process stage where the emission was higher (thermophilic stage).<sup>3</sup> Goldstein suggested terpenes, alcohols, aldehydes, volatile fatty acids, ammonia and various sulphide compounds were mainly responsible for odor in composting plants.<sup>2</sup>

\* Correspondence to: Antoni Sánchez, Universitat Autònoma de Barcelona, Departament d'Enginyeria Química, Escola d'Enginyeria, Edifici Q, Campus de Bellaterra, 08193-Cerdanyola del Vallès, Spain. E-mail: antoni.sanchez@uab.cat

Composting Research Group, Department of Chemical Engineering, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, 08193, Barcelona, Spain



Other authors have studied the influence of operating parameters, such as aeration or turning frequency, on VOC emissions. Buckner inversely correlated odor level and oxygen concentration.<sup>7</sup> Gage and Ruggieri *et al.* proposed measures to be taken into account in composting plants to minimize the discomfort caused by odor; an adequate preparation of the initial mixture and enough porosity to ensure aerobic conditions during the whole process are some examples of these measures.<sup>8,9</sup>

Puyuelo *et al.* developed a new control strategy for aeration in the composting process.<sup>10</sup> This strategy, based on maximization of the oxygen uptake rate (OUR), was compared with standard controllers in terms of energy demands, aeration requirements and stability of the final compost. According to this work, standard controllers used at industrial composting facilities are the cyclic aeration controller (fixed cycles of on-off airflow) and the oxygen feedback controller (based on airflow manipulation by means of the oxygen content measured in the exhaust gas).

The objective of this work is to study VOC emissions during the composting of the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) under the three different control strategies stated above: OUR maximization control, cyclic control and oxygen feedback control. The study was performed at pilot scale using OFMSW as substrate, since this is a widely studied waste in composting environments. As a secondary objective, the main compounds detected for each controller are also presented.

## MATERIALS AND METHODS

### Waste composted

The waste used in these experiments was source-selected OFMSW mixed with pruning waste as bulking agent. The mixture (with a volumetric ratio 1:1) was collected in a composting plant located in Manresa (Barcelona, Spain), with a particle size 80–120 mm. The impurities fraction in the OFMSW is about 13% in weight, mainly plastics, glass and metals. A total weight of 400 kg was collected to carry out all the experiments with the same material. The mixture was collected in 30-L plastic bags. After collection, a homogeneous sample was used for waste characterization and all the remaining waste was frozen at  $-18^{\circ}\text{C}$  in 1-L sealed bags. Before starting-up each composting experiment, the material was thawed at room temperature for 24 h. Approximately 8 months were necessary to undertake the experiments. Three concurrent rounds were performed, carrying out two simultaneous experiments for each round. It was considered that freezing did not change the biological activity of the waste during this period.<sup>11</sup>

The main parameters of chemical characterization of the initial OFMSW collected and the final products obtained from each experiment are shown in Table 1. Dry matter, organic matter,

organic carbon and total nitrogen were determined according to standard procedures.<sup>12</sup>

### Composting pilot plant

The results presented in this study were obtained at pilot scale using an adiabatic cylindrical reactor with an operating volume of 50 L. Approximately 25 kg of OFMSW and pruning waste were treated in each experiment. A scheme of the pilot reactor is presented in Fig. 1.

The reactor wall was thermally isolated with polyurethane foam in order to avoid heat losses. A perforated plate was fitted into the bottom of the reactor to support the material, to help leachate removal and to optimize the airflow circulation. Two orifices were situated at the bottom of the reactor, one to introduce air from a compressor and another for leachate removal. Two more orifices were situated on the top cover. One was used to insert a Pt-100 sensor for temperature monitoring (Desin Instruments, Barcelona, Spain), which was placed at middle height of the material matrix. The other orifice was used to remove the exhaust gases in order to analyze its composition. Oxygen concentration was continuously measured (and registered every 2 min) with an oxygen sensor (Xgard, Crown, UK) placed after a refrigeration chamber to avoid wet gas passing through the gas analyzer. VOC composition was determined by gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS) after collecting the gas sample in 1-L Tedlar® bags, as explained later.

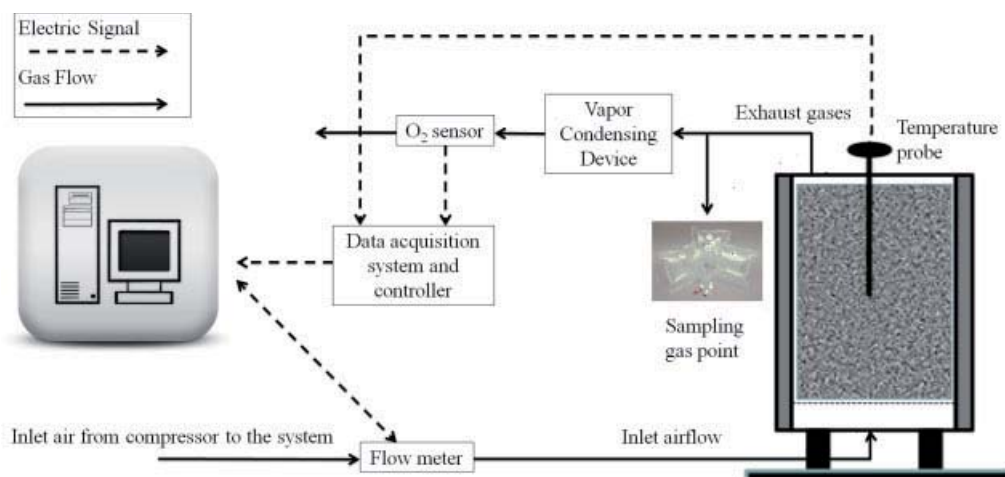
The data acquisition and control system was composed of an acquisition chassis (cDAQ-9172, National Instruments, USA) connected to a personal computer and using LabView 8.6 software (National Instruments, USA). Temperature, exhaust gas oxygen concentration and inlet airflow were monitored during the experimental trials. The temperature probe and oxygen sensor were connected to the data acquisition chassis. The input and output electrical signals of the flow meter were connected directly to the computer through an RS-232 serial port. All data were recorded and shown in a graph or in the program interface from which different control systems could be programmed.

Three different control strategies to regulate the inlet airflow were studied and compared. Two different closed-loop controllers (oxygen feedback control and oxygen uptake rate feedback control) and a third system based on a timed ON–OFF control configuration (airflow regulation by predetermined cycles) were tested. The level of implementation of each controller in full-scale composting plants strongly depends on the composting technology used. In general, static aerated piles use the cyclic controller while most composting reactors (rotatory drums, tunnels or dynamic channels) use the oxygen feedback control. OUR control is not implemented yet in full-scale facilities and it is restricted to lab and pilot plant studies.<sup>10</sup>

**Table 1.** Characterization of the collected OFMSW and the final products obtained after 20 days of experiment under each specific airflow control system. Data presented correspond to triplicate measurements and the corresponding standard deviation

Material	Dry matter (%, wb*)	Organic matter (%, db*)	Organic carbon (%, db)	Total nitrogen (%, db)	Final DRI ( $\text{mg O}_2 \text{ g}^{-1} \text{ DM h}^{-1}$ )	Total air consumption (L)
Initial OFMSW	$33.5 \pm 0.3$	$78 \pm 2$	$43.3 \pm 0.2$	$2.05 \pm 0.07$	$4.2 \pm 0.1$	—
Oxygen feedback control	$31.0 \pm 0.3$	$74 \pm 3$	$41.0 \pm 0.3$	$2.12 \pm 0.10$	$1.5 \pm 0.1$	29 000
Cyclic aeration control	$26.6 \pm 0.5$	$77 \pm 3$	$43.0 \pm 0.4$	$2.36 \pm 0.05$	$1.5 \pm 0.1$	25 000
OUR control	$44.0 \pm 0.9$	$74 \pm 3$	$41.0 \pm 0.2$	$2.42 \pm 0.10$	$1.3 \pm 0.1$	17 000

\*DM: dry matter; wb: wet basis; db: dry basis.



**Figure 1.** Experimental set up of the composting pilot reactor.

Each control strategy was studied in duplicate. The differences found between duplicates were analyzed in terms of total VOC emission for each controller. It was found that the differences between duplicates with the same control strategy were less than 20%, which is a typical value for VOC emissions in the composting process.<sup>3,4</sup>

### Oxygen feedback control

This controller was based on airflow manipulation by means of the oxygen content measured in the exhaust gas. It was necessary to establish an oxygen set point to maintain the system under favorable aerobic conditions. The oxygen set point was fixed between 11.5 and 12.5% of oxygen in air (v/v). Emulating the controllers used at industrial facilities, the controller applied a high flow (3 L min<sup>-1</sup>) for oxygen levels below 11.5% and a low flow (0.2 L min<sup>-1</sup>) for measures over 12.5%, whereas the controller did not take any action when the measure was within this range.

### Cyclic aeration control

This is the most widely used system in aerated windrow facilities. In this case, inlet airflow was automatically regulated by predetermined timed cycles. On the basis of the study presented by Ruggieri *et al.*, the airflow regulation was provided in cycles of 5 min at 5 L min<sup>-1</sup> (0.2 L min<sup>-1</sup> kg<sup>-1</sup> wet matter) and 25 min at 0.2 L min<sup>-1</sup> (8 × 10<sup>-3</sup> L min<sup>-1</sup> kg<sup>-1</sup> wet matter).<sup>13</sup>

### Oxygen uptake rate feedback control (OUR controller)

As explained before, this new control strategy has been presented in Puyuelo *et al.*<sup>10</sup> The main objective of this controller is to obtain automatic airflow regulation to maximize the biological activity in the reactor measured as OUR.

The controller works in cycles of 1 h. The designed OUR control loop compares the variations in OUR between successive cycles according to the airflow applied. First, after completing a cycle, the oxygen level is adjusted to avoid percentages below 5% (v/v). If the level is below this limit, airflow is increased by 50%. If an adequate oxygen level is measured, the next step by the control loop is based on the OUR measure and the applied flow comparison between two consecutive cycles. For both parameters, three situations are possible, i.e. the system determines if the current value is lower than, higher than or equal to the previous one. It is important

to note that different absolute thresholds were established to define superior and inferior limits at which the variation of OUR and airflow can be considered negligible. The limit to detect OUR variation was defined as 0.5% of the maximum OUR achieved in previous experiments in the reactor (about 15 g O<sub>2</sub> h<sup>-1</sup>). Instead, the range considered to act on the airflow measures was 0.05 L min<sup>-1</sup>. Considering this, the controller checks the OUR variation. Next, it determines if the OUR variation obtained is linked with an increase, decrease or constant airflow. From this algorithm, the system regulates the inlet airflow to optimize the OUR achieved during the whole process.<sup>10</sup>

### Stability degree

Using the methodology proposed by Adani *et al.* to assess the biological stability degree,<sup>14</sup> some modifications to this system are detailed next. The Dynamic Respiration Index (DRI) was measured in a self-made dynamic respirometer.<sup>15</sup> The airflow is constant, in this case fixed at 25 mL min<sup>-1</sup> for initial OFMSW and 15 mL min<sup>-1</sup> for treated OFMSW. These airflows are enough to maintain the oxygen above 14% during the whole assay. In these DRI tests, temperature is fixed at 37°C with a water bath and 150 g of sample are placed in a 500 mL Erlenmeyer flask. The oxygen content in the outgoing gases is measured every 5 min with an oxygen sensor (Xgard, Crown, UK). From this assay, the DRI is determined as the maximum average value of respiration activity measured during 24 h. It is expressed in mg O<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> DM (dry matter) h<sup>-1</sup>. A detailed description of the DRI determination procedure can be found in Ponsá *et al.*<sup>15</sup>

### Detection of total VOC concentration

Total VOC content from gaseous samples was determined as the total carbon content using a gas chromatograph (GC) equipped with a flame ionization detector (FID) and a dimethylpolysiloxane column (2 m, 0.53 mm, 3.0 μm column, Tracsil TRB-1, Teknokroma, Barcelona, Spain). The volume injected was 250 μL and the analysis time was 0.5 min. The gas chromatography operating conditions were as follows: isothermal oven temperature 200°C, injector temperature at 250°C, FID temperature at 250°C and carrier gas was helium at 1.5 psi pressure. This column permits the determination of total VOC in a unique peak because it does not separate the compounds. The calibration was carried out with hexane, and the units are mg C m<sup>-3</sup>. All carbon content

compounds are quantified by FID, including methane. Methane was also analyzed by gas chromatography using a flame ionization detector (FID) and a HP-Plot Q column (30 m, 0.53 mm, 40  $\mu\text{m}$ ) with a detection limit of 1 ppmv. The gas chromatograph operation conditions were as follows: oven temperature isothermal at 60 °C, injector temperature 240 °C, FID temperature 250 °C; carrier gas  $\text{N}_2$  at 4 psi pressure. The injected volume was 500  $\mu\text{L}$  and the analysis time was 4 min. Subtracting methane content from total VOC content, total VOC (not including methane) concentration can be obtained.

### Gaseous emission sampling and GC-MS detection

A sample from each process was taken daily in 1-L Tedlar<sup>®</sup> bags. VOC characterization from air samples analyzed by SPME (solid phase micro-extraction)/GC-MS as previously reported in different publications.<sup>16–19</sup>

A manual SPME device and divinylbenzene (DVB)/Carboxen/polydimethylsiloxane (PDMS) 50–30  $\mu\text{m}$  fiber from Supelco (Bellefonte, PA, USA) was used. The compounds were adsorbed from the air samples by exposing the fiber (preconditioned for 1 h at 270 °C, as suggested by the supplier) in a Tedlar bag for 30 min at room temperature. A solution of deuterated *p*-xylene in methanol was used as internal standard for semi-quantitative analysis.

VOC analysis was performed using a Gas Chromatograph Agilent 5975C + 7890 Series GC/MSD. Volatile compounds were separated using a capillary column for VOC (Agilent Technologies DB-624) of 60 m  $\times$  0.25 mm and a film thickness of 1.40  $\mu\text{m}$ . Carrier gas was helium at a flow rate of 0.8 mL  $\text{min}^{-1}$ . VOCs were desorbed by exposing the fiber in the GC injection port for 3 min at 250 °C. A 0.75 mm internal diameter glass liner was used and the injection port was in splitless mode. The temperature program was isothermal for 2 min at 50 °C, raised to 170 °C at a rate of 3 °C  $\text{min}^{-1}$  and finally to 230 °C at a rate of 8 °C  $\text{min}^{-1}$ . The transfer line to the mass spectrometer was maintained at 235 °C. The mass spectra were obtained by electronic impact at 70 eV, a multiplier voltage of 1379 V and collecting data at a *m/z* range of 33–300.

Compounds were identified by comparing their mass spectra with those contained in the NIST (USA) 98 library. A semi-quantitative analysis, for all the identified compounds, was performed by direct comparison with the internal standard.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Process evolution: temperature and total VOC emission

For each control system studied, temperature, oxygen concentration in the exhaust gas and VOC emission are shown in Fig. 2 for one replication. The six processes reached thermophilic conditions before the fourth day of processing with maximum values of temperature around 65 °C. After 20 days, the systems returned to mesophilic conditions. According to the temperature profile and DRI values of the treated material after 20 days of processing (Table 1), the composting process evolution was correct and the final material was properly stabilized.

VOC emissions reached their maximum values in the early days of the process. After the tenth day, VOC emissions were very close to zero in all systems. VOC emissions have been related to the presence of anoxic conditions.<sup>18</sup> Oxygen concentration in the particle-biofilm depends on the oxygen concentration in the free air space of the biomass, the oxygen uptake rate to degrade the substrate and the temperature. Some VOCs are the products of the anaerobic biodegradation that occurs in the biofilm-particle

when oxygen becomes a limiting factor of the aerobic oxidation of the microbial-available substrate, i.e. the dissolved organic matter (DOM).<sup>18–20</sup> Even if the reactor receives enough airflow throughout the process, such as in the case of OUR control, VOC will be also emitted, because when a high DOM concentration exists, there is also a high OUR, which means fast consumption of oxygen and consequently, the oxygen content can be limiting.<sup>20</sup> In general, the peak of emissions was detected during the transition from mesophilic to thermophilic conditions. This has also been observed with other wastes and composting reactors.<sup>6,19</sup> It can be concluded that the achievement of thermophilic conditions contributes to increase these emissions. A possible explanation was provided by Komilis *et al.* who suggested that VOC emissions are more related to process self-heating than to biological decomposition.<sup>3</sup>

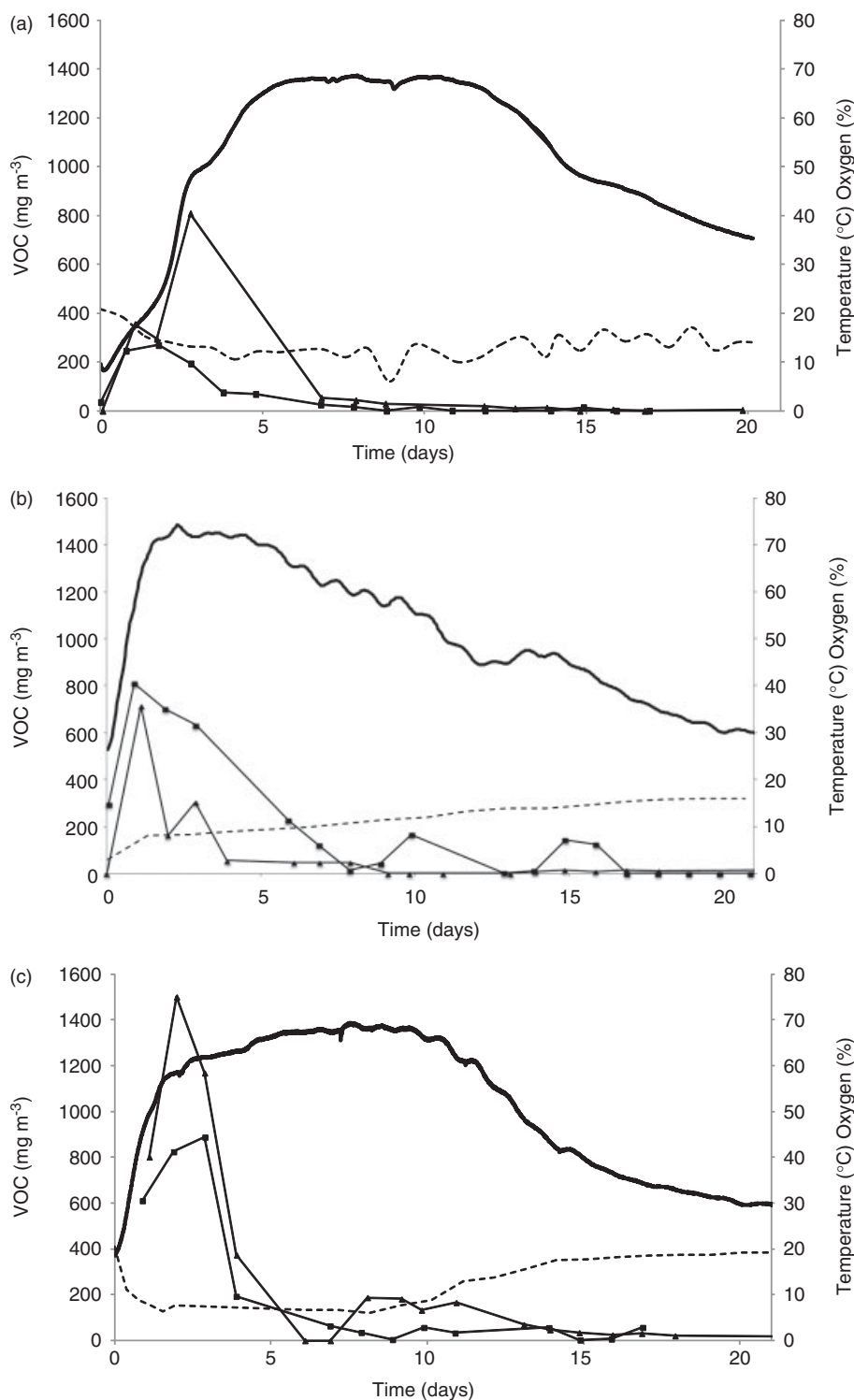
Figure 2(c) shows the evolution of the cyclic controller. In general, it seemed that the evolution was similar to those of the other controllers (2(a) and 2(b)). In the experiment controlled by OUR and the cyclic controller (Fig. 2(b) and 2(c)), the maximum VOC concentration coincided with the maximum temperature. However, in the oxygen feedback controller (Fig. 2(a)), the VOC maximum concentration seemed to be reached 2 days before the maximum temperature. Probably, the main reason was that in the OUR control strategy airflow gradually changes and in feedback control strategies airflow suddenly changes. This could enhance VOC stripping or cause a delay in the achievement of the maximum temperature. In general, it seems that the simultaneous rise of temperature and airflow causes the VOC stripping as observed with other organic wastes.<sup>6</sup>

Finally, it is worth mentioning that the total amount of air used in the OUR controller is lower than that of the other strategies (Table 1), which is a good option to minimize VOC stripping and to reduce energy consumption related to aeration in composting systems. It is also important to note that this low amount of air used does not have any detrimental effect on the compost stability as shown in DRI values (Table 1).

### VOC characterization by SPME/GC-MS

VOC emissions and composition were characterized by SPME/GC-MS. The main objective was identification of the large number of compounds emitted during the composting process. Also, a semiquantitative analysis has been carried out.

The number of molecules detected during the three processes decreased from the thermophilic phase to the end of the composting process. However, to simplify the discussion, VOCs have been classified to the following chemical families: alcohols, esters, furans, ketones, aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, nitride molecules, sulphide molecules and terpenes. Table 2 shows the evolution of the percentages of each VOC family considered for each control strategy, whereas Table 3 presents the predominant compounds of each family. In Table 2, it can be observed that the deviation between duplicates depends on the family considered; however, the order of the percentages detected for each family of compounds was maintained within duplicates (data not shown). It is evident that the origin of VOC families can be diverse, being originally in the waste and then just stripped with air or as a result of metabolic reactions and further stripped. Thus, in some studies, it has been reported that some of these families (alcohols, ketones, aliphatic hydrocarbons, nitride molecules and sulphide molecules) are extensively degraded during the biological process and detected only in the first stages of composting.<sup>21</sup> Scaglia *et al.* found that



**Figure 2.** Evolution of temperature (—), concentration of total VOC measured by GC-FID (triangles, replicate 1; squares, replicate 2), and concentration of oxygen in the reactor (---) for the three aeration strategies studied: oxygen feedback controller (a), OUR controller (b) and cyclic controller (c). Only one profile of temperature and oxygen is shown. Both replicates of VOC emission are presented.

there are some other families that did not show any measurable reduction as a consequence of the process, because they are xenobiotic compounds, as aromatic hydrocarbons or halogenated compounds or other carcinogenic products, such as furans. These families of compounds are simply released by stripping in composting exhaust air.<sup>21</sup> In the present study, halogenated

compounds have not been found during the entire process. These molecules, as furans or aromatic hydrocarbons, have been emitted at very low concentrations during all the process, again as a consequence of stripping.

As can be seen in Table 2, terpenes, which have been described as the main compounds and responsible for odorous pollution in

**Table 2.** Characterization of VOCs families detected for each control strategy during representative periods of time of the composting process. For each family, the average value in percentage with the standard deviation is presented (two replications)

Period	Control strategy	Aromatic hydrocarbons	Ketones	Terpenes	Alcohols	Sulfide compounds	Aliphatic hydrocarbons	Nitride compounds	Furans	Esters
0–2 days	Oxygen	2.0 ± 0.9	9.4 ± 8.9	74.0 ± 6.3	3.2 ± 3.1	9.3 ± 10.6	0.81 ± 0.87	1.1 ± 1.1	0.2 ± 0.2	n.d.
	OUR	1.6 ± 1.7	9.4 ± 8.8	81.9 ± 1.8	3.5 ± 3.8	0.6 ± 0.8	1.6 ± 2.3	1.4 ± 2.0	n.d.	n.d.
	Cyclic	2.2 ± 1.0	5.3 ± 4.6	71.4 ± 12.3	9.5 ± 10.7	4.9 ± 5.2	0.2 ± 0.2	n.d.	0.1 ± 0.1	6.3 ± 10.2
3–4 days	Oxygen	5.6 ± 5.0	4.8 ± 7.1	64.8 ± 18.5	5.7 ± 4.0	18.0 ± 18.2	0.6 ± 0.7	0.5 ± 0.6	n.d.	n.d.
	OUR	1.5 ± 1.3	12.3 ± 8.7	73.0 ± 14.4	8.9 ± 3.7	1.6 ± 1.0	1.5 ± 1.0	1.0 ± 0.7	0.1 ± 0.2	0.1 ± 0.0
	Cyclic	2.0 ± 0.6	7.2 ± 1.3	77.9 ± 8.2	2.3 ± 2.3	8.4 ± 10.9	1.0 ± 0.6	n.d.	0.2 ± 0.2	1.1 ± 1.7
7–8 days	Oxygen	7.3 ± 2.1	2.8 ± 3.3	81.1 ± 13.2	3.4 ± 5.4	1.2 ± 1.5	n.d.	3.4 ± 4.1	n.d.	n.d.
	OUR	0.4 ± 0.1	3.1 ± 1.8	91.5 ± 2.6	1.9 ± 1.3	2.2 ± 0.9	0.5 ± 0.2	0.3 ± 0.1	0.2 ± 0.3	n.d.
	Cyclic	1.1 ± 0.8	9.1 ± 9.3	83.9 ± 6.7	1.8 ± 1.5	2.2 ± 0.5	1.0 ± 0.8	0.5 ± 0.6	0.3 ± 0.2	n.d.
9–10 days	Oxygen	1.1 ± 0.7	5.9 ± 7.6	89.7 ± 5.4	0.5 ± 0.7	2.6 ± 2.8	n.d.	0.2 ± 0.4	n.d.	n.d.
	OUR	0.1 ± 0.2	1.7 ± 0.3	82.9 ± 16.5	1.1 ± 0.6	0.2 ± 0.1	13.4 ± 7.6	0.3 ± 0.1	0.1 ± 0.2	n.d.
	Cyclic	1.1 ± 0.5	8.7 ± 7.0	84.6 ± 2.3	0.1 ± 0.2	3.6 ± 2.0	0.7 ± 1.2	0.4 ± 0.8	0.5 ± 0.4	0.3 ± 0.6
11–14 days	Oxygen	2.0 ± 1.6	3.8 ± 1.6	75.4 ± 20.4	0.2 ± 0.3	1.1 ± 1.0	n.d.	16.8 ± 9.7	n.d.	0.7 ± 1.4
	OUR	0.7 ± 0.8	0.6 ± 0.7	83.3 ± 15.7	1.8 ± 1.7	1.9 ± 3.6	6.7 ± 2.7	5.0 ± 9.6	n.d.	n.d.
	Cyclic	1.0 ± 0.2	7.9 ± 6.7	84.8 ± 3.3	1.7 ± 0.3	2.6 ± 3.2	1.4 ± 1.6	0.2 ± 0.2	0.5 ± 0.2	n.d.
15–18 days	Oxygen	4.7 ± 3.6	2.6 ± 2.1	72.3 ± 31.0	0.1 ± 0.2	0.1 ± 0.2	n.d.	20.2 ± 32.1	n.d.	n.d.
	OUR	1.5 ± 0.8	2.4 ± 2.9	81.5 ± 25.7	0.0 ± 0.0	0.7 ± 0.8	n.d.	13.9 ± 21.8	n.d.	n.d.
	Cyclic	0.5 ± 0.6	6.3 ± 7.8	90.8 ± 9.1	0.9 ± 1.4	0.2 ± 0.2	0.4 ± 0.6	0.2 ± 0.5	0.6 ± 0.8	n.d.

n.d.: not detected (below detection limit).

the OFMSW treatment facilities, is clearly the main family found.<sup>22</sup> The exception was the oxygen control strategy (Table 2), where nitrogen molecules (nitride molecules) were the main VOC family emitted during the sixteenth day of processing. The average percentages of terpenes found during the entire composting process were  $75.3 \pm 9.2\%$ ,  $84.1 \pm 9.8\%$  and  $84.8 \pm 3.5\%$  in the oxygen feedback controller, OUR controller and cyclic controller, respectively. The main terpene molecule detected in this family was limonene (Table 3), which could come from the pruning waste used as bulking agent or from vegetable wastes present in the OFMSW. Indeed, it has been concluded by Pagans *et al.* that the bulking agent ratio (pruning waste:waste) affects VOC emission during the composting process and their elimination by biofiltration. It has also been demonstrated that a steady emission of VOC can be detected even when the biological activity of composting is negligible, according to the low biodegradability of the bulking agent.<sup>6</sup> Thus, high ratios of bulking agent could lead to high emissions of terpenes.<sup>6</sup> Another study shows clearly that terpenes are more related to the material used for composting than to the biological process.<sup>23</sup> According to other authors,<sup>4</sup> terpenes can also be produced as an intermediate of the aerobic metabolism.

The less abundant families detected were furans and esters. Esters were present in all systems but at very low average percentages ( $0.1 \pm 0.2\%$  in oxygen controller, not detected in OUR controller and  $1.1 \pm 1.5\%$  in cyclic controller). Furans, mainly represented by 2-pentyl furan (Table 3), have been reported to be toxic and may be carcinogenic but they are natural compounds that can be found in fruit.<sup>21</sup> This family was found only in the OUR controller ( $0.1 \pm 0.1\%$ ) and the cyclic controller ( $0.4 \pm 0.2\%$ ).

Scaglia *et al.* reported that the main part of alcohols is emitted during the first biostabilization stage, when oxygen could be a limiting factor due to the high microbial activity.<sup>21</sup> Indeed, in the present study, alcohols were emitted mainly during the first half period of the process and practically disappear in the last days of

the process, being around 2% of the overall VOC emissions for the three systems.

Acetone and various cicloketones are the main representatives of the ketones family. These molecules can be produced during alcohol oxidation<sup>24</sup> or can be released from plastic packaging.<sup>5</sup> As shown in Table 2 (oxygen feedback and OUR control systems), ketones were emitted mainly during the first days of the process, and their emission decreased with time. Ketones average emissions in the oxygen feedback and OUR control systems represent  $4.6 \pm 0.8\%$  and  $4.2 \pm 0.2\%$ , respectively, of the overall VOC emissions. For the cyclic controller, the ketones family represents  $7.2 \pm 4.8\%$  of the overall VOC emission and they were randomly emitted during the composting process. Apparently, there is no clear reason for the continued presence of ketones during the whole composting process; it could be attributed to the presence of plastic food packaging material and other impurities often present in the OFMSW. In fact, the OFMSW used had an average of 10% impurities in weight.

Nitride molecules are represented by trimethylamine, a product of the decomposition of plants and animals,<sup>21</sup> and acetamide, which can derive from acetic acid. Cyclic and OUR controllers presented a low average percentage of nitride molecules ( $0.2 \pm 0.3\%$  and  $4.1 \pm 5.3\%$  of the overall VOC emission, respectively). However, in the feedback oxygen control, nitride molecules represent  $8.5 \pm 11.8\%$  of the overall VOC emissions. The major percentage of these compounds was observed during the last days of processing (Table 2). This is the reason why, when considering the overall composition of VOC, the percentage of terpenes is low in the oxygen feedback control. Nitride emissions in the oxygen feedback controller are in agreement with the low nitrogen content of the final product (Table 1).

Dimethyl sulfide has been detected as the main sulphur compound. It has been reported that these emissions come, in part, from leftovers of cooked brassicaceous vegetables.<sup>25</sup> This family represents only  $5 \pm 4.2\%$ ,  $1.2 \pm 1.0\%$  and  $2.9 \pm 1.9\%$  on

**Table 3.** Predominant compounds for each VOC family detected for each control strategy during representative periods of time of the composting process

Period	Control strategy	Aromatic hydrocarbons	Ketones	Terpenes	Alcohols	Sulfide compounds	Aliphatic hydrocarbons	Nitride compounds	Furans	Esters
0–2 days	Oxygen OUR	Phenol	2-nonanone	Limonene	Eucalyptol	Disulfide dimethyl	Dodecane	Trimethylamine	Furan, 2-pentyl	
		p-xylene	2-butanone	Limonene	1-Butanol, 3-methyl-, acetate	Disulfide dimethyl	Dodecane	Trimethylamine		
3–4 days	Cyclic Oxygen	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	2-butanone	Limonene	2-Butanol	Disulfide dimethyl	Dodecane		Furan, 2-pentyl	Butanoic acid, methyl ester
		Butylated Hydroxytoluene	2-butanone	Limonene	2-butanol	Dimethyl trisulfide	Tetradecane	Trimethylamine		
7–8 days	Oxygen OUR	o-Isopropenyl-toluene	2-butanone	Limonene	1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-	Disulfide dimethyl	Tetradecane	Trimethylamine	Furan, 2-pentyl	Butanoic acid, methyl ester
		p-xylene	2-butanone	Limonene	Eucalyptol	Disulfide dimethyl	Eicosane		Furan, 2-pentyl	Octanoic acid, methyl ester
9–10 days	Oxygen OUR	Butylated Hydroxytoluene	2-butanone	Limonene	Eucalyptol	Disulfide dimethyl	Dodecane	Trimethylamine		
		Butylated Hydroxytoluene	Bicyclo[2.2.1]heptan-2-one, 1,7,7-trimethyl	Limonene	3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)	Disulfide dimethyl	Dodecane	Trimethylamine	Furan, 2-pentyl	
11–14 days	Cyclic Oxygen OUR	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	2-butanone	Limonene	Eucalyptol	Disulfide dimethyl	Tetradecane	Trimethylamine	Furan, 2-pentyl	
		Butylated Hydroxytoluene	2-butanone	Limonene	2-butanol	Dimethyl trisulfide		Trimethylamine		
15–18 days	Cyclic Oxygen OUR	Phenol	Cyclohexanone, 5-methyl-2-(1-methylethyl)-, trans-	Limonene	1-Hexanol, 2-ethyl-	Disulfide dimethyl	Tetradecane	Trimethylamine	Furan, 2-pentyl	
		Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	2-butanone	Limonene		Dimethyl trisulfide	Dodecane	Trimethylamine	Furan, 2-pentyl	Butanoic acid, methyl ester
15–18 days	Oxygen OUR	Butylated Hydroxytoluene	2-butanone	Limonene	Benzyl Alcohol	Dimethyl trisulfide		Trimethylamine		Octanoic acid, methyl ester
		Butylated Hydroxytoluene	Cyclohexanone, 5-methyl-2-(1-methylethyl)-, trans-	Limonene		Disulfide dimethyl	Tetradecane	Trimethylamine		
15–18 days	Cyclic Oxygen OUR	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	2-butanone	Limonene	2-butanol	Dimethyl trisulfide	Undecane	Trimethylamine	Furan, 2-pentyl	
		Butylated Hydroxytoluene	2-butanone	Limonene		Disulfide dimethyl		Trimethylamine		
15–18 days	Cyclic Oxygen OUR	Naphthalene	2-butanone	Limonene	2-butanol	Disulfide dimethyl		Trimethylamine		
		Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	2-butanone	Limonene		Dimethyl trisulfide	Dodecane	Trimethylamine	Furan, 2-pentyl	

average of the overall VOC emission for oxygen feedback, OUR and cyclic controllers, respectively.

The aliphatic hydrocarbons family is represented by different large alkanes that probably come from cooked and heated oil and also from food packaging materials.<sup>20</sup> The average percentage over the whole VOC emission was  $0.3 \pm 0.4\%$  for the oxygen feedback controller,  $2.7 \pm 3.1\%$  for the OUR controller and  $0.8 \pm 0.5\%$  of the cyclic controller.

Finally, aromatic hydrocarbons are typically related to the impurities (mainly plastics from packaging) found in the OFMSW<sup>5</sup> and are represented by several benzene derivatives:  $4.0 \pm 0.8$ ,  $0.9 \pm 0.4$  and  $1.1 \pm 0.2$  average percentages for oxygen feedback, OUR and cyclic controllers, respectively.

In summary, overall differences were found in VOC composition according to the strategy used for aeration, but the presence of terpenes is the dominant factor in all cases, with the highest emission of VOC occurring during the first days of process. The importance of these findings is crucial for the development of the equipment for the treatment of VOC in composting facilities.<sup>26</sup>

## CONCLUSIONS

VOC emission and its composition have been evaluated from six experimental pilot composting processes evaluating three different control strategies in duplicate. It could be concluded that the evolution of total VOC emission during the active decomposition stage of the composting process was relatively similar for the different strategies tested, although the overall air consumption is significantly lower in the case of the OUR controller, which can lead to energy savings and a decrease in VOC stripping. As expected, the maximum VOC emission was detected during the first days of the process. However, the results obtained showed some differences in VOC composition according to the aeration strategy used. Terpenes were the main VOC emitted during the composting process, probably due to the presence of the bulking agent and vegetable food. Toxic and carcinogenic compounds, mainly classified as furans, were found in emissions from the experiment operated under OUR control and cyclic control but at very low concentrations. Compounds from the degradation of plastic packaging as aromatic hydrocarbons and ketones were also emitted. In all cases, the level of dispersion found in the VOC emissions is high in the case of the OFMSW, which is an important factor to consider when designing treatment equipments for exhaust gases composting. Regarding this point, it is also remarkable that the OUR controller produced a more steady emissions profile both in flow and in composition.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge the financial support of the Spanish *Ministerio de Ciencia e Innovación* (Project CTM2012-33663). Caterina Maulini has a pre-doctoral scholarship from the Spanish *Ministerio de Ciencia e Innovación* (BES-2010-038756).

## REFERENCES

- Commission of the European Community, 2008. Green Paper on the management of bio-waste in the European Union, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31999L0031:EN:NOT> (Accessed April 2013).
- Goldstein N, Getting to know the odor compounds. *Biocycle* **43**:42–44 (2002).
- Komilis DP, Ham RK and Park JK, Emission of volatile organic compounds during composting of municipal solid wastes. *Water Res* **38**:1707–1714 (2004).
- Eitzer BD, Emissions of volatile organic chemicals from municipal solid waste composting facilities. *Environ Sci Technol* **29**:896–902 (2005).
- Staley BF, Xu F, Cowie SJ, Barlaz MA and Hater GR, Release of trace organic compounds during the decomposition of municipal solid waste components. *Environ Sci Technol* **40**:5984–5991 (2006).
- Pagans E, Font X and Sánchez A, Emission of volatile organic compounds from composting of different solid wastes: abatement by biofiltration. *J Hazard Mater* **131**:179–186 (2006).
- Buckner SC, Michel FC, Rynk RF and Hoiting HAJ (eds), Proceedings of the International Symposium Compost and Compost Utilization, Columbus (Ohio) (2002).
- Gage J, Checklist for odor management at compost facilities. *Biocycle* **44**:42–47 (2003).
- Ruggieri L, Gea T, Artola A and Sánchez A, Air filled porosity measurements by air pycnometry in the composting process: a review and correlation analysis. *Bioresource Technol* **100**:2655–2666 (2009).
- Puyuelo B, Gea T and Sánchez A, A new control strategy for composting process based on the oxygen uptake rate. *Chem Eng J* **165**:161–169 (2010).
- Pognani M, Barrena R, Font X and Sánchez A, Effect of freezing on the conservation of the biological activity of organic solid wastes. *Bioresource Technol* **104**:832–836 (2012).
- The US Department of Agriculture and The US Composting Council, 2001. Test Methods for the Examination of Composting and Compost, Edaphos International, Houston.
- Ruggieri L, Gea T, Mompeó M, Sayara T and Sánchez A, Performance of different systems for the composting of the source-selected organic fraction of municipal solid waste. *Biosystems Eng* **101**:78–86 (2008).
- Adani F, Ubbiali P and Genevini P, The determination of biological stability of composts using the dynamic respiration index: the results of experience after two years. *Waste Manage* **26**:41–48 (2006).
- Ponsá S, Gea T and Sánchez A, Different indices to express biodegradability in organic solid wastes. *J Environ Qual* **39**:706–712 (2010).
- Davoli E, Gangai ML, Morselli L and Tonelli D, Characterisation of odorants emissions from landfills by SPME and GC-MS. *Chemosphere* **51**:357–368 (2003).
- Pierucci P, Porazzi E, Martinez MP, Adani F, Carati C, Rubino FM, Colombi A, Calcaterra E and Benfenati E, Volatile organic compounds produced during the aerobic biological processing of municipal solid waste in a pilot plant. *Chemosphere* **59**:423–430 (2005).
- D'Imporzano G, Crivelli F and Adani F, Biological compost stability influences odor molecules production measured by electronic nose during food-waste high-rate composting. *Sci Total Environ* **402**:278–286 (2008).
- Orzi V, Cadena E, D'Imporzano G, Artola A, Davoli E, Crivelli M and Adani F, Potential odor emission measurement in organic fraction of municipal solid waste during anaerobic digestion: relationship with process and biological stability parameters. *Bioresource Technol* **101**:7330–7337 (2010).
- Hamelers HVM, Modeling composting kinetics: a review of approaches. *Rev Environ Sci Biotechnol* **3**:331–342 (2004).
- Scaglia B, Orzi V, Artola A, Font X, Davoli E, Sánchez A and Adani F, Odours and volatile organic compounds emitted from municipal solid waste at different stage of decomposition and relationship with biological stability. *Bioresource Technol* **102**:4638–4645 (2011).
- Font X, Artola A and Sánchez A, Detection, composition and treatment of volatile organic compounds from waste treatment plants. *Sensors* **11**:4043–4059 (2011).
- Büyüksönmez F and Evans J, Biogenic emissions from green waste and comparison to the emissions resulting from composting. Part II: volatile organic compounds (VOCs). *Compost Sci Util* **15**:191–199 (2007).
- Widdel F, Growth of methanogenic bacteria in pure 2-propanol and other alcohols as hydrogen donors. *Appl Environ Microbiol* **51**:1056–1062 (1986).
- Maruyama FT, Identification of dimethyl trisulfide as a major aroma component of cooked brassicaceous vegetable. *J Food Sci* **35**:540–543 (2006).
- Colón J, Martínez-Blanco J, Gabarrell X, Rieradevall J, Font X, Artola A and Sánchez A, Performance of an industrial biofilter from a composting plant in the removal of ammonia and VOCs after material replacement. *J Chem Technol Biotechnol* **84**:1111–1117 (2009).

## 4.2

### **A systematic study of the gaseous emissions from biosolids composting: Raw sludge versus anaerobically digested sludge**

Caterina Maulini-Duran, Adriana Artola, Xavier Font i Antoni Sánchez.

Publicat el 29 de juliol de 2013 a la revista *Bioresource Technology* 147, 43-51.

DOI 10.1016/j.biortech.2013.07.118

L'emissió de COV i d'amoníac contribueixen a la contaminació odorífera, així com el metà i l'òxid nítrós contribueixen considerablement a l'efecte hivernacle. Aquests quatre compostos es troben en les emissions gasoses derivades del tractament de residus mitjançant el compostatge. En aquest apartat s'investiguen i es comparen les emissions derivades del procés de compostatge de fangs d'EDAR frescos amb el procés de compostatge de fangs d'EDAR digerits mitjançant un procés de digestió anaeròbia.







# A systematic study of the gaseous emissions from biosolids composting: Raw sludge versus anaerobically digested sludge



Caterina Maulini-Duran, Adriana Artola\*, Xavier Font, Antoni Sánchez

Composting Research Group, Department of Chemical Engineering, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, 08193 Barcelona, Spain

## HIGHLIGHTS

- Anaerobically digested (ADS) and raw sludge (RS) composting emissions are compared.
- Emission factors for VOCs, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O have been determined.
- VOC identification indicates dominance of the terpene family during both processes.
- Quantitative VOC determination shows dimethyl disulfide as the main VOC emitted.

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 5 June 2013

Received in revised form 19 July 2013

Accepted 25 July 2013

Available online 29 July 2013

### Keywords:

Composting  
Gaseous emissions  
Greenhouse gases  
Sludge  
VOC

## ABSTRACT

Volatile organic compound (VOC) and ammonia, that contribute to odor pollution, and methane and nitrous oxide, with an important greenhouse effect, are compounds present in gaseous emission from waste treatment installations, including composting plants. In this work, gaseous emissions from the composting of raw (RS) and anaerobically digested sludge (ADS) have been investigated and compared at pilot scale aiming to provide emission factors and to identify the different VOC families present. CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O emissions were higher in ADS composting (0.73 and 0.55 kg Mg<sup>-1</sup> sludge, respectively) than in RS composting (0.01 kg Mg<sup>-1</sup> sludge for both CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O). NH<sub>3</sub> and VOCs emitted were higher during the RS composting process (19.37 and 0.21 kg Mg<sup>-1</sup> sludge, respectively) than in ADS composting (0.16 and 0.04 kg Mg<sup>-1</sup> sludge). Significant differences were found in the VOC compositions emitted in ADS and RS composting, being more diverse in RS than ADS composting.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

During the mechanical, biological and chemical treatment of wastewater, large amounts of sludge are generated. Sludge is rich in organic matter, nitrogen, phosphorus, calcium, magnesium, sulfur and other microelements, which makes wastewater sludge a useful raw material to be composted. In addition to these elements, sludge can also contain toxic compounds (heavy metals, pesticides) and pathogenic organisms (bacteria, eggs of parasites) (Kosobucki et al., 2000).

Composting is a suitable treatment for sewage sludge from municipal wastewater treatment plants (Pagans et al., 2006a; Gea et al., 2007). Due to its high moisture content, sludge cannot be composted alone; sludge needs to be mixed with a dry material that acts as a bulking agent, absorbing the excess moisture and providing the composting mass with an appropriate degree of porosity for aeration (Sánchez Monedero et al., 2001; Tremier et al., 2005). Sludge characteristics depend on the origin of the water treated, as well as on the treatment followed (especially if the sludge is raw or anaerobically digested).

Sustainable management of resources, waste minimization and valorization of waste have been the common objectives of plans, directives and regulations in recent decades. In recent years, there has been a proliferation, either in Spain or Europe, of new waste treatment plants as a result of the Directive 1999/31/EC on the limitation of landfill as final destination for organic wastes, especially biological treatment plants (Commission of the European Community, 2008). However, the social rejection that this type of facility provokes from citizens is well-known. In many cases, the problem

*Abbreviations:* VOC, volatile organic compound; RS, raw sludge; ADS, anaerobically digested sludge; OUR, oxygen uptake rate; DRI, dynamic respiration index; GC-MS, gas chromatography–mass spectrometry; GHG, greenhouse gas; SPME, solid phase micro extraction; DVB, divinylbenzene; PDMS, polydimethylsiloxane; IS, internal standard; DOM, dissolved organic matter.

\* Corresponding author. Address: Universitat Autònoma de Barcelona, Departament d'Enginyeria Química, Escola d'Enginyeria, Edifici Q, Campus de Bellaterra, 08193 Cerdanyola del Vallès, Spain. Tel.: +34 935814480; fax: +34 935812013.

E-mail address: [adriana.artola@uab.cat](mailto:adriana.artola@uab.cat) (A. Artola).

regarding organic waste treatment is caused by the inconvenience of the unpleasant odors released during the biological treatment.

These odors are associated mainly with the emissions of volatile organic compounds (VOCs) (e.g., terpenes, alcohols, ketones, sulfur-containing compounds and amines) and ammonia (Goldstein, 2002; Komilis et al., 2004). However, the discomfort caused by these emissions is often magnified by a lack of reliable data from the existing plants, which could provide objectivity and scientific rigor to this topic. In addition to VOCs, other compounds emitted during the composting process are  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2\text{O}$ , which are considered greenhouse gases (GHGs). Although composting or anaerobic digestion are generally considered environmentally beneficial, they can increase or decrease their benefits depending on the associated emissions (Colón et al., 2012).

Eitzer (1995) and Staley et al. (2006) have performed studies that are particularly relevant for the characterization of emissions from organic waste biological treatments. Eitzer (1995) exhaustively determined the volatile organic compounds present in the emissions from municipal waste composting plants and their relationship to the process. Staley et al. (2006) studied the emission of VOCs from aerobic and anaerobic processes. This study emphasized the contribution to the overall emissions of the stripping phenomena caused by the forced aeration in the aerobic processes. Terpenes and ketones were determined as the most abundant compounds. On the pilot scale, Pagans et al. (2006b) determined the influence of the type of waste in the total emission of VOCs, comparing certain urban and industrial wastes. Komilis et al. (2004) determined the main VOCs emitted in yard waste composting (mainly terpenes, alkylbenzenes, ketones and alkanes), food waste (sulfides, acids and alcohols), and the process stage where the emissions were higher (thermophilic stage). Goldstein (2002) suggested terpenes, alcohols, aldehydes, volatile fatty acids, ammonia, and various sulfur-containing compounds as being mainly responsible for the odor in composting plants.

$\text{NH}_3$  emissions are related directly to the content of ammonium, urea and other organic nitrogen in the biomass.  $\text{NH}_3$  emissions depend on temperature, aeration and the pH value of the composting material (Hellebrand and Kalk, 2001).

$\text{N}_2\text{O}$  is emitted during biological nitrogen removal through nitrification and subsequent denitrification (He et al., 2000; Sánchez Monedero et al., 2001). In both processes, nitrous oxide is formed, but a detailed understanding of the factors that produce nitrous oxide emissions is currently missing. Because nitrous oxide has a greenhouse gas potential approximately 300 times greater than that of carbon dioxide (IPCC, 2007), nitrous oxide can contribute strongly to the carbon footprint of the composting plant.

$\text{CH}_4$  is formed as a byproduct of microbial respiration in severely anaerobic environments when carbon is the only electron acceptor available. Carbon is used as an electron acceptor when other more energetically favorable electron acceptors, including oxygen, nitrogen, iron, manganese and sulfur, have been exhausted (Brown et al., 2008).

The objective of this work was to study and update the current knowledge of the VOC,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_3$  emissions during the composting process for sludge produced in wastewater treatment plants. To determine these emissions, the two primary types of sludge currently produced in these plants, anaerobically digested sludge and raw sludge, have been composted on the pilot scale with continuous aeration based on an oxygen uptake rate (OUR) maximization control. Emission factors (amount of compound emitted per amount of waste treated) are provided for the studied compounds. Emission factors permit the comparison among treatment processes with different inputs and scales. Special attention has been directed to VOC emissions, identifying and quantifying the main compounds emitted.

## 2. Methods

### 2.1. Waste composted

The wastes used in these experiments were raw sludge (RS) from a wastewater treatment plant located in Manresa (Barcelona, Spain) and anaerobically digested sludge (ADS) from a wastewater treatment plant located in Sabadell (Barcelona, Spain). Both plants serve a large population (more than 100,000 inhabitants) and include nitrification–denitrification and anaerobic digestion of sludge. In both cases, sludge samples were taken from the wastewater treatment plant after the dewatering step (centrifugation). Sludge was mixed in the laboratory with wood chips as a bulking agent with a volumetric ratio of 1:3. Air-filled porosity was determined using an air pycnometer according to previous studies (specific details about the methodology can be found in Ruggieri et al., 2009). The results for air-filled porosity were 41.8% and 47.8% in RS and ADS experiments, respectively. These values are within the range recommended for an adequate development of the composting process of sludge (Ruggieri et al., 2009). Experiments were performed on the pilot scale (50 L reactors) and in duplicate. After collection and mixing, a homogeneous sample from both sludge samples and each mixture was stored at  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  to be used for waste characterization.

The main characterization parameters of the initial sludge collected, the composted mixture and the final products obtained from each experiment are presented in Table 1.

### 2.2. Composting pilot plant

The results presented in this study were obtained on the pilot scale using two near-to-adiabatic non commercial cylindrical reactors with an operating volume of 50 L. A schematic diagram of the pilot reactor and a detailed description can be found in Puyuelo et al. (2010).

Gas samples were collected in 1 L Tedlar<sup>®</sup> bags for VOCs,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  and  $\text{NH}_3$  determination. Also a 250 mL glass gas collector was used for samples taken for VOC composition determination.

The data acquisition and control system consisted of an acquisition chassis (cDAQ-9172, National Instruments, USA) connected to a PC and using LabView 8.6 software (National Instruments, USA). Temperature (PT100 sensor, Desin Instruments, Barcelona, Spain), exhaust gas oxygen concentration (Xgard, Crown, UK) and inlet airflow were monitored during the experimental trials. The temperature probe and oxygen sensor were connected to the data acquisition chassis. The input and output electrical signals of the flow meter were connected directly to the PC through an RS-232 serial port. All data were recorded and presented in a graph or in the program interface from the OUR control.

This control strategy has been presented in Puyuelo et al. (2010). The main objective of this controller is to obtain an automatic airflow regulation to maximize the biological activity in the reactor measured as OUR. OUR control permits the optimization of energy consumption during the process while achieving a high degree of stability in the final product. Briefly, the controller works in cycles of 1 h. The designed OUR control loop compares the variations in the OUR measurements reached among the successive cycles according to the airflow applied. After completing a cycle, the oxygen level is revised to avoid percentages below 5% (v/v). If the level is below this limit, airflow will be increased by 50%. If an adequate oxygen level has been measured, the next step will be the control loop based on the OUR measurement and the applied flow comparison between two consecutive cycles. For both parameters, three situations are possible, i.e., the system determines if the current value is lower than, higher than or equal

**Table 1**

Characterization of the initial RS and ADS, the mixture with bulking agent and final products obtained after 12 days of experiment (RS-I and RS-II: duplicates for raw sludge composting; ADS-I and ADS-II: duplicates for anaerobically digested sludge composting).

Material	Dry matter (% wb <sup>a</sup> )	Organic matter (% db <sup>a</sup> )	DRI <sup>a</sup> (mg O <sub>2</sub> g <sup>-1</sup> OM h <sup>-1</sup> )	Total organic carbon (% db)	Total nitrogen Kjeldahl (% db)	pH	Conductivity (μs/cm)
Raw sludge	21.1 ± 0.2	80.2 ± 0.1	5.2 ± 0.9	72 ± 9	3.2 ± 0.2	7.02	1299
Mixture RS- bulking agent	45 ± 6	95.7 ± 0.9	1.6 ± 0.3	74 ± 4	2.4 ± 0.4	7.02	968
RS-I (final product)	37 ± 1	94 ± 2	1.07 ± 0.02	72 ± 4	2.98 ± 0.02	8.78	1065
RS-II (final product)	32 ± 2	94 ± 2	0.50 ± 0.06	72 ± 8	2.9 ± 0.1	8.99	1322
Anaerobically digested sludge	17.1 ± 0.1	70.3 ± 0.5	1.2 ± 0.1	69 ± 6	7 ± 1	7.94	1153
Mixture ADS- bulking agent	42 ± 1	85 ± 3	0.56 ± 0.04	70 ± 6	5.5 ± 0.3	7.95	943
ADS-I (final product)	28.8 ± 0.7	85 ± 1	0.43 ± 0.07	63 ± 9	2.2 ± 0.4	8.24	1067
ADS-II (final product)	30.2 ± 0.8	85 ± 1	0.55 ± 0.03	65 ± 3	2.95 ± 0.04	8.19	1084

<sup>a</sup> OM, Organic Matter; wb, wet basis; db, dry basis; DRI: Dynamic Respirometric Index.

to the previous value. Different absolute thresholds were established to define the superior and inferior limits in which the variation of OUR and airflow can be considered negligible. The limit to detect OUR variation was defined as 0.5% of the maximum OUR achieved in previous experiments in the reactor (approximately 15 g O<sub>2</sub> h<sup>-1</sup>). The range considered for the airflow measurements was 0.05 L min<sup>-1</sup>. Considering the airflow measurements, the controller checks the OUR variation. Next, the controller determines if the OUR variation obtained is linked to an increase, decrease or a constant airflow. From this algorithm, the system regulates the necessary inlet airflow to optimize the OUR achieved during the whole process and ensures the prevalence of full aerobic conditions.

### 2.3. Stability degree

On the basis of the methodology proposed by Adani et al. (2006) to assess the degree of biological stability, the dynamic respiration index (DRI) was measured using a respirometer (Ponsá et al., 2010). Briefly, the determination consists of placing 150 g of sample in a 500 mL Erlenmeyer flask and incubating the sample in a water bath at 37 °C. A constant airflow was supplied through the sample, and the oxygen content in the outgoing gases was measured. From this assay, DRI was determined as the maximum average value of respiration activity measured during 24 h, expressed in mg O<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> OM h<sup>-1</sup>.

### 2.4. Determination of gaseous emissions

VOC, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O analysis was performed by means of gas chromatography (Agilent Technologies 6890N Network GC system, Madrid, Spain) as explained in Colón et al. (2012).

Ammonia concentration was measured in situ at the gas outlet of the composting reactor by means of an ammonia sensor (Industrial Scientific sensor iTX-T82, Oakdale, PA, USA) with a measurement range of 0–1200 ppmv. The sensor was placed inside a hermetic recipient with inlet and outlet holes that allowed gas circulation. The measurement was taken when the value was stabilized during a period of constant flow. Ammonia was measured just before the water trap installed to protect the rest of measurement devices from moisture avoiding ammonia retention in water eliminated from the gaseous flow.

### 2.5. GC–MS detection

A sample from each process was taken daily in a 250 mL glass gas collector. VOC characterization was performed using air samples analyzed by SPME (solid phase micro extraction)/GC–MS as previously reported in different publications (Davoli et al., 2003; d'Imporzano et al., 2008; Orzi et al., 2010).

A manual SPME device with divinylbenzene (DVB)/Carboxen/polydimethylsiloxane (PDMS) 50–30 μm fiber from Supelco (Bellefonte, PA, USA) was used. The compounds were adsorbed from the air samples by exposing the fiber (preconditioned for 1 h at 270 °C, as suggested by the supplier) to the sample in the glass gas collector for 30 min at room temperature. A solution of deuterated *p*-xylene in methanol was used as internal standard (IS).

VOC characterization was performed using a Gas Chromatograph (Agilent 5975C) coupled with a 7890 series GC/MSD. Volatile compounds were separated using a capillary column for VOCs (Agilent Technologies DB-624) measuring 60 m × 0.25 mm with a film thickness of 1.40 μm. Carrier gas was helium at a flow rate of 0.8 mL min<sup>-1</sup>. VOCs were desorbed by exposing the fiber in the GC injection port for 3 min at 250 °C. A 0.75 mm internal diameter glass liner was used, and the injection port was in splitless mode. The temperature program was isothermal for 2 min at 50 °C, raised to 170 °C at a rate of 3 °C min<sup>-1</sup> and, finally, to 230 °C at a rate of 8 °C min<sup>-1</sup>. The transfer line to the mass spectrometer was maintained at 235 °C. The mass spectra were obtained by electron ionization at 70 eV, a multiplier voltage of 1379 V and collecting data over the mass range of 33–300.

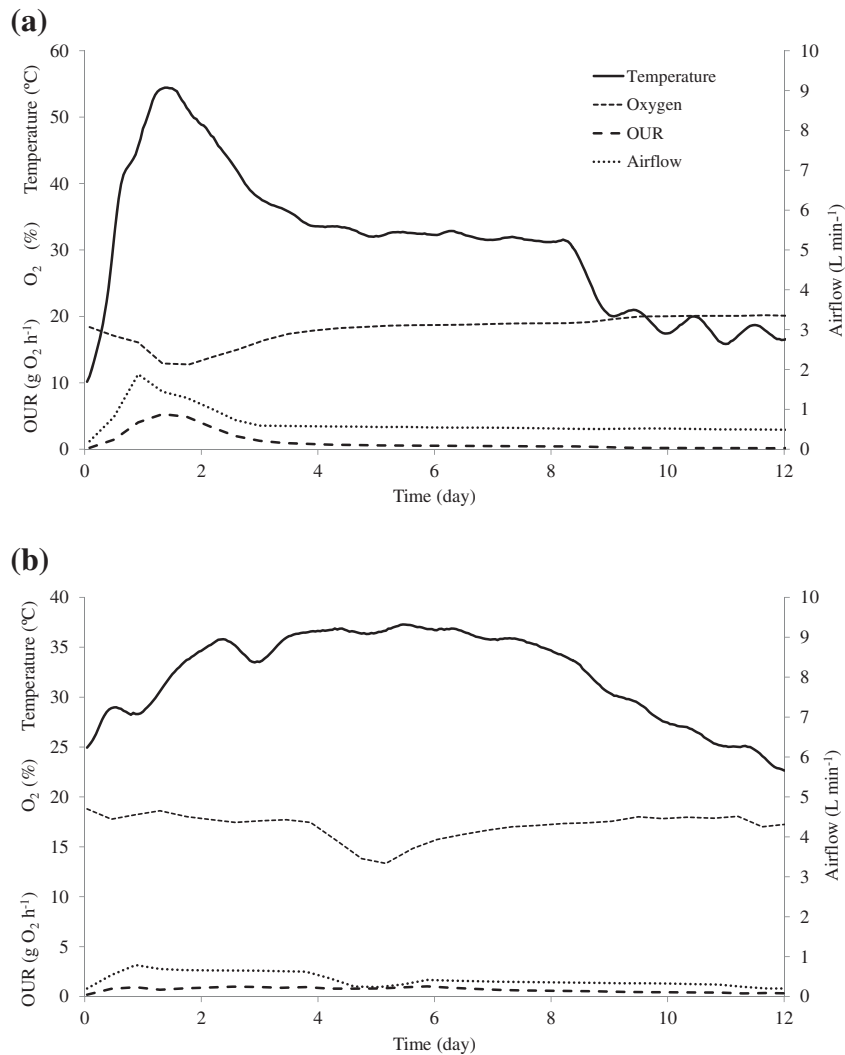
Deuterated *p*-xylene has been used to determine the fiber and GC–MS response factors for 15 typical compounds emitted in composting processes according to the literature (Rosenfeld and Suffet, 2004; Scaglia et al., 2011; Suffet et al., 2009). These 15 compounds have been diluted in methanol at the same concentration as deuterated *p*-xylene. This solution (10 μL) has been injected into the glass gas collector with 10 μL of deuterated *p*-xylene in methanol solution. The fiber had been exposed for 30 min to the resulting solution and injected into the GC–MS using the same method as described above. The area obtained for each compound has been compared to deuterated *p*-xylene to determine each response factor. The aim of determining these response factors is to gain the ability to make a more confident quantitative analysis.

Compounds were identified by comparing their mass spectra with the mass spectra contained in the NIST (USA) 98 library. A semi-quantitative analysis for all the identified compounds was performed by direct comparison with the internal standard. Quantitative analysis was performed for *m*-xylene, *n*-decane, alpha-pinene, beta-pinene, limonene, toluene, dimethyl disulfide, hexanal, styrene, cyclohexanone, nonanal, decanal, eucalyptol, pyridine and 2-pentanone.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Process evolution

For each waste composted, temperature, airflow, oxygen concentration and OUR profiles were determined. Fig. 1 shows profiles of all these parameters for one RS composting process (replicate



**Fig. 1.** Evolution of temperature, airflow, OUR profile and oxygen percentage. Due to the similarity of temperature, flow, oxygen and OUR profiles, only one graph is shown for the RS composting process (a) and another for the ADS composting process (b), representing the four trials carried out. Legend in a is the same for b.

RS-I, Fig. 1a) and for one ADS composting process (Replicate ADS-II, Fig. 1b), representing the four trials carried out.

During the composting of raw sludge, the process reached thermophilic conditions before the first day of processing with maximum values of approximately 55 °C in both replicates. After three days, the system returned to mesophilic conditions. The thermophilic peak matched with the lowest oxygen value and the highest OUR value and therefore the highest airflow. According to the temperature profile and DRI values of the final material, in both replicates after 12 days of processing (Table 1), the composting process evolution was correct, and the final product was stabilized.

Regarding the composting of anaerobically digested sludge, the anaerobically digested sludge did not achieve thermophilic conditions, reaching maximum temperatures of approximately 40 °C. Previous studies reported that maximum temperatures and time maintained in ADS composting are lower than the same parameters for raw sludge. Maximum temperatures reached are related to the initial DRI value of the sludge:bulking agent mixture (Gea et al., 2007). About the stability degree, as observed in Table 1, the DRI of the initial mixture was highly similar to the DRI of both final products, ADS-I and ADS-II, possibly explaining why the maximum temperature values were notably low, as the DRI mixture

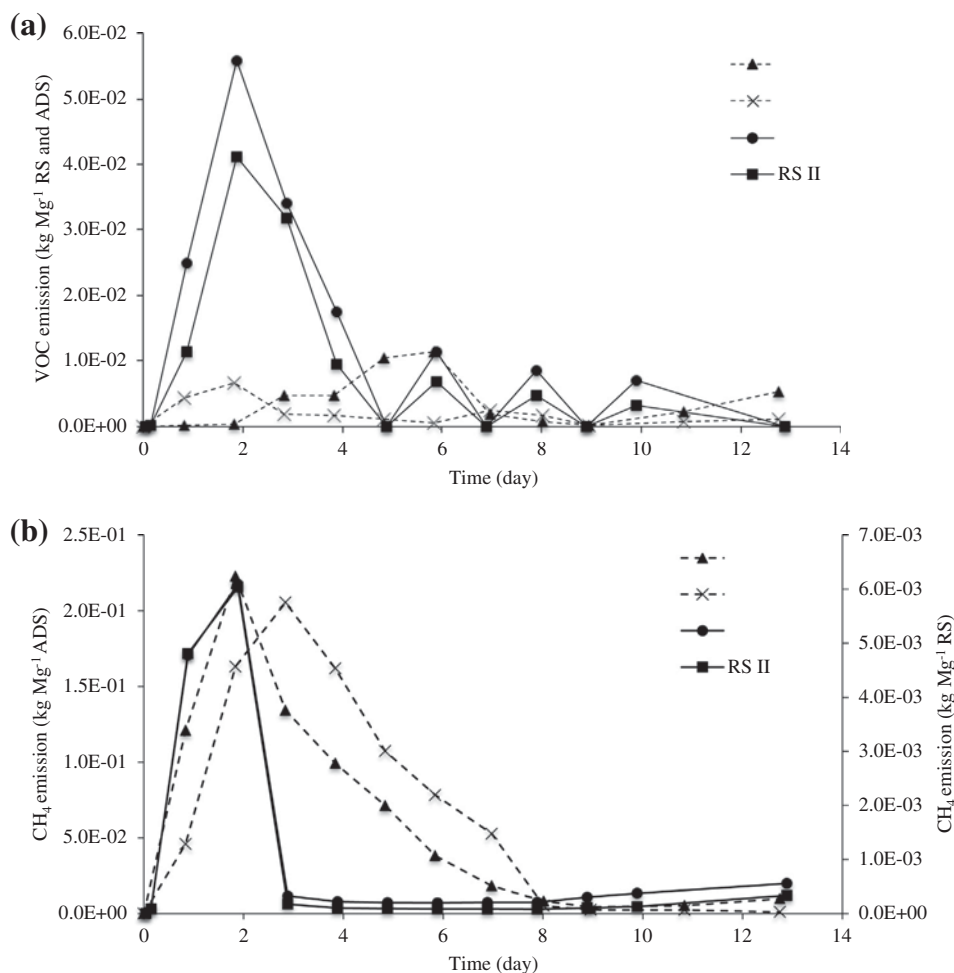
values in ADS were already stable values. This sludge was biologically treated by anaerobic digestion in the original wastewater treatment plant before the laboratory-scale composting process, indicating an important stabilization of the organic matter and removing the potential for a full composting process. A high proportion of bulking agent (1:3 v:v) was necessary to adjust the moisture content, contributing to a lower biological activity for the mixture. The entire process evolution is shown in Fig. 1b. After 12 days, the systems returned to room temperature in both ADS replicates.

### 3.2. Gaseous emissions

The daily evolution of VOC, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> emissions for each experiment is shown in Fig. 2. In Table 2, the total emissions of VOC, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> are also summarized for each trial in terms of kg of compound emitted per mg of sludge treated.

#### 3.2.1. CH<sub>4</sub> emissions

During the composting process, the main mechanism favoring CH<sub>4</sub> emissions is related to the presence of anaerobic zones. The occurrence of low oxygen zones could be due to excessive moisture and insufficient porosity or an inappropriate aeration system



**Fig. 2.** Daily emission factors ( $\text{kg of compound Mg}^{-1}$  treated sludge) evolution of VOCs (a),  $\text{CH}_4$  (b),  $\text{N}_2\text{O}$  (c) and  $\text{NH}_3$  (d) for RS-I, RS-II, ADS-I and ADS-II. In the case of b–d, the left axis corresponds to ADS composting emissions and the right axis corresponds to RS composting emissions.

strategy (Amlinger et al., 2008; Puyuelo et al., 2010). In this case, moisture (Table 1) and porosity (41.8% for RS and 47.8% for ADS) were within the optimal ranges (Ruggieri et al., 2009). Although the aeration system (OUR controller) supplied sufficient airflow, the presence of a high content of rapidly biodegradable organic matter could lead to oxygen depletion, thus creating anaerobic areas in the solid matrix. This has also been observed in wastes with a high rapidly biodegradable matter content such as food wastes due to compaction effects (He et al., 2000). In the RS composting process, methane is released during the two first days (Fig. 2b) at the same time that the process reaches the thermophilic stage (Fig. 1a). The highest emissions were detected during the high-rate stage, as has recently been described by Ahn et al. (2011) during dairy manure composting.

Fig. 2b, shows that the level of methane emitted by the ADS composting process is 60 times higher than methane emitted in RS experiments. In ADS experiments, methane is emitted during the first 8 days of processing, possibly as a consequence of the stripping of  $\text{CH}_4$  produced in the previous anaerobic digestion process. The sludge comes from an anaerobic digestion process and contains a high quantity of anaerobic bacteria, which can be reactivated under low oxygen concentrations to produce methane.

### 3.2.2. $\text{N}_2\text{O}$ emissions

Temperature, nitrogen content and aeration rate are parameters related to  $\text{N}_2\text{O}$  emissions (Hellebrand and Kalk, 2001). Several authors have shown that the highest  $\text{N}_2\text{O}$  emissions are detected

during the initial step of the composting process (He et al., 2000), but there is no information, to the best of our knowledge, concerning the entire emissions from several types of sludge. Fig. 2c, shows a clear difference observed in the behavior of  $\text{N}_2\text{O}$  emissions during RS and ADS composting. Emissions of RS were produced in the first days of the composting process. In ADS composting, the maximum emissions were detected on the eighth process day. Nevertheless, Fukumoto et al. (2003) suggested that temperature inhibits mechanisms for  $\text{N}_2\text{O}$  generation, and in the case of RS, maximum  $\text{N}_2\text{O}$  emissions coincided with the maximum temperature. During the first days of ADS composting, low levels of  $\text{N}_2\text{O}$  were emitted, but from the eighth day, high  $\text{N}_2\text{O}$  concentrations were detected in accordance with the moment that ammonia emission decreases, as also suggested by Fukumoto et al. (2003). Other authors have observed that thermophilic temperatures do not favor nitrification process and  $\text{N}_2\text{O}$  from denitrification is also observed in the maturation stage (He et al., 2000). More research is necessary to explore the mechanisms and dynamics of nitrification and denitrification in composting (Sánchez Monedero et al., 2001).

### 3.2.3. $\text{NH}_3$ emissions

$\text{NH}_3$  emissions are dependent on C/N ratio, temperature, pH and airflow (Hellebrand and Kalk, 2001). In a comprehensive study about  $\text{NH}_3$  emission from several highly biodegradable organic wastes, Pagans et al. (2006a) demonstrated an exponential trend of  $\text{NH}_3$  emissions during the thermophilic phase of composting

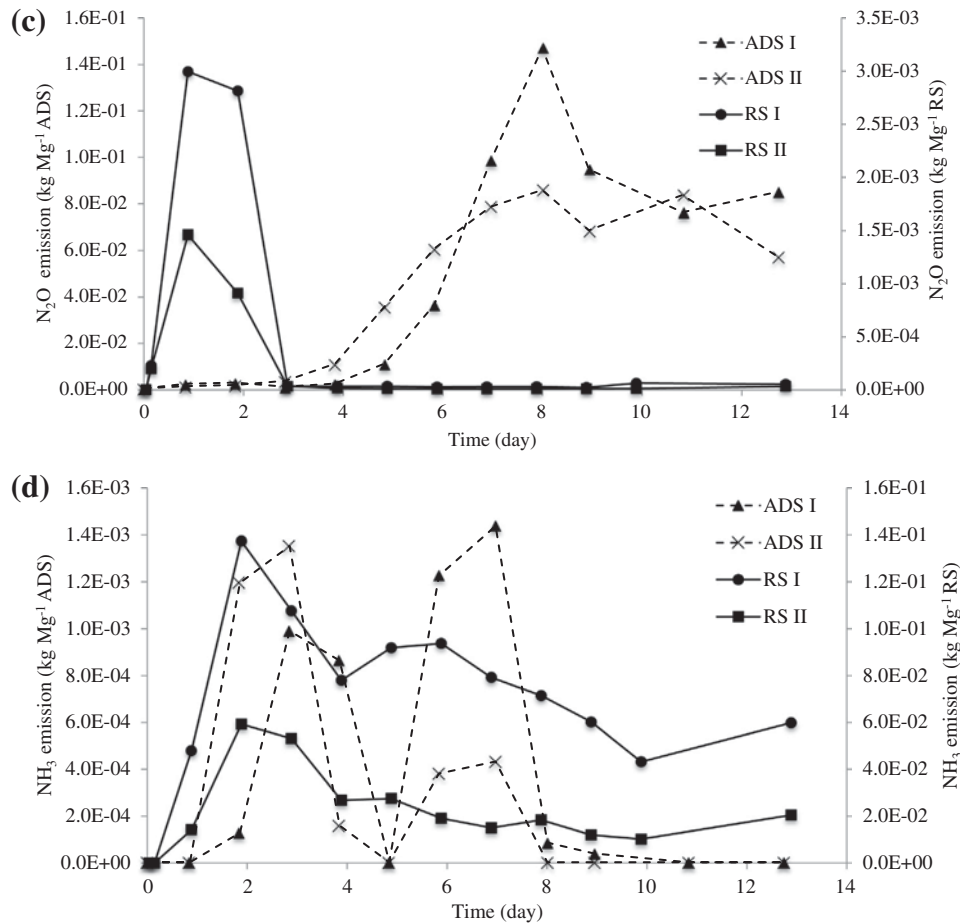


Fig. 2 (continued)

**Table 2**

Emission factors of VOCs, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> (kg of compound emitted Mg<sup>-1</sup> of sludge treated). (RS-I and RS-II: duplicates, raw sludge composting; ADS-I and ADS-II: duplicates, anaerobically digested sludge composting).

Trial	VOCs	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>
RS-I	2.1E-01	1.4E-02	6.4E-03	8.71E-01
RS-II	1.4E-01	1.2E-02	2.7E-03	2.8E-01
ADS-I	4.3E-02	7.3E-01	5.6E-01	4.8E-03
ADS-II	2.3E-02	8.3E-01	4.9E-01	3.5E-03

followed by a steady linear emission at the end of the process. This proposed mechanism was observed for all the wastes studied including raw and digested sludge. These results are in agreement with those observed in the present study (Fig. 2d). In particular, RS ammonia emission profiles obtained in this study followed a similar trend in the temperature curve, i.e., the highest NH<sub>3</sub> emission appeared with the thermophilic temperatures (Fig. 2d). Ammonia emissions are reported to be highest during the first several days. During ADS composting, two stages of high emissions were detected (the second and third days, and the fifth and seventh), reaching values below the values detected in RS composting. In this case, initial emissions could be due to stripping of ammonia produced during the previous anaerobic digestion process, while the second peak could be more closely related to biological activity during the composting process.

It is important to highlight that considering the entire NH<sub>3</sub> emissions (Table 2), RS composting produced 100-fold more emissions than the ADS process.

Regarding the final total nitrogen content, the ADS final content is higher than the RS final content (Table 1). However, He et al. (2000) did not observe a significant statistical correlation between N<sub>2</sub>O concentration in the exhaust gas and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and total N content in the solid waste.

### 3.2.4. VOC emission

In Fig. 2a, total daily VOC emissions produced during the 12 days of experiments are shown. For RS-I and RS-II, the main generation of VOCs was detected during the first days of the experiment in the mesophilic to thermophilic transition, as described by Komilis et al. (2004). Other authors have observed similar trends and a good correlation with biological activity and VOC and odor emissions have been reported (Scaglia et al., 2011). In ADS-II, no thermophilic peak coincided with a VOC peak; the lowest total VOC emissions were measured (Table 2). In ADS-I (Fig. 2a), a VOC emission peak was observed from days 4 to 7, which produced an increase in total emissions, explaining the differences shown between ADS-I and ADS-II in Table 2. Shen et al. (2012) reported VOC emissions of 0.47 g C kg DM<sup>-1</sup> when composting raw sludge at industrial scale in aerated piles, observing a difference within VOCs emitted and produced (1.09 g C kg DM<sup>-1</sup>). Values obtained in the present work are higher in both RS trials (0.97 and 0.65 for RS-I and RS-II, respectively) similar in RS-I to those reported by Shen et al. (2012) as VOCs produced. The differences in scale (pilot vs industrial) and aeration strategy could be responsible of the differences observed among values (Pagans et al., 2006a; Colón et al., 2012).

Smet et al. (1999) reported that VOCs are emitted mainly in the first stages of the process, even in the reception of waste. VOC emissions have also been related to the presence of anoxic conditions (d'Imporzano et al., 2008). According to this study, VOCs are the products of the anoxic biodegradation that occurs in the biofilm particle when oxygen becomes a limiting factor for the aerobic oxidation of the microbial available substrate, i.e., the dissolved organic matter (DOM) (d'Imporzano et al., 2008; Hamelers, 2004). The oxygen concentration in the particle biofilm depends on the oxygen concentration in the free air space, the oxygen uptake rate to degrade the substrate and the temperature. Even if the reactor receives sufficient airflow during the entire process, VOCs will also be emitted. When a high DOM concentration exists, there is also a high OUR, which means a fast consumption of oxygen; consequently, the presence of oxygen can be limited (Hamelers, 2004). The achievement of thermophilic conditions contributes to the increase in these emissions. As Komilis et al. (2004) described, VOC emissions are related more to process heating than to biological decomposition. Fig. 2a shows that the emissions are higher for the raw sludge in both replicates.

This result confirms that VOC emissions in RS composting are higher compared with ADS composting because RS composting has a higher DRI, which means a high content of biodegradable organic matter that could lead to the occurrence of anaerobic zones and achievement of higher temperatures during the process.

### 3.2.5. Gaseous emissions and process evolution

The composting process can be divided into three stages, depending on the temperature evolution. The first period begins at day 0 of the experiment until the thermophilic temperature is reached (0–1 days for RS). The second stage coincides with the thermophilic period (1–3 days for RS), and the third period corresponds to the return to mesophilic temperatures (3–12 days for RS). For ADS, the process does not reach thermophilic temperatures, but the three stages can also be related to the temperature reached. The periods for ADS are 0–3 days, 3–8 days and 8–12 days.

CH<sub>4</sub> emissions (10%) in RS composting occurred during the first period of the composting process, 49% in the second period and 41% in the third period. In ADS, CH<sub>4</sub> was emitted mainly during the second period (52%), but CH<sub>4</sub> emission was notably high during the first period (35%) and lower during the third period (13%).

N<sub>2</sub>O emissions during the first period of RS composting were 56%, 40% during the second period and 4% during the third period, clearly related to process temperature. In ADS, composting the trend is reversed: the N<sub>2</sub>O emissions are only 1% in the first period, 54% during the second period and 45% during the third period. In this case, N<sub>2</sub>O and temperature relationship is not clear enough although N<sub>2</sub>O emissions are not detected during temperature rising.

Only 5% of the NH<sub>3</sub> emissions in RS composting occurred during the first period, 35% was emitted during the second period and 60% during the third one. For ADS composting, the trend was again reversed: 48% of the ammonia was emitted during the first period and 52% during the second period. No emission of ammonia was detected during the third period of the ADS composting process. This fact can be related to ammonia emission due to stripping of the amount of this compound contained in ADS sludge rather than to process biological degradation.

For RS, 11% of the total VOCs were emitted during the first period, 48% were emitted during the second period and the 41% over the last period. For ADS, 45% of the total VOCs were emitted during the first period, 43% during the second period, and 12% of the VOCs were emitted during the third period.

### 3.3. VOCs characterization by SPME/GC–MS

VOC emissions and composition were characterized by SPME/GC–MS. The main objective was the identification of a large number of compounds emitted during the composting process. To simplify the discussion, VOCs have been classified as belonging to the following chemical families: alcohols, esters, furans, ketones, aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, nitrogen-containing compounds, sulfur-containing compounds and terpenes.

According to Eitzer (1995), most volatile organic compounds in aerobic composting plants are emitted at the early stages of processing, i.e., at the tipping floors, at the shredder and at the initial active composting region. This result agrees with our study in the sense that the number of compounds detected during the process decreased from the thermophilic phase to the end of the composting process (see Supplementary Fig. S1).

Certain of the observed VOC families (alcohols, ketones, aliphatic hydrocarbons, nitrogen-containing compounds, and sulfur-containing compounds) were extensively degraded during the biological process while other VOC families did not show any measurable reduction as a consequence of the composting process because they are xenobiotic compounds, such as certain aromatic hydrocarbons or halogenated compounds, or other carcinogenic products, such as furans (Scaglia et al., 2011). In our study, halogenated compounds were not found during the entire process. However, furans or aromatic hydrocarbons were emitted at low concentrations all during the process, most likely as a consequence of stripping.

The total percentages of each VOC family emitted are summarized in Table 3. VOC percentages detected for each sludge type (RS and ADS) are highly different although, in almost all cases, terpenes are the VOC family most emitted (except in ADS-I experiment). Terpenes have been described as the main compounds responsible for odorous pollution at composting treatment installations (Staley et al., 2006). Low pH values achieved and maintained for prolonged periods have been related to odors in food waste composting (Sundberg et al., 2013). This is not the case in sludge composting where pH is maintained around neutral conditions. RS terpene percentages are almost twice the percentages found in ADS composting, possibly because ADS underwent a previous anaerobic digestion process, where organic matter was extensively degraded.

A quantitative analysis has also been carried out with some specific and typical VOCs emitted during a composting process. Fifteen typical compounds have been identified, but only 10 of these compounds have been found in these composting processes. These 10 compounds and their amounts are summarized in Table 4 with the remaining five compounds not found. Table 4 shows that the three terpenes that were quantified are alpha- and beta-pinene and limonene. The amounts of these three terpenes emitted are notably similar for each trial and sludge type, with alpha-pinene the main terpene being detected in RS-I. Limonene was emitted in amounts similar to alpha- and beta-pinene, much higher in RS than in ADS. Limonene is related to the fruity or citrusy sensorial experience (Suffet et al., 2009). Büyüksönmez and Evans (2007) reported that terpenes are more closely related to the material used as a bulking agent than to the main waste composted and the biological process. Pagans et al. (2006b) concluded that the bulking agent ratio (wood chips:sludge) affects VOC emissions during the composting process and their elimination by biofiltration. High ratios of bulking agent, as is the case in sludge composting, could therefore lead to high emissions of terpenes (Pagans et al., 2006b). According to other authors (Eitzer, 1995), terpenes could also be produced as an intermediate in the aerobic metabolism. The maximum concentrations measured for alpha- and beta-pinene and limonene during the composting process were



**Table 3**  
Percentages of different VOC families emitted during the four processes studied (RS-I and RS-II: duplicates, raw sludge composting; ADS-I and ADS-II: duplicates, anaerobically digested sludge composting).

Trial	Terpenes	Furans	Esters	Alcohols	Ketones	Nitrogen-containing compounds	Sulfur-containing compounds	Aliphatic hydrocarbons	Aromatic hydrocarbons
RS-I	72.0	0.11	0.00	8.90	4.16	0.06	11.1	0.37	3.27
RS-II	64.3	0.07	0.01	15.1	5.14	0.03	11.4	0.13	3.78
ADS-I	24.9	0.17	0.00	4.42	0.17	37.6	16.4	8.35	7.95
ADS-II	33.4	11.3	0.00	22.9	0.00	6.50	6.95	13.2	5.79

**Table 4**  
Total emission of quantified VOCs (kg of compound emitted Mg<sup>-1</sup> of sludge treated (RS-I and RS-II: duplicates, raw sludge composting; ADS-I and ADS-II: duplicates, anaerobically digested sludge composting)).

kg of compound Mg <sup>-1</sup> of sludge treated	alpha-Pinene	beta-Pinene	Limonene	Cyclohexanone	2-Pentanone	Pyridine	Dimethyl disulfide	<i>m</i> -/ <i>p</i> -Xylene	Toluene	Styrene
RS-I	6.4E-03	4.4E-03	7.2E-04	1.8E-04	0.0E+00	5.9E-05	1.0E-01	1.5E-04	7.1E-06	3.7E-05
RS-II	1.4E-02	1.4E-03	1.2E-03	3.6E-04	8.4E-04	2.5E-04	1.5E-01	3.8E-05	0.0E+00	5.9E-05
ADS-I	4.3E-05	3.8E-05	1.3E-05	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	1.9E-03	0.0E+00	2.8E-05	0.0E+00
ADS-II	1.2E-05	0.0E+00	6.3E-06	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	2.9E-04	0.0E+00	3.9E-05	0.0E+00
Maximum concentration emitted (mg m <sup>-3</sup> )	4.9E+01	1.0E+01	4.2E+00	1.4E+00	5.4E+00	1.2E+00	5.2E+02	5.4E-01	3.1E-01	2.9E-01
Odor threshold (mg m <sup>-3</sup> ) <sup>a</sup>	3.9E+00	3.9E+00	2.5E+00	–	–	–	8.8E-03	2.2E+00	5.9E+00	6.2E-01

<sup>a</sup> Tsai et al. (2008).

49 mg m<sup>-3</sup> (RS-II), 10 mg m<sup>-3</sup> (RS-I) and 4.2 mg m<sup>-3</sup> (RS-II). These concentrations are above the odor threshold reported by Tsai et al. (2008) (Table 4). During several hot spots in the process, the usual human nose would therefore smell these compounds. In the entire ADS composting process, no amount of terpene emissions passed the odor threshold (Table 4).

The less abundant families were furans and esters. Esters are present only during the RS composting process but at a very low percentage (0.02% maximum, Table 3). In the ADS composting process, esters have not been found. Furans, mainly represented by 2-pentylfuran, have been reported to be toxic and may be carcinogenic, but they are naturally based compounds that could be found in fruit (Scaglia et al., 2011). This type of molecule is related to grassy, woody and smoky odors (Suffet et al., 2009).

Regarding alcohols, Scaglia et al. (2011) reported that these compounds are emitted mainly during the first biostabilization stage when oxygen could be a limiting factor, due to the high level of microbial activity. This information agrees with the RS process, where alcohols were emitted mainly during the first half of the process and practically disappear in the last days. In the ADS composting process, the semiquantitative analysis (Table 3) indicates that the percentage of alcohols was higher than in the RS composting process (13–24% vs. 7–11%), most likely due to a lower total emission in the ADS process, where very few VOCs have been detected.

Acetone and various cyclic ketones mainly represent the ketone family. These compounds could be produced by oxidation of alcohols, which could explain why ketones have not been found in the ADS composting process where the presence of alcohols was also very low. Cyclohexanone and 2-pentanone have been quantified but have been found only in the RS composting process at low concentrations, being found at higher concentrations in RS-II (Table 4). These compounds are associated with wastewater, municipal solid waste, and composting processes. Cyclohexanone and 2-pentanone are common air and water contaminants (Rosenfeld and Suffet, 2004).

Nitrogen-containing compounds are represented by pyridine, a product related to a putrid odor (Suffet et al., 2009), and acetamide, which can be derived from acetic acid. Pyridine has been quantified and has appeared only in RS composting with higher emissions in

RS-II (Table 4). The analysis indicated that a high percentage of VOCs emitted in ADS composting corresponded to nitrogen-containing compounds (15–24%), while for RS, this family only accounted for 0.08%. As it occurred with alcohols, a high percentage in the analysis is indicative of the proportion of the compound in the emissions.

Dimethyl sulfide and dimethyl trisulfide have been detected as the main sulfur-containing compounds. These emissions are related to sensorial experiences, such as rotten eggs, rotten vegetables or garlic (Suffet et al., 2009). The semiquantitative analysis indicates that this family represents approximately 8% of the total VOC emissions in the RS composting process and 5–11% in the ADS process. Dimethyl disulfide has been quantified (Table 4) in all of the trials. This compound is formed when sulfur is used as an electron acceptor (Amlinger et al., 2008) and is a very common sulfur emission from biological decomposition processes in general. The presence of these compounds can be indicative of the presence of CH<sub>4</sub> (Amlinger et al., 2008). This observation pertains to the ADS, but not the RS, where the peak emission of dimethyl disulfide occurs when methane emissions have already ceased.

Dimethyl disulfide emissions are higher in RS composting than in ADS composting (0.08, 0.1 and 0.0002, 0.001 kg of dimethyl disulfide emitted Mg<sup>-1</sup> of sludge treated, respectively). For both cases, dimethyl disulfide is the single volatile organic compound that is most emitted. This high level of dimethyl disulfide emissions could be due to the reduction of sulfur to hydrogen sulfide during the anaerobic digestion process. The maximum concentration of dimethyl disulfide detected during the composting process was 0.052 mg m<sup>-3</sup> in RS-II, much higher than the reported odor threshold (0.0088 mg m<sup>-3</sup>). All of the samples analyzed by GC-MS from all of the experiments carried out were above the odor threshold value.

The aliphatic hydrocarbon family is represented by various large alkanes, such as bicyclo[3.1.1]heptane, 6,6-dimethyl- or 2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonane. The percentage detected over the entire profile of VOC emissions is very low for the RS composting process (0.1–0.4%). In the ADS composting process, aliphatic hydrocarbons represent a significant percentage (8–13%) of the total VOC emissions, possibly because of the overall low VOC emissions.

Aromatic hydrocarbons have been found in all the experiments. Toluene and different derivatives of methylbenzene are the main aromatic hydrocarbons found. The sensorial experience related to these compounds is similar to that of dark viscid substances obtained by the destructive distillation of organic matter such as coal, wood, or peat (Suffet et al., 2009). In all experiments, semiquantitative analysis indicates that the aromatic hydrocarbon percentage is below 6.5% (Table 3), these compounds are emitted during the entire process. The aromatic hydrocarbons that have been quantified are *m*-*p*-xylene, styrene and toluene. Styrene and *m*-*p*-xylene have been found only in the RS composting process, but toluene has been found in both cases, higher in ADS composting (Table 4). Toluene is usually found at high concentrations in terms of mg per dry kg of initial substrate during any composting process (Komilis et al., 2004). Styrene, *m*-*p*-xylene and toluene maximum concentrations are below the odor threshold reported by Tsai et al. (2008).

Regardless the family of VOC considered it is clear that the emission of VOCs in sludge composting presents an inherent variability, being more noticeable when the overall emissions are lower as in the case of ADS. For this reason, it is strongly recommended to perform replications in these studies as well as to work in a process scale that allows improving the precision of the exhaust gas emissions measurement.

#### 4. Conclusions

Emission factors have been calculated for VOC, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O during RS and ADS composting under OUR aeration control. VOC families in emissions have been identified and quantification of main compounds performed. CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O emission factors were higher in ADS than in RS composting while reverse tendency has been observed for NH<sub>3</sub> and VOC, mainly responsible of odor pollution. Terpenes are the VOC family dominating emissions during the entire process.

This study provides relevant information for exhaust gas treatment equipment and highlights the importance of conducting replications to obtain reliable data on composting emissions.

#### Acknowledgements

The authors are grateful for the financial support of the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación (CTM 2012-33663). Caterina Maulini has a pre-doctoral scholarship from the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación (BES-2010-038756). The authors also thank Aranzazu Gómez Mesa and Eduard Puente for their help during laboratory experiments.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.118>.

#### References

- Adani, F., Ubbiali, P., Genevini, P., 2006. The determination of biological stability of composts using the dynamic respiration index: the results of experience after two years. *Waste Manage.* 26, 41–48.
- Ahn, H.K., Mulbry, W., White, J.W., Kondrad, S.L., 2011. Pile mixing increases greenhouse gas emissions during composting of dairy manure. *Bioresour. Technol.* 102, 2904–2909.
- Amlinger, F., Peyr, S., Cuhls, C., 2008. Greenhouse gas emissions from composting and mechanical biological treatment. *Waste Manag. Res.* 26, 47–60.
- Brown, S., Kruger, C., Subler, S., 2008. Greenhouse gas balance for composting operations. *J. Environ. Qual.* 37, 1396–1410.
- Büyüksönmez, F., Evans, J., 2007. Biogenic emissions from green waste and comparison to the emissions resulting from composting Part II: Volatile organic compounds (VOCs). *Compos. Sci. Util.* 15, 191–199.
- Colón, J., Cadena, E., Pognani, M., Barrera, R., Sánchez, A., Font, X., Artola, A., 2012. Determination of the energy and environmental burdens associated with the biological treatment of source-separated municipal solid wastes. *Energy Environ. Sci.* 5, 5731–5741.
- Commission of the European Community, 2008. Green Paper on the management of bio-waste in the European Union. <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2008:0811:FIN:EN:PDF>> (accessed April 2013).
- Davoli, E., Gangai, M.L., Morselli, L., Tonelli, D., 2003. Characterisation of odorants emissions from landfills by SPME and GC–MS. *Chemosphere* 51, 357–368.
- 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, 278–286.
- Eitzer, B.D., 1995. Emissions of volatile organic chemicals from municipal solid waste composting facilities. *Environ. Sci. Technol.* 29, 896–902.
- Fukumoto, Y., Osada, T., Hanajima, D., Haga, K., 2003. Patterns and quantities of NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> emissions during swine manure composting without forced aeration-effect of compost pile scale. *Bioresour. Technol.* 89, 109–114.
- Gea, T., Barrera, R., Artola, A., Sánchez, A., 2007. Optimal bulking agent particle size and usage for heat retention and disinfection in domestic wastewater sludge composting. *Waste Manag.* 27, 1108–1116.
- Goldstein, N., 2002. Getting to know the odor compounds. *Biocycle* 43, 42–44.
- Hamelers, H.V.M., 2004. Modeling composting kinetics: a review of approaches. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 3, 331–342.
- He, Y., Iannori, Y., Motoyuki, M., Kong, H., Iwami, N., Sun, T., 2000. Measurements of N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> from the aerated composting of food waste. *Sci. Total Environ.* 254, 65–74.
- Hellebrand, H.J., Kalk, W.-D., 2001. Emission of methane, nitrous oxide, and ammonia from dung windrows. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* 60, 83–87.
- IPCC, 2007. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. In: Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K.B., Tignor, M., Miller, H.L. (Eds.). IPCC, Cambridge: United Kingdom and New York, NY, USA.
- Komilis, D.P., Ham, R.K., Park, J.K., 2004. Emission of volatile organic compounds during composting of municipal solid wastes. *Water Res.* 38, 1707–1714.
- Kosobucki, P., Chmarzyński, A., Buszewski, B., 2000. Sewage sludge composting. *Pol. J. Environ. Stud.* 9, 243–248.
- Orzi, V., Cadena, E., D'Imporzano, G., Artola, A., Davoli, E., Crivelli, M., Adani, F., 2010. Potential odor emission measurement in organic fraction of municipal solid waste during anaerobic digestion: relationship with process and biological stability parameters. *Bioresour. Technol.* 101, 7330–7337.
- Pagans, E., Barrera, R., Font, X., Sánchez, A., 2006a. Ammonia emissions from the composting of different organic wastes. Dependence on process temperature. *Chemosphere* 62, 1534–1542.
- Pagans, E., Font, X., Sánchez, A., 2006b. Emission of volatile organic compounds from composting of different solid wastes: abatement by biofiltration. *J. Hazard. Mater.* 131, 179–186.
- Ponsá, S., Gea, T., Sánchez, A., 2010. Different indices to express biodegradability in organic solid wastes. *J. Environ. Qual.* 39, 706–712.
- Puyuelo, B., Gea, T., Sánchez, A., 2010. A new control strategy for composting process based on the oxygen uptake rate. *Chem. Eng. J.* 165, 161–169.
- Rosenfeld, P.E., Suffet, I.H., 2004. Understanding odorants associated with compost, biomass facilities and the land application of biosolids. *Water Sci. Technol.* 49 (9), 193–199.
- Ruggieri, L., Gea, T., Artola, A., Sánchez, A., 2009. Air filled porosity measurements by air pycnometry in the composting process: a review and correlation analysis. *Bioresour. Technol.* 100, 2655–2666.
- Sánchez Monedero, M.A., Roig, A., Paredes, C., 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. *Bioresour. Technol.* 78, 301–308.
- Scaglia, B., Orzi, V., Artola, A., Font, X., Davoli, E., Sánchez, A., Adani, F., 2011. Odours and volatile organic compounds emitted from municipal solid waste at different stage of decomposition and relationship with biological stability. *Bioresour. Technol.* 102, 4638–4645.
- Shen, Y., Chen, T.B., Gao, D., Zheng, G., Liu, H., Yang, Q., 2012. Online monitoring of volatile organic compound production and emission during sewage sludge composting. *Bioresour. Technol.* 123, 463–470.
- Smet, E., Van Langenhove, H., De Bo, I., 1999. The emission of volatile compounds during the aerobic and the combined anaerobic/aerobic composting of biowaste. *Atmos. Environ.* 33, 1295–1303.
- 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, 5984–5991.
- Suffet, I.H., Decottignies, V., Senante, E., Bruchet, A., 2009. Sensory assessment and characterization of odor nuisance emissions during the composting of wastewater biosolids. *Water Environ. Res.* 81 (7), 670–679.
- Sundberg, C., Yu, D., Franke-Whittle, I., Kauppi, S., Smårs, S., Insam, H., Romantschuk, M., Jönsson, H., 2013. Effects of pH and microbial composition on odour in food waste composting. *Waste Manag.* 33, 204–211.
- Tremier, A., de Guardia, A., Massiani, C., Paul, E., Martel, J.L., 2005. A respirometric method for characterising the organic composition and biodegradation kinetics and the temperature influence on the biodegradation kinetics, for a mixture of sludge and bulking agent to be co-composted. *Bioresour. Technol.* 96, 169–180.
- 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, 8246–8251.



## 4.3

### **Gaseous emissions in municipal wastes composting: Effect of the bulking agent**

Caterina Maulini-Duran, Adriana Artola, Xavier Font i Antoni Sánchez.

Publicat el 28 de Juliol de 2014 al Bioresource Technology 172, 260-268.

DOI 10.1016/j.biortech.2014.09.041

En aquest apartat s'han estudiat les emissions de COV, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O i NH<sub>3</sub> durant el procés de compostatge d'RSU no separats selectivament en origen, FORM separada selectivament en origen amb fusta com a agent estructurant i FORM separada selectivament en origen amb tub de polietilè com a agent estructurant per tal de conèixer l'efecte de l'agent estructurant en les emissions del procés de compostatge dels residus municipals.





## Gaseous emissions in municipal wastes composting: Effect of the bulking agent



Caterina Maulini-Duran, Adriana Artola\*, Xavier Font, Antoni Sánchez

Composting Research Group, Department of Chemical Engineering, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, 08193 Barcelona, Spain

### HIGHLIGHTS

- Emission factors for MSW and organic fraction of MSW composting have been determined.
- Polyethylene tube has been compared to wood chips as bulking agent.
- Use of polyethylene tube as bulking agent reduces NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> and VOC emissions.
- Alpha and beta pinene emissions are related with wood bulking agents.
- Terpenes are predominant VOC in all the processes, being limonene the most abundant.

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 28 July 2014

Received in revised form 2 September 2014

Accepted 6 September 2014

Available online 16 September 2014

#### Keywords:

Composting  
Gaseous emissions  
VOC  
Terpenes  
Bulking agent

### ABSTRACT

In this study, the emissions of volatile organic compounds (VOC), CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> during composting non-source selected MSW, source selected organic fraction of municipal solid wastes (OFMSW) with wood chips as bulking agent (OF\_wood) and source selected OFMSW with polyethylene (PE) tube as bulking agent (OF\_tube) and the effect of bulking agent on these emissions have been systematically studied. Emission factors are provided (in kg compound Mg<sup>-1</sup> dry matter): OF\_tube (CH<sub>4</sub>: 0.0185 ± 0.004; N<sub>2</sub>O: 0.0211 ± 0.005; NH<sub>3</sub>: 0.612 ± 0.269; VOC: 0.688 ± 0.082) and MSW (CH<sub>4</sub>: 0.0549 ± 0.0171; N<sub>2</sub>O: 0.032 ± 0.015; NH<sub>3</sub>: 1.00 ± 0.20; VOC: 1.05 ± 0.18) present lower values than OF\_wood (CH<sub>4</sub>: 1.27 ± 0.09; N<sub>2</sub>O: 0.021 ± 0.006; NH<sub>3</sub>: 4.34 ± 2.79; VOC: 0.989 ± 0.249). A detailed composition of VOC is also presented. Terpenes were the main emitted VOC family in all the wastes studied. Higher emissions of alpha and beta pinene were found during OF\_wood composting processes.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

It is well known that recycling reduces the amount of waste going to disposal (landfilling), the consumption of natural resources and also improves energy efficiency. Therefore, recycling plays an essential role towards sustainable consumption and production (SCP). Accompanying SCP, the recycling sector has increased business with a current turnover of €24 billion employing about 500,000 people in Europe, distributed in more than 60,000 companies. The EU represents the densest area in waste and recycling industries, accounting for around 50% of world share (European Environment Agency, 2010). At the same time, sustainable management of resources and waste minimization and valorization has been the common objective of plans, directives and

regulations in recent decades, including Municipal Solid Waste (MSW). According to this, in recent years, there has been a proliferation, either in Spain or Europe, of new solid waste treatment plants mainly as a result of Directive 1999/31/EC on the implementation of the limitation of landfill as final destination for organic wastes. Biological treatment plants, which allow waste valorization, are recommended as the main destination for this type of wastes (Commission of the European Community, 2008).

Generation of biodegradable organic residues is increasing worldwide and strategies for its environmentally sound use are being developed and optimized. Integrated waste management is considered the key point for a successful MSW treatment. Waste separation, that increases the quality of by-products (i.e., compost, digestate and biogas) and recyclables, is a critical component of this system. Integrated waste management also enables better financing of waste management activities and minimizes the energy and labor inputs to any downstream processes (Murray, 1999). European Directive 2008/98/EC points to the recovery of mixed municipal waste collected from private households. In order

\* Corresponding author at: Universitat Autònoma de Barcelona, Departament d'Enginyeria Química, Escola d'Enginyeria, Edifici Q, Campus de Bellaterra, 08193 Cerdanyola del Vallès, Spain. Tel.: +34 935814480; fax: +34 935812013.

E-mail address: [adriana.artola@uab.cat](mailto:adriana.artola@uab.cat) (A. Artola).

to comply with the objectives of this Directive, and to move towards an European recycling society with a high level of resource efficiency, Member States shall take the necessary measures to achieve by 2020 a minimum overall recycling percentage of a 50% by weight of paper, metal, plastic and glass from households and possibly from other origins (as far as these waste streams are similar to waste from households) (European Parliament, 2008). As a consequence of the implementation of all these Directives, by 2013, 19% of total household wastes are source selected in Spain, being the organic fraction a percentage of 20%.

As mentioned before, biological treatment plants based on anaerobic digestion and/or composting processes are being widely constructed. Focusing on the composting process, the presence of non-organic wastes (impurities) could decrease the compost quality, affect composting gaseous emissions or increase the investment costs and the energy demand due to the equipment dedicated to the separation of impurities. Bulking agents are used to provide air space in composting materials, regulate the water content or the C/N ratio (Iqbal et al., 2009). These studies show how important is the bulking agent in the composting process evolution. Gaseous emissions during the composting process are often related with the porosity of the material being composted, which depends on the type and amount of bulking agent used. Some authors have related the emissions of some volatile organic compounds (VOC) to wood wastes used as bulking agent (Komilis et al., 2004). Recent studies (Yang et al., 2013; Shao et al., 2014) have investigated the effect of several bulking agents on gaseous emissions in composting processes of organic wastes. Yang et al. (2013) have studied emissions of CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub>, while Shao et al. (2014) presented an in depth study on odor emissions, mainly VOC. Both studies pay attention to the composting process evolution and the quality of the final product. However, all the experiments have been done with a degradable bulking agent: cornstalks, rice straw, sawdust, etc. Therefore, the contribution of wood chips, the bulking agent mostly used nowadays in composting facilities, to VOC emissions is not described. The presence of plastics, glass and other non-organic wastes could replace the bulking agent (wood chips) function when mixed MSW are composted.

The objective of this work is to study the emissions of VOC, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> during the composting process of MSW and the effect of the bulking agent in these emissions. With this purpose, three wastes have been composted: non source selected MSW (high level of impurities), source selected OFMSW (low level of impurities) with wood chips as bulking agent and source selected OFMSW with polyethylene (PE) tube as bulking agent since this non-biodegradable material will not contribute to the emissions of the studied compounds. This study can provide the baseline to distinguish between the emissions from the waste itself and the bulking agent, an aspect that it is not clear in composting scientific literature.

## 2. Methods

### 2.1. Waste composted

The wastes used in the experiments were different types of municipal solid wastes. Specifically, 100 kg of non-source selected MSW from a waste treatment plant located in Zaragoza (Spain) were composted as received at the plant (MSW). In the case of source selected OFMSW two cases were studied: (i) OF\_wood, 100 kg of material that were already mixed with wood chips in the plant (ratio 1:1, v:v) and (ii) OF\_tube, 100 kg of material that were used as received at the plant. In this case, the OFMSW was manually mixed with PE tube pieces of 25 mm diameter and 4–

15 cm long (ratio 1:1, v:v). Both OFMSW were obtained from a composting plant in Manresa (Barcelona, Spain). All the composting experiments with the three wastes considered (MSW, OF\_wood and OF\_tube) were carried out with aliquots of 25 kg per reactor and performed in duplicate.

Air-filled porosity was determined using an air pycnometer according to previous studies (specific details about the methodology can be found in Ruggieri et al., 2009). The results of air-filled porosity for OF\_wood and OF\_tube, mixed in the laboratory, initial MSW (not mixed, the waste collected was composted as collected from the plant) and final samples for the six trials can be found in Table 1. A homogeneous sample from each waste and each mixture (waste plus bulking agent) was stored at –18 °C to be used for waste characterization.

The main characteristics of the initial wastes and the final products obtained from each experiment are presented in Table 1. Dry and organic matter, conductivity and pH have been determined in triplicate following the standard procedures for composting samples (US Department of Agriculture and US Composting Council, 2001).

### 2.2. Composting pilot plant

The results presented in this study were obtained in a pilot scale composting plant using two near-to-adiabatic non-commercial cylindrical reactors with an operating volume of 50 L each and forced aeration. A schematic diagram of the pilot reactors and a detailed description can be found elsewhere (Puyuelo et al., 2010).

Gas samples were collected in 1-L Tedlar® bags for VOC N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> and NH<sub>3</sub> determination. Also a 250-mL glass gas collector was used for samples taken for VOC composition determination. In all cases, one sample per day and per reactor was withdrawn.

The data acquisition system is a PLC Data Acquisition. It consists of a microcontroller that interprets the potential changes of the sensors connected to its inputs in numerical values. It also realizes the reverse function: converting numerical values into voltage, thereby allowing performing an automatic control. Temperature (PT100 sensor, Desin Instruments, Barcelona, Spain), exhaust gas oxygen concentration (Alphasense, A2O2, UK) and inlet airflow (Bronkhorst Hitec, The Netherlands) were monitored during the experimental trials. According to the values of oxygen concentration, airflow and temperature, the PLC acts on the flow meter, allowing airflow from 0.2 to 10 L per minute. The controller performs roughly 25 readings per second, sending to the reader a temporal data every second and a real data each minute. The communication is done by a serial port interface. Data are visualized through the connection of the PLC data acquisition system to an internal Ethernet network.

The control strategy used in the experiments has been presented in Puyuelo et al. (2010). The main objective of this strategy is to obtain an automatic airflow regulation that maximizes the biological activity in the reactor measured as OUR (Oxygen Uptake Rate). OUR control permits the optimization of energy consumption during the process while achieving a high degree of stability in the final product. Briefly, the controller works in cycles of 1 h. The designed OUR control loop compares the variations in the OUR measurements reached among the successive cycles according to the airflow applied. After completing a cycle, the oxygen level is revised to avoid percentages below 5% of oxygen concentration in air (v/v). If the level is below this limit, airflow will be increased by 50%. If an adequate oxygen level has been measured, the next step will be the control loop based on the OUR measurement and the applied flow comparison between two consecutive cycles. For both parameters, three situations are possible, i.e., the system determines if the current value is lower than, higher than or equal to the previous value. Different absolute thresholds were

**Table 1**  
Characterization of the initial waste mixtures and materials obtained at the end of the process.

Material	Dry matter (% wb*)	Organic matter (% db*)	DRI* (mg O <sub>2</sub> g <sup>-1</sup> OM h <sup>-1</sup> )	pH	Conductivity (μs/cm)	Air filled porosity (%)
OF-wood	40 ± 5	78 ± 1	2.9 ± 0.2	7.05	2034	70
OF-wood-I (final product)	37 ± 0.3	72 ± 2	0.5 ± 0.1	8.72	2789	67
OF-wood-II (final product)	37 ± 2.4	73 ± 3	1.1 ± 0.0	8.78	3198	66
OF-tube	38 ± 2	82 ± 0	1.9 ± 0.0	5.80	1877	80
OF-tube-I (final product)	38 ± 2	73 ± 6	1.2 ± 0.2	8.74	2930	85
OF-tube-II (final product)	39 ± 1	65 ± 4	1.0 ± 0.01	8.69	2540	84
MSW	41 ± 2	68 ± 2	1.9 ± 0.1	6.72	3750	69
MSW-I (final product)	41 ± 5	32 ± 5	0.8 ± 0.1	8.78	2370	69
MSW-II (final product)	43 ± 1	45 ± 1	0.9 ± 0.1	8.56	3560	69

\* wb: wet basis; db: dry basis; OM: Organic Matter; DRI: Dynamic Respirometric Index.

established to define the superior and inferior limits in which the variation of OUR and airflow can be considered negligible. The limit to detect OUR variation was defined as 0.5% of the maximum OUR achieved in previous experiments in the reactor (approximately 15 g O<sub>2</sub> h<sup>-1</sup>). The range considered for the airflow measurements was 0.05 L min<sup>-1</sup>. Considering the airflow measurements, the controller checks the OUR variation. Next, the controller determines if the OUR variation obtained is linked to an increase, decrease or a constant airflow.

### 2.3. Stability degree

On the basis of the methodology proposed by Adani et al. (2006) to assess the degree of biological stability, the dynamic respiration index (DRI) was measured using a respirometer (Ponsá et al., 2010). Briefly, the determination consists of placing 150 g of sample in a 500-mL Erlenmeyer flask and incubating the sample in a water bath at 37 °C. A constant airflow was supplied through the sample, and the oxygen content in the outgoing gases was measured. From this assay, DRI was determined as the maximum average value of respiration activity measured during 24 h, expressed in mg O<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> OM h<sup>-1</sup>. A detailed description of this dynamic respirometer can be found at Ponsá et al. (2010). All the samples were analyzed in triplicate.

### 2.4. Determination of gaseous emissions

VOC, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O analysis was performed by means of gas chromatography (Agilent Technologies 6890N Network GC system, Madrid, Spain) as explained in Colón et al. (2012). All samples were analyzed in triplicate for each compound. The deviation found per each triplicate was lower than 5% for all the compounds except for VOC that was less than 10%.

Ammonia concentration was measured in situ at the gas outlet of the composting reactor by means of an ammonia sensor (Industrial Scientific sensor iTX-T82, Oakdale, PA, USA) with a measurement range of 0–1200 ppmv. The sensor was placed inside a hermetic recipient with inlet and outlet holes that allowed gas circulation. The measurement was taken when the value was stabilized during a period of constant flow. Ammonia was measured just before the water trap installed to protect the rest of measurement devices from moisture avoiding the effect of ammonia solubilization in the condensate water from the composting process exhaust gases.

### 2.5. GC–MS detection

A sample from each process was taken daily in a 250 mL glass gas collector. VOC characterization was performed using air samples analyzed by SPME (Solid Phase Micro Extraction)/GC–MS, as previously reported by other authors (Orzi et al., 2010).

A manual SPME device with divinylbenzene (DVB)/Carboxen/polydimethylsiloxane (PDMS) 50–30 μm fiber from Supelco (Bellefonte, PA, USA) was used. The compounds were adsorbed from the air samples by exposing the fiber (preconditioned for 1 h at 270 °C, as suggested by the supplier) to the sample in the glass gas collector for 30 min at room temperature. A solution of deuterated *p*-xylene in methanol was used as internal standard (IS).

VOC characterization was performed using a Gas Chromatograph (Agilent 5975C) coupled with a 7890 Series GC/MSD. Volatile compounds were separated using a capillary column for VOC (Agilent Technologies DB-624) measuring 60 m × 0.25 mm with a film thickness of 1.40 μm. Carrier gas was helium at a flow rate of 0.8 mL min<sup>-1</sup>. VOC were desorbed by exposing the fiber in the GC injection port for 3 min at 250 °C. A 0.75-mm internal diameter glass liner was used, and the injection port was in splitless mode. The temperature program was isothermal for 2 min at 50 °C, raised to 170 °C at a rate of 3 °C min<sup>-1</sup> and, finally, to 230 °C at a rate of 8 °C min<sup>-1</sup>. The transfer line to the mass spectrometer was maintained at 235 °C. The mass spectra were obtained by electron ionization at 70 eV, a multiplier voltage of 1379 V and collecting data over the mass range of 33–300.

Deuterated *p*-xylene was used to determine the fiber and GC–MS response factors for 15 typical compounds emitted in composting processes according to the literature (Scaglia et al., 2011; Suffet et al., 2009). These 15 compounds were diluted in methanol at the same concentration as deuterated *p*-xylene. This solution (10 μL) was injected into the glass gas collector with 10 μL of deuterated *p*-xylene in methanol solution. The fiber was exposed for 30 min to the resulting solution and injected into the GC–MS using the same method as described above. The area obtained for each compound was compared to deuterated *p*-xylene to determine each response factor. The aim of determining these response factors is to increase the reliability of the quantitative analysis.

Compounds were identified by comparing their mass spectra with the mass spectra contained in the NIST (USA) 98 library. A semi-quantitative analysis for all the identified compounds was performed by direct comparison with the internal standard. Quantitative analysis was performed for *m*-xylene, *n*-decane, alpha-pinene, beta-pinene, limonene, toluene, dimethyl disulfide, hexanal, styrene, cyclohexanone, nonanal, decanal, eucalyptol, pyridine and 2-pentanone. These compounds have been the most common VOC found in previous experiments (Maulini-Duran et al., 2013), representing different VOC families.

## 3. Results and discussion

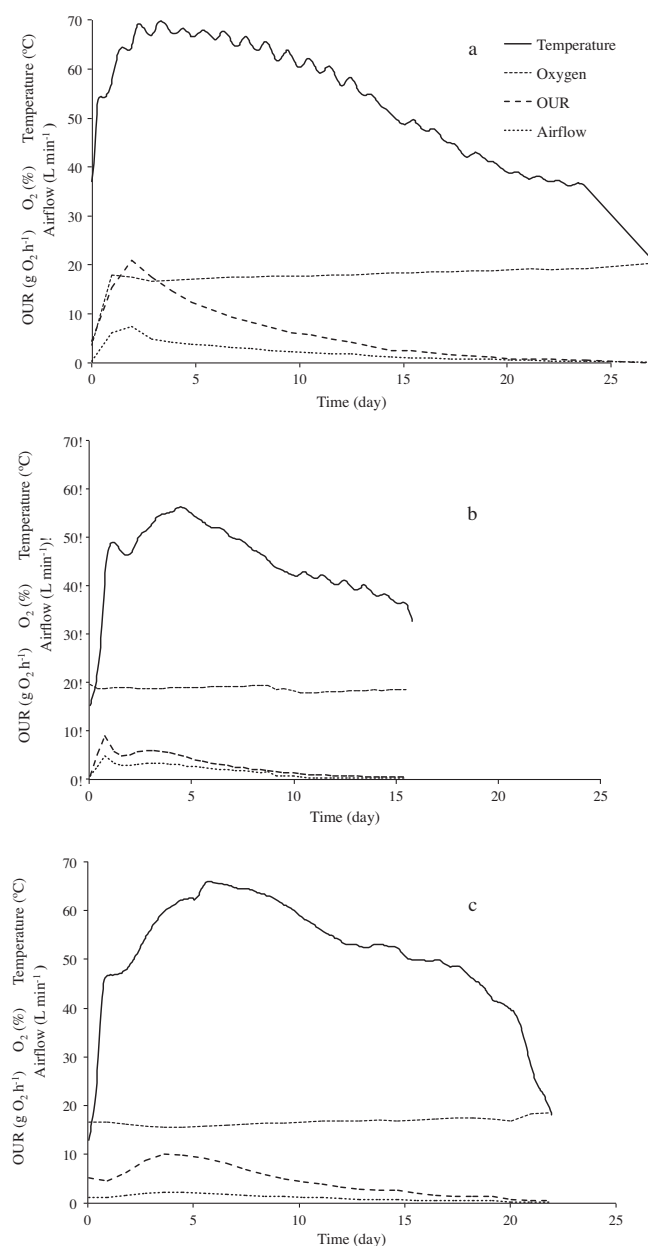
### 3.1. Process evolution

As mentioned before, air filled porosity was determined for initial and final materials of each process. OFMSW was mixed with



wood chips (OF\_wood) and PE tube (OF\_tube), respectively, until adjusting AFP to adequate values. MSW presented adequate AFP without addition of bulking agent due to the presence of impurities. Initial and final AFP values for the three materials are summarized in Table 1. These values are within the range recommended for an adequate development of the composting process (Ruggieri et al., 2009).

The evolution of the composting process of the three wastes studied was followed through OUR, temperature, airflow and oxygen concentration. Similar OUR, oxygen, temperature and airflow profiles were observed in the duplicates for the same waste. Fig. 1 shows the profiles obtained for all these parameters for one replicate of each experiment: OFMSW with wood chips as bulking agent (replicate OF\_wood-I, Fig. 1a), OFMSW with PE tube as



**Fig. 1.** Evolution of temperature, airflow, OUR and oxygen content during composting: (a) OF\_wood, (b) OF\_tube and (c) MSW. Due to the similarity of profiles, only one graph is shown for each waste representing the six trials carried out. Legend in a is the same for b and c.

bulking agent (replicate OF\_tube-I, Fig. 1b) and MSW (replicate MSW-I, Fig. 1c).

The six trials reached thermophilic conditions during the first day of process, according to the biodegradability of the material. The maximum temperature reached during OF\_wood composting (Fig. 1a) was of 68 °C in both trials. The reactors needed approximately 17 days to return to mesophilic conditions. The thermophilic peak matched with the highest OUR value ( $21 \text{ g O}_2 \text{ h}^{-1}$ ) and therefore the highest airflow provided ( $7.5 \text{ L min}^{-1}$ ).

During OF\_tube composting (Fig. 1b) the maximum temperature achieved was 56 °C, lower than that of OF\_wood. In this case the inert bulking agent used was an empty tube that allowed air passing through the bulking material, thus increasing the air filled porosity. Indeed, air filled porosity in OF\_tube trials was more than 10% higher than the other wastes composted during the experiments. This higher porosity enhances heat dissipation, reaching lower temperatures and cooling faster than the other trials, reaching mesophilic conditions around the 9th day of process. Maximum OUR and airflow values were  $9 \text{ g O}_2 \text{ h}^{-1}$  and  $4.8 \text{ L min}^{-1}$ , respectively.

The maximum temperature achieved during the composting process of MSW was 68 °C (as was in OF\_wood composting). The airflow supplied in both MSW trials was lower than in the other experiments ( $2.2 \text{ L min}^{-1}$ ), matching again the highest airflow and the highest OUR value ( $10 \text{ g O}_2 \text{ h}^{-1}$ ) with the beginning of the thermophilic phase.

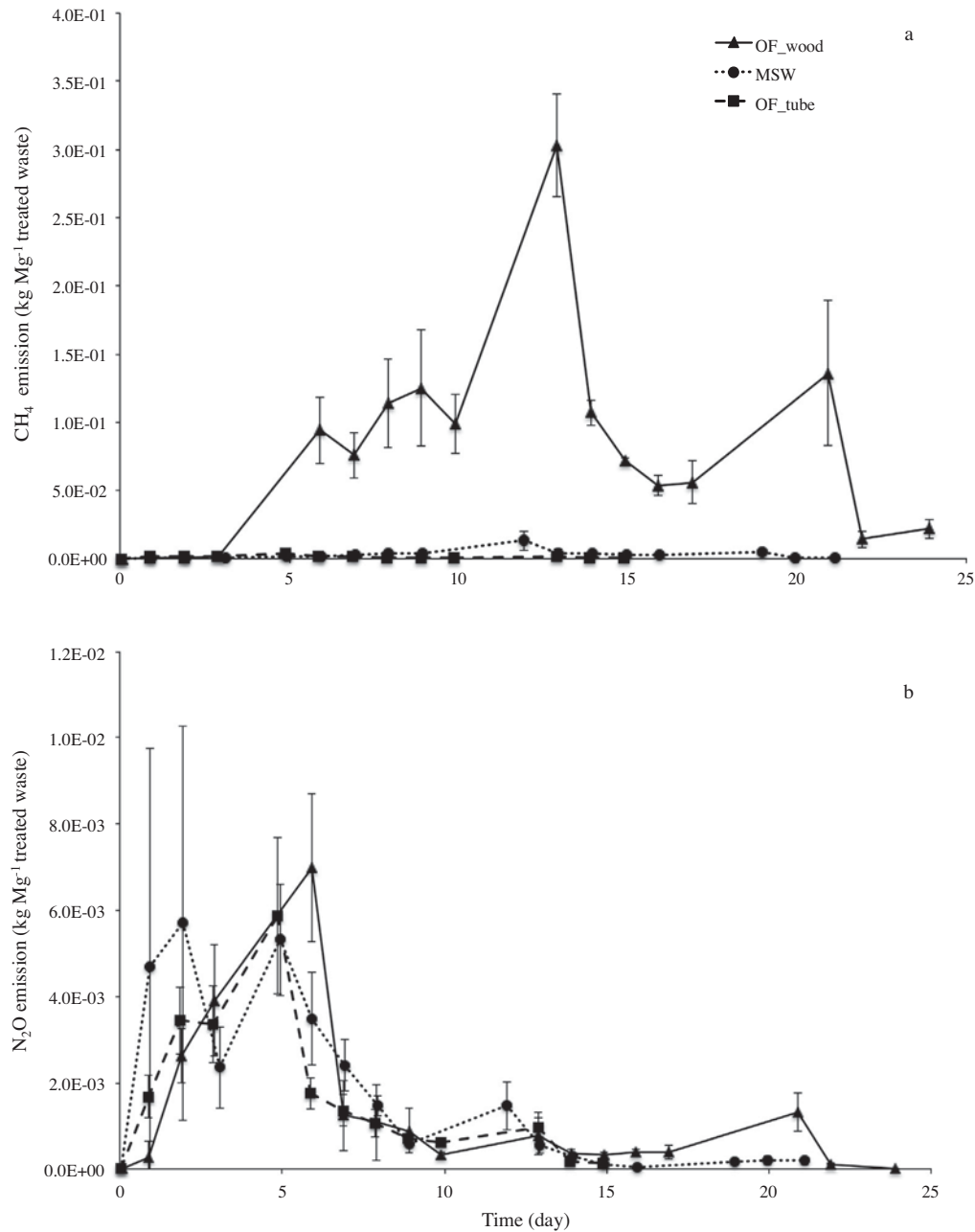
According to the temperature profile and DRI values of the final material obtained for replicates of each waste composted (Table 1), the composting process evolution was satisfactory, and the final product was stabilized (Adani et al., 2006).

### 3.2. Gaseous emissions

The daily evolution of VOC, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> emissions for each waste is shown in Fig. 2. Error bars indicate the differences between the two replicates. In Table 2, the emission factors for VOC, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> are also summarized for each trial in terms of kg of compound emitted per Mg of treated waste.

#### 3.2.1. CH<sub>4</sub> emissions

Fig. 2a presents the evolution of methane emissions during the composting process of the three waste mixtures. As can be seen in Fig. 2a, there is a very significant difference between CH<sub>4</sub> emissions from OF\_wood and from the other two wastes. Methane emissions are related to the presence of anaerobic zones, maybe due to excessive moisture and insufficient porosity or an inappropriate aeration system strategy (Amlinger et al., 2008). Carbon is used as an electron acceptor when other more energetically favorable electron acceptors, including oxygen, nitrogen, iron, manganese and sulfur, have been exhausted (Brown et al., 2008). Moisture and porosity (Table 1) were in the optimal ranges in all the experiments. In addition, as observed in Fig. 1a the oxygen content was always over 17% after the first day of process. However the presence of a high content of rapidly biodegradable organic matter could lead to oxygen depletion, creating anaerobic areas in the solid matrix. The main methane emission during OF\_wood composting process can be observed from day 6 to day 21 (Fig. 2a), when the microbial activity is decreasing. He et al. (2000) reported that composting wastes with a high easily biodegradable matter content such as food wastes, could lead to the formation of anaerobic zones due to compaction effects. Material compaction was detected at the end of the experiments as the composting reactors were neither opened nor the material turned for the whole process. However, it cannot be ascertained whether the compaction occurred at the initial or final stages of the process. On the other hand, there is a small difference between initial and final porosity. Ruggieri et al.



**Fig. 2.** Daily emission factors (kg of compound Mg<sup>-1</sup> treated waste) evolution for (a) CH<sub>4</sub>, (b) N<sub>2</sub>O, (c) NH<sub>3</sub> and (d) VOC, for the six trials carried out. Values presented are an average of the two duplicated reactors for each waste with the corresponding deviation. Legend in (a) is the same for (b)–(d).

(2008) stated that changes in air-filled porosity from initial to final samples in the composting process are not representative of what has been occurring in the reactor during the process. These authors detected the lowest air-filled porosity values after 48 h of composting process. In OF\_wood composting experiments a 6 L reduction between initial and final volume of the waste in the reactor was observed thus indicating compaction even if air-filled porosity values do not show it. Volume reduction for OF\_tube and MSW were 3.4 and 2 L, respectively. Values in Table 2 confirm that CH<sub>4</sub> emission factor for the OF-wood processes was higher than the emission of the other processes.

In fact, lower methane emission during MSW and OF\_tube composting processes (maximum values achieved in days two and five of process and corresponding to 0.004 kg of CH<sub>4</sub> Mg of dry waste<sup>-1</sup> for both wastes), may be explained by the lower compaction effect due to a lower content in biodegradable organic matter. Also the

shorter thermophilic phase observed comparing MSW and OF\_tube with OF\_wood could be the explanation of these different emissions. Jiang et al. (2011) related higher methane emission with long thermophilic phases.

### 3.2.2. N<sub>2</sub>O emissions

N<sub>2</sub>O emissions evolution is presented in Fig. 2b. The main N<sub>2</sub>O emissions released during the six composting processes carried out were found during the first week. There is some controversy in the literature about N<sub>2</sub>O emissions. El Kader et al. (2007), composting farm manure, and Yang et al. (2013), composting kitchen waste, reported the highest N<sub>2</sub>O emissions during the first week of composting process. However, Fukumoto et al. (2003) related the inhibition of N<sub>2</sub>O emissions with thermophilic temperatures, which occur usually during the first week of the process. Regarding the different wastes composted in this study, there are no

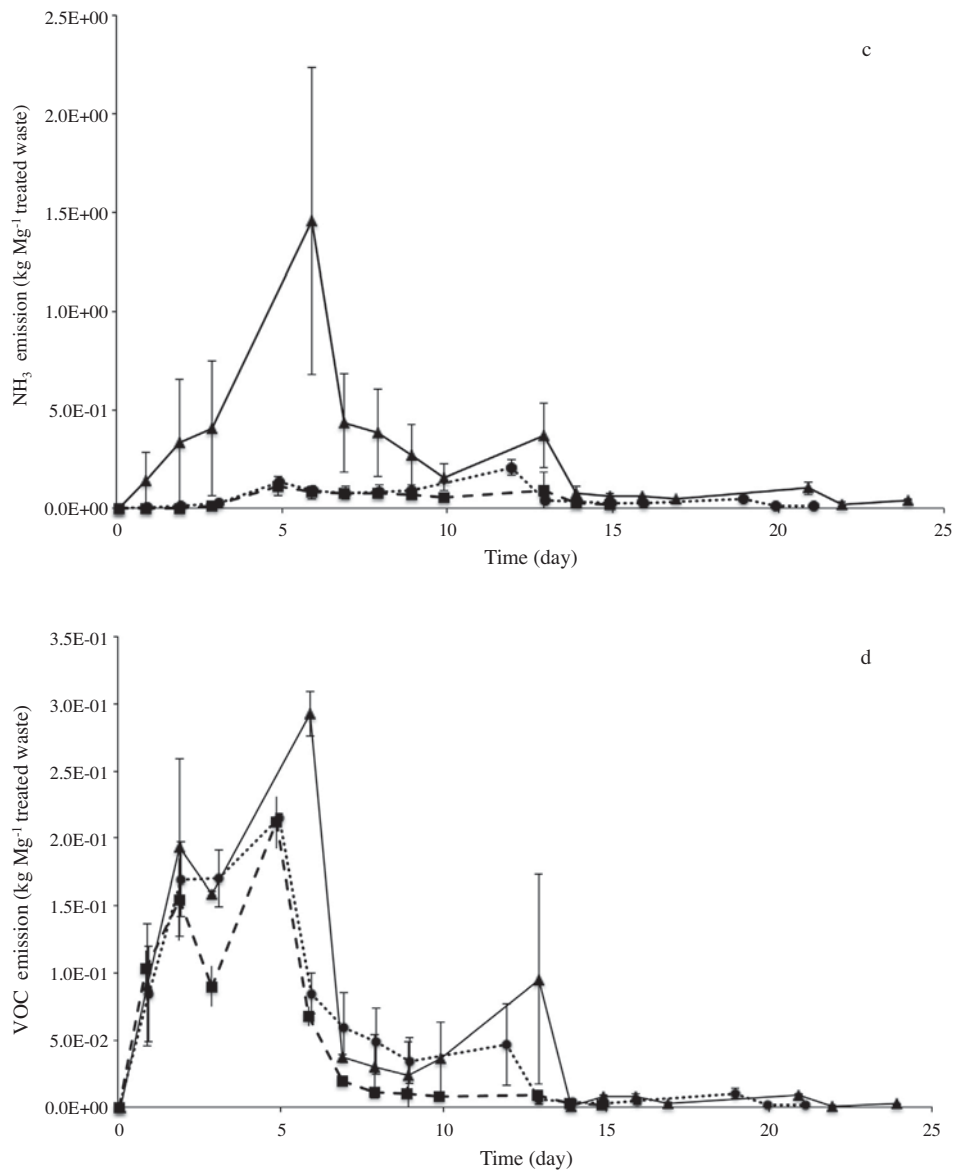


Fig. 2 (continued)

Table 2

Emission factors for VOC, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> (kg of compound emitted Mg<sup>-1</sup> of dry matter). For each waste, values for each replication are presented jointly with the average of the two duplicated reactors with the corresponding deviation.

Trials	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	VOC
OF_wood-I	1.34	0.0250	6.32	1.16
OF_wood-II	1.21	0.0169	2.37	0.813
OF_wood_mean	1.27 ± 0.09	0.0210 ± 0.006	4.34 ± 2.79	0.989 ± 0.249
OF_tube_I	0.0155	0.0173	0.422	0.630
OF_tube_II	0.0214	0.0250	0.802	0.745
OF_tube_mean	0.0185 ± 0.004	0.0211 ± 0.005	0.612 ± 0.269	0.688 ± 0.082
MSW-I	0.0428	0.0429	1.15	1.19
MSW-II	0.0670	0.0221	0.860	0.924
MSW_mean	0.0549 ± 0.017	0.0325 ± 0.015	1.00 ± 0.20	1.05 ± 0.18

significant differences between the emissions factors obtained for N<sub>2</sub>O emissions, as can be observed in Table 2. Since the type of biodegradable organic matter is the same in the three wastes maybe the type of bulking agent has no effect in N<sub>2</sub>O emissions.

### 3.2.3. NH<sub>3</sub> emissions

Fig. 2c reports ammonia emissions for the different wastes treated. Although also in the case of ammonia, OF\_wood is the waste presenting the highest emissions during the whole composting

process, there is an important deviation in the highest emission point. However, even the lowest value for OF\_wood reported in Table 2 (2.4 kg NH<sub>3</sub> Mg<sup>-1</sup> dry matter) doubles the highest value presented for the other two wastes (corresponding to MSW-I, 1 kg NH<sub>3</sub> Mg<sup>-1</sup> dry matter). Pagans et al. (2006) reported that NH<sub>3</sub> emissions were strongly related with the thermophilic phase of composting. The trend observed in Figs. 1 and 2c during all the trials agrees with this proposal.

#### 3.2.4. VOC emission

In Fig. 2d, total daily VOC emissions produced during the three experiments are shown. As described by Komilis et al. (2004) the main emission of VOC was detected during the first days in all the experiments, in the mesophilic to thermophilic transition. Scaglia et al. (2011) reported that VOC, odor emissions and biological activity were strongly related. In any composting process high temperatures are caused by high biological activity. Even when enough aeration is provided to the reactor, these factors cause some anoxic zones in the matrix that contribute to VOC emissions (Maulini-Duran et al., 2013). During the OF\_wood and MSW composting processes more VOC have been emitted than during the OF\_tube composting process. This could be related again with the sustained thermophilic phase observed in OF\_wood and MSW processes in comparison with OF\_tube. Also, a higher DRI reduction was achieved in these wastes, reflecting a higher biological activity. Observing Fig. 1, DRI reduction is in agreement with the comparison of OUR profiles, where OF\_wood and MSW present higher values than OF\_tube. Initial OF\_wood has a higher DRI than the other treated wastes, which means a high content of biodegradable organic matter that could lead to the occurrence of anaerobic zones and the achievement of higher temperatures during the process.

#### 3.2.5. Gaseous emissions and process evolution

Traditionally, the composting process can be divided into three stages, depending on the temperature evolution. The first period begins at day 0 of the experiment until the thermophilic temperature is reached (45 °C). The second stage coincides with the thermophilic period (>45 °C) and the third period corresponds to the return to mesophilic temperatures (<45 °C) (Haug, 1993).

No CH<sub>4</sub> was emitted during the first period of OF\_wood composting process, 86% in the second period and 14% in the third period. In OF\_tube, CH<sub>4</sub> was also emitted mainly during the second period (74%), 7% in the first period and 19% third period. These differences could be caused by the fast OUR increase in OF\_wood composting process and, therefore, a high airflow at the beginning of this process. The percentage distribution in MSW composting process is very similar than that of OF\_tube: 17%, 73% and 10% (1st, 2nd and 3rd period, respectively).

N<sub>2</sub>O emissions during the first period of OF\_wood composting were 2%, 92% during the second period and 7% during the third period. In OF\_tube composting N<sub>2</sub>O emissions are 8% in the first period, 83% during the second period and 9% during the third period. N<sub>2</sub>O emissions detected in MSW composting process were: 14% (1st period), 84% (2nd period) and 2% (3rd period). N<sub>2</sub>O emissions for OFMSW and MSW were lower than raw sludge emissions in the same conditions (Maulini-Duran et al., 2013). For all the processes, the emission is higher during the thermophilic stage in the three cases. However, N<sub>2</sub>O concentration values were close to the detection limit of the analysis, thus involving higher errors between replicates (Fig. 2b). This fact makes difficult to discard the inhibition of N<sub>2</sub>O production at thermophilic temperatures.

Similar trends are also detected in NH<sub>3</sub> emissions during all the composting processes carried out. Only 3% of the NH<sub>3</sub> emissions in OF\_wood composting process occurred during the first period, 93% was emitted during the second period and 4% during the third one.

In MSW emission percentages distribution was 1% (1st period), 92% (2nd period) and 7% (3rd period) while in OF\_tube composting, 78% of NH<sub>3</sub> was emitted during the second period and 28% during the third one; no NH<sub>3</sub> was emitted during the first period.

Also VOC emission detected during the composting processes studied follows a similar distribution during the three established periods for the three wastes. For OF\_wood and MSW, the percentages are exactly the same: 9% in the first period, 90% during the second period and 1% in the third period. During OF\_tube composting process, 15% of VOC were emitted during the first period, 82% during the second one and 3% during the third period.

Analyzing these data, it is clear that gaseous emissions are strongly related with OUR values and temperature rise and, consequently, with the biological activity of the process. In a previous work, where raw and anaerobically digested sludge were composted, the relationship between composting periods and compounds emissions distribution was not so clear (Maulini-Duran et al., 2013). However, values of OUR, airflow and temperatures were clearly lower, especially in the case of anaerobically digested sludge where no thermophilic temperatures were reached.

The trends in VOC, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> emissions and the emission factors reported in Table 2, could be of interest for plant designers and operators, particularly, to the design of gaseous emissions equipment and to its operation. It is worthwhile to mention that the deviation found between duplicates is in the low range (three values out of twelve higher than 40%) when compared to similar studies of composting emissions of wastes of high heterogeneity (Colón et al., 2012; Maulini-Duran et al., 2013, 2014).

On the other hand, although N<sub>2</sub>O emission factor is the lowest among the analyzed contaminants, the greenhouse effect of this compound has to be taken into account. The global warming potential of N<sub>2</sub>O is 298 kg CO<sub>2</sub> eq., higher than the methane potential (34 kg CO<sub>2</sub> eq) (IPCC, 2013).

The use of a synthetic bulking agent points to a reduction in CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> and VOC emissions and to a lower compaction. However, from our results wood chips have some advantages in front of PE bulking agent, such as moisture adjustment, higher temperatures, better organic matter stabilization and the fact that another organic waste is being valorized (pruning waste, shredded pallets...)

### 3.3. VOC characterization by SPME/GC-MS

A large number of emitted VOC was identified during the six composting processes. These compounds have been classified into the following chemical families: alcohols, esters, furans, ketones, aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, aldehydes, halogenated compounds, nitrogen-containing compounds, sulfur-containing compounds and terpenes. The total percentages of each VOC family emitted are summarized in Table 3 for each composting process. A quantitative analysis has also been carried out with some specific and typical VOC emitted during a composting process (Scaglia et al., 2011). In particular, fifteen typical VOC have been identified, but only 10 of these compounds have been found in the composting processes studied. These 10 compounds and their amounts are summarized in Table 4.

As can be seen in Table 3, aldehydes emission was almost zero during all the composting processes studied. Also halogenated compounds have been only found during one of the MSW composting processes, in a very low percentage (Table 3). Avoiding source selecting before composting, batteries and remains of some toxic products were found in the initial waste. That could be the reason for finding halogenated compounds in gaseous emissions only during MSW composting process. Furans and esters were present in gaseous emissions from almost all the composting trials with similar percentages, all of them around 1% (Table 3). These

**Table 3**  
Percentages of different VOC families emitted during the six processes studied.

Trial	Terpenes	Furans	Esters	Alcohols	Ketones	Nitride molecules	Sulfide molecules	Aliphatic hydrocarbons	Aromatic hydrocarbons	Aldehydes	Halogenated compounds
OF_wood-I	58.6	1.0	0.0	15.5	9.3	1.8	7.4	3.1	3.3	0.0	0.0
OF_wood-II	72.3	1.4	0.0	5.2	7.1	0.8	7.4	2.5	3.2	0.0	0.0
OF_tube_I	81.6	0.0	0.9	8.7	3.2	0.7	2.0	1.0	1.8	0.1	0.0
OF_tube_II	81.5	0.1	0.9	6.9	3.3	0.8	3.2	1.7	1.5	0.1	0.0
MSW-I	47.5	1.3	0.8	2.1	1.2	0.6	4.8	16.0	25.1	0.0	0.5
MSW-II	61.0	1.4	1.6	6.0	2.9	0.5	6.6	6.6	13.3	0.0	0.0

**Table 4**  
Total emission of quantified VOC (kg of compound emitted Mg<sup>-1</sup> of dry matter).

Trial	Styrene	2-Pentanone	Alpha-pinene	Beta-pinene	Limonene	Dimethyl disulfide	Pyridine	Toluene	Xylene	Decane
OF_wood-I	0.0000646	0.00191	0.01636	0.0116	0.0914	0.0734	0.000882	n.d.	n.d.	n.d.
OF_wood-II	0.00140	0.00144	0.03636	0.00647	0.0760	0.118	0.00206	n.d.	n.d.	n.d.
OF_tube_I	0.00171	0.0134	0.00053	0.000882	0.113	0.0121	0.000290	n.d.	n.d.	n.d.
OF_tube_II	0.00122	0.00333	0.00038	0.00143	0.0593	0.0138	0.0000582	n.d.	n.d.	n.d.
MSW-I	0.00205	0.00649	0.00514	n.d.	0.175	0.327	0.00249	0.0176	0.00340	0.0151
MSW-II	0.00154	0.00548	0.00700	0.00415	0.124	0.285	0.00108	0.00451	0.00255	0.00783

compounds were emitted at low concentrations during the whole composting processes. At the end of the process these percentages rise slightly due to the decrease in the emission of the other VOC found. No relationship seem to exist between furans and esters emissions and process evolution suggesting that these compounds were not generated during the composting process but their emission could be a consequence of stripping. Some of the esters found are phthalate acid esters that have been used for over 50 years in the manufacture of resins and plastics such as PVC (Clarke and Smith, 2011). This fact could explain why esters emission was higher in MSW composting processes.

Nitride molecules have been also emitted with similar percentages in all the trials (Table 3). This family is mainly represented by pyridine, related to putrid odor (Suffet et al., 2009). Pyridine emissions have been quantified and reflected in Table 4. The quantity of pyridine emitted is similar in OF\_wood and MSW trials, but lower in OF\_tube.

Percentages of sulfide molecules emitted during MSW and OF\_wood processes are higher than in OF\_tube composting process. The same trend is observed in Table 4, with the main sulfide molecule emitted: dimethyl disulfide. This compound is the most emitted VOC during MSW and OF\_wood composting processes. Dimethyl disulfide is a strong odorant and its concentration should be kept below odor threshold values to avoid complaints against waste treatment installations. Dimethyl disulfide was detected in all the samples analyzed during the different experiments, always over the odor threshold, 0.007 mg m<sup>-3</sup> (Environmental Protection Agency (EPA), 2010).

Percentages of aliphatic and aromatic hydrocarbons are clearly higher in MSW composting process than in OF\_wood and OF\_tube. The quantitative analysis confirms this trend with toluene, xylene and decane, present in MSW composting emissions but not detected during source selected OFMSW composting trials. Styrene, another aromatic hydrocarbon, has been detected during all the processes with similar quantities. Styrene emission may be related to the organic fraction itself while the origin of toluene, xylene and decane is more related with impurities. Aromatic hydrocarbons are described as indicators of hazardous compounds and odor nuisance sources (Palmiotto et al., 2014).

Ketones emission could be a consequence of alcohols oxidation, also in other studies percentages of ketones and alcohols are

related (Maulini-Duran et al., 2013). Alcohols percentage is higher in OF\_tube and OF\_wood than in MSW composting. The same trend is observed for ketones. 2-pentanone and various cycloketones are common in air contaminants. 2-pentanone has been quantified, similar emission factor have been found in all the experiments carried out.

Summarizing, predominant VOC families (percentages in emissions over 5%) and individual compounds for OF\_wood were terpenes, alcohols, ketones and sulfide molecules, with dimethyl disulfide as the main emitted compound. In the case of OF\_tube, terpenes and alcohols dominate in VOC emissions being limonene and dimethyl disulfide the individual compounds with higher concentration. Finally in MSW composting, terpenes, aromatic hydrocarbons and aliphatic hydrocarbons presented the higher percentages while dimethyl disulfide and limonene presented the highest concentration.

One of the aims of this study was to ascertain the main origin of terpenes in the composting emissions. Terpenes are always the VOC family presenting the highest percentage in composting emissions not only in the case of OFMSW and MSW but also in other wastes such as sludge (Maulini-Duran et al. 2013). Staley et al. (2006) described terpenes as the main compounds responsible for odorous pollution at composting facilities. Eitzer (1995) noted that terpenes were the characteristic intermediates produced from the aerobic degradation of organic matter during composting.

Also in the experiments presented in this work, terpenes were the most emitted family of VOC in all the trials carried out. The difference observed in terpenes emission percentages between OF\_wood-I and OF\_wood II trials (Table 3) is due to the different amount of alcohols emitted in the two processes. Accordingly, the same percentage effect is observed during MSW processes. In the case of MSW-I more hydrocarbons (aliphatic and aromatic) were emitted than in MSW-II. Unexpectedly, the highest percentage of terpenes is emitted during OF\_tube composting process, with very low variation between duplicates. Regarding Table 4, the quantitative analysis of limonene is highly homogenous between the different composted wastes, being slightly higher in MSW composting processes. However, alpha-pinene emission is clearly higher in OF\_wood trials than during OFMSW composting processes without wood chips as bulking agent. The same trend is observed for beta-pinene emission, but with lower differences

between the different wastes. Alpha-pinene comparison is even clearer if only OF\_tube and OF\_wood are considered (total absence of wood materials in MSW cannot be assured). From the comparison of OF\_tube and OF\_wood it can be stated that the same waste with different bulking agent emits similar quantities of all the other compounds quantified, but not alpha-pinene, which emission is 100-fold higher during OF\_wood processes than in OF\_tube ones. Büyüksönmez and Evans (2007) composted wood chips and pruning wastes, concluding that terpenes are the single most important type of VOC emitted. Specifically, alpha-pinene was the most prevalent compound representing either the largest or the major portion of the total emissions.

#### 4. Conclusions

VOC, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> emissions during MSW and OFMSW composting at pilot scale were mainly produced in coinciding with maximum temperature and biological activity.

VOC, CH<sub>4</sub> and NH<sub>3</sub> emission factors in OFMSW composting with wood chips as bulking agent were higher than in OFMSW composting with PE tube (synthetic bulking agent). Terpenes were the main VOC family found in all cases, regardless the presence of wood in the reactor. Alpha and beta pinene emission was higher during composting with wood chips. However, wood chips present some composting advantages in front of PE such as moisture adjustment and waste stabilization.

#### Acknowledgements

The authors are grateful for the financial support of the Spanish Ministerio de Economía y Competitividad (CTM 2012-33663) with FEDER funding. Caterina Maulini has a pre-doctoral scholarship from the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación (BES-2010-038756).

#### References

- Adani, F., Ubbiali, P., Genevini, P., 2006. The determination of biological stability of composts using the dynamic respiration index: the results of experience after two years. *Waste Manage.* 26, 41–48.
- Amlinger, F., Peyr, S., Cuhls, 2008. Greenhouse gas emissions from composting and mechanical biological treatment. *Waste Manage. Res.* 26, 47–60.
- Brown, S., Kruger, C., Subler, S., 2008. Greenhouse gas balance for composting operations. *J. Environ. Qual.* 37, 1396–1410.
- Büyüksönmez, F., Evans, J., 2007. Biogenic emissions from green waste and comparison to the emissions resulting from composting part II: volatile organic compounds (VOCs). *Compost Sci. Util.* 15, 191–199.
- Clarke, B.O., Smith, S.R., 2011. Review of “emerging” organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids. *Environ. Int.* 37, 226–247.
- Colón, J., Cadena, E., Pognani, M., Barrena, R., Sánchez, A., Font, X., Artola, A., 2012. Determination of the energy and environmental burdens associated with the biological treatment of source-separated municipal solid wastes. *Energy Environ. Sci.* 5, 5731–5741.
- Commission of the European Community, 2008. Green Paper on the Management of Bio-Waste in the European Union. <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2008:0811:FIN:EN:PDF>> (accessed 07.14)
- Eitzer, B.D., 1995. Emissions of volatile organic chemicals from municipal solid waste composting facilities. *Environ. Sci. Technol.* 29, 896–902.
- El Kader, N.A., Robin, P., Paillat, J.-M., Leterme, P., 2007. Turning, compacting and the addition of water as factors affecting gaseous emissions in farm manure composting. *Bioresour. Technol.* 98, 2619–2628.
- Environmental Protection Agency (EPA), United States, 2010. Dimethyl Disulphide Fact Sheet.
- European Environment Agency, 2010. The European environment: State and Outlook 2010. Materials, Resources and Waste.

- European Parliament, 2008. Directive 2008/98/EC and of the council of 19 November 2008, on waste and repealing certain directives. *Off. J. Eur. Union* (22/11/2008).
- Fukumoto, Y., Osada, T., Hanajima, D., Haga, K., 2003. Patterns and quantities of NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> emissions during swine manure composting without forced aeration-effect of compost pile scale. *Bioresour. Technol.* 89, 109–114.
- Haug, R.T., 1993. *The Practical Handbook of Compost Engineering*. Lewis, Boca Raton.
- He, Y., Iannori, Y., Motoyuki, M., Kong, H., Iwami, N., Sun, T., 2000. Measurements of N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> from the aerated composting of food waste. *Sci. Total Environ.* 254, 65–74.
- IPCC, 2013. Contribution of Working Group Anthropogenic and Natural Radiative Forcing to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Myhre, G., Shindell, D., Bréon, F.M., Collins, W., Fuglestvedt, J., Huang, J., Koch, D., Lamarque, J.F., Lee, D., Mendoza, B., Nakajima, T., Robock, A., Stephens, G., Takemura, T., Zhang, H., 2013. Anthropogenic and natural radiative forcing. In: Stocker, T.F., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor, M., Allen, S.K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V., Midgley, P.M. (Eds.), *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press.
- Iqbal, M.K., Shafiq, T., Ahmed, K., 2009. Characterization of bulking agents and its effects on physical properties of compost. *Bioresour. Technol.* 6, 1913–1919.
- Jiang, T., Schuchardt, F., Li, G., Guo, R., Zhao, Y., 2011. Effect of C/N ratio aeration rate and moisture content on ammonia and greenhouse gas emission during the composting. *J. Environ. Sci.* 23, 1754–1760.
- Komilis, D.P., Ham, R.K., Park, J.K., 2004. Emission of volatile organic compounds during composting of municipal solid wastes. *Water Res.* 38, 1707–1714.
- Maulini-Duran, C., Artola, A., Font, X., Sánchez, A., 2013. A systematic study of the gaseous emissions from biosolids composting: raw sludge versus anaerobically digested sludge. *Bioresour. Technol.* 147, 43–51.
- Maulini-Duran, C., Puyuelo, B., Artola, A., Font, X., Sánchez, A., Gea, T., 2014. VOC emissions from the composting of the organic fraction of municipal solid waste using standard and advanced aeration strategies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 89, 579–586.
- Murray, R., 1999. *Creating Wealth from Waste*. Demos, London, UK.
- Orzi, V., Cadena, E., D'Imporzano, G., Artola, A., Davoli, E., Crivelli, M., Adani, F., 2010. Potential odor emission measurement in organic fraction of municipal solid waste during anaerobic digestion: relationship with process and biological stability parameters. *Bioresour. Technol.* 101, 7330–7337.
- Pagans, E., Barrena, R., Font, X., Sánchez, A., 2006. Ammonia emissions from the composting of different organic wastes. Dependence on process temperature. *Chemosphere* 62, 1534–1542.
- Palmiotto, M., Fattore, E., Paiano, V., Celeste, G., Colombo, A., Davoli, E., 2014. Influence of a municipal solid waste landfill in the surrounding environment: toxicological risk and odor nuisance effects. *Environ. Int.* 68, 16–24.
- Ponsá, S., Gea, T., Sánchez, A., 2010. Different indices to express biodegradability in organic solid wastes. *J. Environ. Qual.* 39, 706–712.
- Puyuelo, B., Gea, T., Sánchez, A., 2010. A new control strategy for composting process based on the oxygen uptake rate. *Chem. Eng. J.* 165, 161–169.
- Ruggieri, L., Gea, T., Artola, A., Sánchez, A., 2008. Influence of different co-substrates biochemical composition on raw sludge co-composting. *Biodegradation* 19, 403–415.
- Ruggieri, L., Gea, T., Artola, A., Sánchez, A., 2009. Air filled porosity measurements by air pycnometry in the composting process: a review and correlation analysis. *Bioresour. Technol.* 100, 2655–2666.
- Scaglia, B., Orzi, V., Artola, A., Font, X., Davoli, E., Sánchez, A., Adani, F., 2011. Odours and volatile organic compounds emitted from municipal solid waste at different stage of decomposition and relationship with biological stability. *Bioresour. Technol.* 102, 4638–4645.
- Shao, L.-M., Zhang, C.-Y., Wu, D., Lü, F., Li, T.-S., He, P.-J., 2014. Effects of bulking agent addition on odor compounds emissions during composting of OFMSW. *Waste Manage.* 34, 1381–1390.
- 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, 5984–5991.
- Suffet, I.H., Decottignies, V., Senante, E., Bruchet, A., 2009. Sensory assessment and characterization of odor nuisance emissions during the composting of wastewater biosolids. *Water Environ. Res.* 81 (7), 670–679.
- The US Department of Agriculture and The US Composting Council, 2001. *Test Methods for the Examination of Composting and Compost*. Edaphos International, Houston.
- Yang, F., Xue Li, G., Yuan Yang, Q., Hai Luo, W., 2013. Effect of bulking agents on maturity and gaseous emissions during kitchen waste composting. *Chemosphere* 93, 1393–1399.



## 4.4

### **Gaseous emissions during the solid state fermentation of different wastes for enzyme production at pilot scale.**

Caterina Maulini-Duran, Juliana Abraham, Sheila Rodríguez-Pérez, Alejandra Cerda, Pedro Jiménez-Peñalver, Teresa Gea, Raquel Barrena, Adriana Artola, Xavier Font i Antoni Sánchez.

*Aquest article no estava publicat en el moment que la tesi va passar l'avaluació de la comissió de doctorat de l'ICTA per tal de poder ser presentada com a compendi de publicacions.*

Acceptat per publicació el 10 de desembre de 2014 a la revista Bioresource Technology.

S'han estudiat les emissions de COV, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O i NH<sub>3</sub> durant els processos de fermentació en estat sòlid a escala pilot de tres residus seleccionats per obtenir productes de valor afegit, com poden ser diferents enzims: del tractament de la pela de taronja barrejada amb compost se n'obtenen cel·lulases, del tractament de residus de pèl barrejats amb fang fresc d'EDAR se n'obtenen proteases i del tractament de residu de winterització barrejat també amb fang fresc d'EDAR se n'obtenen lipases.





**Gaseous emissions during the solid state fermentation of different wastes for  
enzyme production at pilot scale**

Caterina Maulini-Duran, Juliana Abraham, Sheila Rodríguez-Pérez, Alejandra Cerda,  
Pedro Jiménez-Peñalver, Teresa Gea, Raquel Barrena, Adriana Artola\*, Xavier Font, Antoni  
Sánchez.

Composting Research Group  
Department of Chemical Engineering  
Universitat Autònoma de Barcelona  
Bellaterra, 08193-Barcelona (Spain).

\*Corresponding author: Adriana Artola

Universitat Autònoma de Barcelona, Departament d'Enginyeria Química, Escola  
d'Enginyeria, Edifici Q, Campus de Bellaterra, 08193- Cerdanyola del Vallès, Spain.

Tel.: +34 935814480

Fax: +34 935812013

Email address: [adriana.artola@uab.cat](mailto:adriana.artola@uab.cat)

## **Abstract**

The emissions of Volatile Organic Compounds (VOC), CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> during the Solid State Fermentation process of some selected wastes to obtain different enzymes have been determined at pilot scale. Orange peel + compost (OP), hair wastes + raw sludge (HW) and winterization residue + raw sludge (WR) have been processed in duplicate in 50L reactors to provide emission factors and to identify the different VOC families present in exhaust gaseous emissions. Ammonia emission from HW fermentation ( $3.2 \pm 0.5 \text{ kg Mg}^{-1}$  dry matter) and VOC emission during OP processes ( $18 \pm 6 \text{ kg Mg}^{-1}$  dry matter) should be considered in an industrial application of these processes. Terpenes have been the most emitted VOC family during all the processes although the emission of sulphide molecules during HW SSF is notable. The most emitted compound was dimethyl disulfide in HW and WR processes, and limonene in the SSF of OP.

**Keywords:** Solid State Fermentation, emission factors, VOC characterization, ammonia, methane.

## 1. Introduction

In biotechnology, solid-state fermentation (SSF) represents an interesting alternative to submerged fermentation (SmF) processes for the production of some industrially useful compounds (Singhania et al., 2009). Indeed, SSF presents some advantages compared to SmF such as higher concentrations of gaseous oxygen with higher overall mass transfer capacity, volume reduction of the fermentation vessel owing to a lower water volume and the possibility of carrying out the process using non-sterilized substrates (Subramaniam and Vimala, 2012). Moreover, the use of organic wastes suppose a clear advantage towards a sustainable alternative process.

Enzymes are one of the valuable products that can be successfully produced through SSF. Lipases, proteases and cellulases have been obtained processing selected organic wastes such as residual hair from the tanning industry, soybean, pomace waste, orange peels or oil cakes (Abraham et al., 2014). These enzymes have an important role in biotechnological, pharmaceutical and chemical industries. They can also be used in food applications or wastewater treatment. There is a general interest in obtaining new, more specific and stable enzymes which can be produced through SSF processes (Thomas et al., 2013).

Many works in literature refer the use of specific microorganisms in SSF processes. Another alternative is to mix a common waste or amendment that will act as inoculum with a specific waste that will act as the substrate to produce the enzyme (Santís-Navarro et al., 2011). Compost or sludge from a wastewater treatment plant are materials that can be used as inoculum and also to adjust moisture or pH levels. The specific waste will depend on the final added-value product desired e.g.: oil cake (as a source of lipids to produce lipases), hair waste (as a source of proteins to produce proteases) or orange peel (as a source of cellulose to produce cellulases). It is technically and economically more unfavorable to use as inoculum a pure culture of a known microorganism that can degrade a specific waste (Dhillon et al., 2012).

Once the useful enzymes have been obtained, the biodegradation process should continue to produce a stabilized product that can be used as an organic amendment (Thomas et al., 2013). Thus, when wastes are being used as substrates, SSF can be considered a waste valorization process where a value added product and a final organic amendment are obtained from the biological degradation of the waste under controlled conditions, closing the cycle for the organic matter.

The environmental impacts of the SSF process must be taken into account when considering SSF benefits. However, to our knowledge, this point has not been studied in the scientific literature. Gaseous emissions play an important role in the environmental impact of processes used to manage solid organic substrates (Colón et al., 2012). Greenhouse gases (GHG), ammonia and volatile organic compounds (VOC) are the main gases emitted during SSF processes.

Regarding GHG, biogenic CO<sub>2</sub> is the main compound emitted although it is not normally accounted as GHG (Colón et al., 2012). Also CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O are often released, and present a global warming potential of 34 and 298 kg CO<sub>2</sub> eq., respectively (IPPC, 2013). On the other hand, the emission of VOC and ammonia has been associated to the generation of unpleasant odors and other environmental impacts such as acidification, eutrophication or the formation of photochemical oxidants. Terpenes, alcohols, ketones, sulfur-containing compounds and amines have been reported among the VOC emitted from waste handling and treatment processes described in literature (Komilis et al., 2004).

The objective of this work is to study the emissions of VOC, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> during the production of different enzymes through SSF using specific wastes. Emission factors (amount of compound emitted per amount of waste treated) have been determined for the studied compounds, providing data to compare the different processes. Special attention has been addressed to VOC emissions identifying and quantifying the main VOC present.

## **2. Materials and Methods**

### *2.1 Materials*

Raw sludge (RS) from a wastewater treatment plant located in Manresa (Barcelona, Spain) and final compost from a mechanical-biological treatment plant located in Montcada i Reixac (Barcelona, Spain) were used as inoculum. The wastes used were orange peel from Valencia (Spain), winterization residue provided by an oil refining facility in Montcada i Reixac and hair wastes from a local tanning industry in Igualada (Barcelona, Spain). Orange peel was mixed with compost (1:0.1, w:w), winterization residue was mixed with raw sludge (0.1:1, w:w) and hair wastes were mixed also with raw sludge (1:2, w:w). The ratios of each specific waste to inoculum were different for each waste since the composition of the raw materials is different (Table S1). These ratios were adjusted in previous experiments at smaller scale (Abraham et al., 2014; Santís-Navarro et al., 2011). All these mixtures were finally mixed (1:1, v:v) with wood chips to adjust moisture content and porosity to a value within the range recommended for the adequate development of the biodegradation process under full aerobic conditions (Ruggieri et al.,

2009). A homogeneous sample of each mixture and raw material was separated and stored at -18 °C to be used for waste characterization prior to introducing the mixture in the reactors. It is reported that freezing did not change the biological activity of the waste during this period.

The main characteristics of the initial mixture and the final products obtained from each experiment are presented in Table 1. Dry and organic matter and pH were determined in triplicate following the standard procedures (US Department of Agriculture and US Composting Council, 2001).

### *2.2 Pilot plant*

The results presented in this study were obtained, in duplicate, in 50 L pilot plant closed reactors (batch size 25 kg). A schematic diagram of the pilot reactor and a detailed description can be found in Puyuelo et al. (2010). Temperature, exhaust gas oxygen concentration and inlet airflow were monitored during the trials. The data acquisition and control system is described in detail in Maulini-Duran et al. (2014). The experiments were performed using a control strategy based on the Oxygen Uptake Rate (OUR), as described by Puyuelo et al. (2010). The main objective of the controller was to obtain an automatic airflow regulation to maximize the biological activity in the reactor measured as OUR. OUR control permits the optimization of energy consumption during the process while achieving a high degree of stability in the final product. This control reduces the variability of gaseous emissions typically found when simple control strategies are used (Maulini-Duran et al., 2014, 2013a; Puyuelo et al., 2010).

### *2.3 Sampling*

Gas samples were collected in 1-L Tedlar® bags for VOC, N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> determination. Also a 250-mL glass gas collector was used for VOC composition determination and identification. In all cases, one sample was taken per day and per reactor.

Reactors were opened twice a week to monitor the degradation process. In these cases, the material was homogenized and a 0.5 kg sample was taken to analyze moisture, pH, organic matter and enzymatic activity. A total of 2.5 kg were withdrawn from each reactor. Emissions potentially released during sampling were quantified prior sampling by stripping all the gas in the reactor with airflow of 10 L/min for 5 minutes and collecting this gas in a 50 L Tedlar sampling bag.

### *2.4 Enzymatic activity*

The procedure followed to determine lipase activity is detailed in Santis-Navarro et al.

(2011). The determination of enzymatic activity from proteases is described in Abraham et al. (2014). Extract for cellulase activity determination was obtained by mixing 10 g of a wet sample, from the 0.5 kg taken from the reactor, with 150 mL of citrate buffer 4.8 (1:10 w/v ratio). The enzyme extraction was carried out by incubating the samples in a wrist action shaker for 30 min at 100 rpm. After incubation, the samples were centrifuged at 10000 g and 4°C for 15 min and the supernatant was analyzed for cellulase activity (Dhillon et al., 2012). To measure total cellulase activity (TC), the modified filter paper assay, was used (Ghose, 1987). Instead of using filter paper strips as substrate, microcrystalline and insoluble Sigmacell cellulose type 20  $\mu\text{m}$  was used (high purity cellulose, Sigma-Aldrich). Modifications were mainly made due to several authors report filter paper assay as very laborious and time consuming method, requiring many manual manipulations that lead to non-reproducible results (Coward et al., 2003). Carboxymethylcellulase (CMCase) and  $\beta$ -glucosidase activity were also measured according to Ghose (1987). Released reducing sugars were measured by 3,5-dinitrosalicylic acid (DNS) method (Miller, 1959). For TC and CMCase, one activity unit (UA) was defined as the amount of enzyme that produces 1  $\mu\text{mol}$  of reducing sugar (glucose equivalent) per minute. For  $\beta$ -glucosidase one activity unit (UA) was defined as the amount of enzyme which produces 1  $\mu\text{mol}$  of glucose per minute.

### *2.5 Stability degree*

The dynamic respiration index (DRI) of initial mixtures and final products was measured in triplicate using a dynamic respirometer (Ponsá et al., 2010) on the basis of the methodology proposed by Adani et al. (2006) to assess the degree of biological stability.

### *2.6. Determination of gaseous emissions*

VOC,  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2\text{O}$  analysis was performed by means of gas chromatography (Agilent Technologies 6890N Network GC system, Madrid, Spain) as explained in Colón et al. (2012). All samples were analyzed in triplicate for each compound. The deviation found per each triplicate was lower than 10% for all the compounds.

Ammonia concentration was measured in situ at the gas outlet of the composting reactor by means of an ammonia sensor (Industrial Scientific sensor iTX-T82, Oakdale, PA, USA) with a measurement range of 0 to 1200 ppmv. The sensor was placed inside a hermetic recipient with inlet and outlet holes that allowed gas circulation.

### *2.7. GC-MS detection*

VOC characterization was performed using gas samples analyzed by SPME (Solid

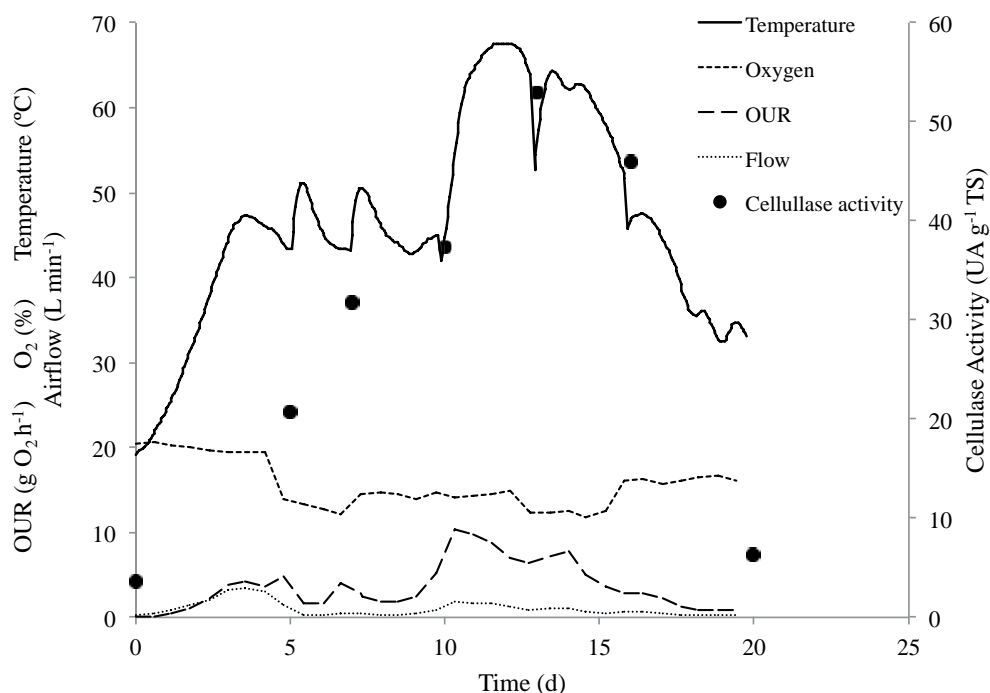
Phase Micro Extraction)/GC-MS. Detailed method for VOC identification and quantification has been described in detail in Maulini-Duran et al. (2013b).

### 3. Results and Discussion

#### 3.1 Process evolution

Temperature, airflow, oxygen concentration and OUR were monitored on line, while enzymatic activity was determined twice a week, in the six SSF trials. Figure S1 (Supplementary information) shows the profiles for all these parameters obtained in one of the two process replicates undertaken for each of the three mixtures studied: orange peel + compost (OP), winterization residue + raw sludge (WR) and hair wastes + raw sludge (HW). Similar OUR, oxygen, temperature and airflow profiles were observed in the duplicates for the same waste.

The process evolution for the SSF of orange peel with compost (Figure 1a) was as follows: thermophilic conditions were achieved in the third day of process, although maximum temperature was not achieved until the twelfth process day (OP-I: 67.43°C; OP-II: 61.21°C). The delay in temperature peaking may be due to different factors: initial acidic pH of the mixture (5.88, Table 1) rose during the process reaching a final value of 8.45; the lack of homogeneity of the initial mixture was overcome through successive mixing when sampling, contributing to mass transfer between the different materials inside the reactor; finally, a potential inhibition by the presence of limonene is further

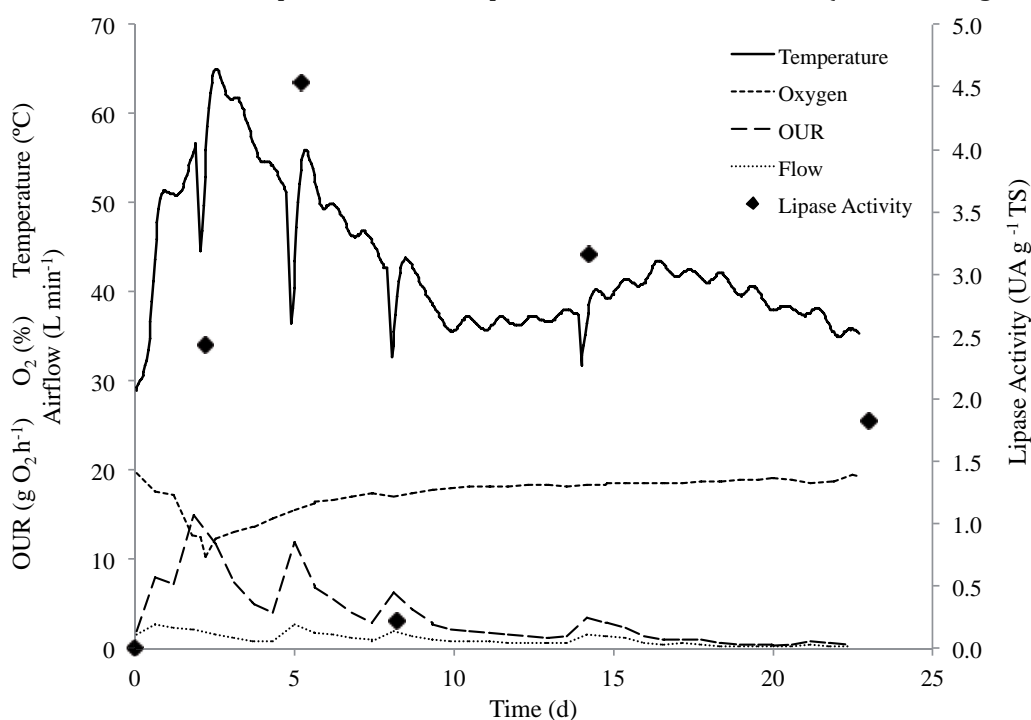


**Figure 1a.** Evolution of temperature, airflow, OUR, oxygen content and enzymatic activity during OP process. Due to the similarity of profiles among duplicates, only one graph is shown for each waste in Figure 1. Note the different axis and scale for the enzymatic activity.



discussed in this paper. As expected, the lowest oxygen values (OP-I: 11.8 % OP-II: 9.6 %) and the highest OUR values (OP-I: 10.3 g O<sub>2</sub> ·h<sup>-1</sup>; OP-II: 13.2 g O<sub>2</sub> ·h<sup>-1</sup>) matched with the maximum temperature achieved (highest microbial activity). The highest airflow (OP-I: 3 ml min<sup>-1</sup>; OP-II: 3.5 ml min<sup>-1</sup>) was set by the controller in the third day of process, a fact related to the achievement of thermophilic phase and the initial increase in OUR. The maximum cellulase activity was detected on the thirteen processing day for both trials (OP-I: 52.9 UA g<sup>-1</sup> DM; OP-II: 48.7 UA g<sup>-1</sup> DM) in coincidence with the highest temperature.

Regarding the SSF of winterization residue with raw sludge (Figure 1b), thermophilic conditions were achieved during the first day while maximum temperature was reached during the third day (WR-I: 64.26°C; WR-II: 58.8°C). In this case, the degradation started earlier than in the OP process because of the higher biodegradable organic matter content of the mixtures and no impairment due to pH. Maximum OUR values (WR-I: 14.5 g O<sub>2</sub> ·h<sup>-1</sup>;

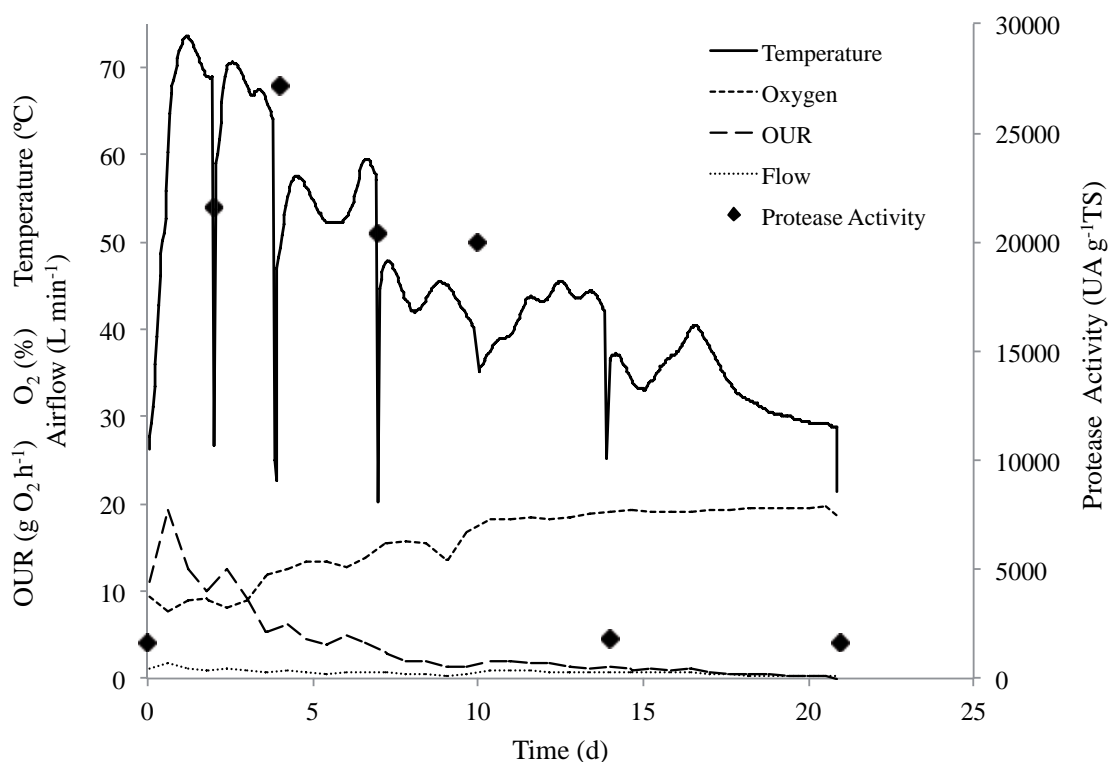


**Figure 1b.** Evolution of temperature, airflow, OUR, oxygen content and enzymatic activity during WR process

WR-II: 18 g O<sub>2</sub> ·h<sup>-1</sup>) were found around the third day of process, matching with the thermophilic peak and the minimum oxygen concentration (WR-I: 10.3% and WR-II: 9.8%). The maximum airflow was observed in the sixth day in both reactors (WR-I: 2.6 ml min<sup>-1</sup>; WR-II: 3.8 ml min<sup>-1</sup>), coinciding with the maximum lipase activity detected (WR-I: 4.5 UA g<sup>-1</sup> DM; WR-II: 10.8 UA g<sup>-1</sup> DM).

On the process of hair wastes with raw sludge (Figure 1c), thermophilic conditions were achieved in the first hours of the experiment and the maximum temperature was

reached at the beginning of the second day (HW-I: 72.31 °C; HW-II: 69.87 °C). This peak matches with maximum OUR (HW-I: 24.8 g O<sub>2</sub>·h<sup>-1</sup>; HW-II: 19.3 g O<sub>2</sub>·h<sup>-1</sup>), also with lowest oxygen content (7.6 %) and highest airflow value in HW-I (1.7 ml min<sup>-1</sup>). In the HW-II experiment, minimum oxygen value (5.23 %) and maximum airflow supplied (4.7 ml min<sup>-1</sup>) were recorded slightly later, on the third and fourth day respectively. However, on both replicates the maximum protease activity was found on the fourth day (HW-I: 27135 UA g<sup>-1</sup>TS



**Figure 1c.** Evolution of temperature, airflow, OUR, oxygen content and enzymatic activity during HW process

<sup>1</sup> DM; HW-II: 22400 UA g<sup>-1</sup> DM).

According to the temperature profile and the values of DRI of the final material (Table S1), the process evolution was correct, and the final product was stabilized (Adani et al., 2006) in all the experiments. Maximum temperatures, maximum OUR values and enzymatic activity are consequence of biological activity and, therefore are clearly related occurring, in almost all the experiments, at the same time. The highest OUR values were recorded in the HW process.

**Table 1.** Characteristics of the initial mixtures (waste and by-products with bulking agent) and materials obtained at the end of the process. (HW: Hair waste, WR: Winterization waste (oil cake), OP: Orange peel)

Material	DRI* (mg O <sub>2</sub> g <sup>-1</sup> OM h <sup>-1</sup> )	Dry Matter (%, wb*)	Organic Matter (%, db*)	Air filled porosity (%)	pH	N (%,db*)	S (%,db*)	C (%,db*)
HW (initial mixture)	1.66 ± 0.05	36 ± 1	90 ± 3	71	7.40	7.4 ± 0.2	1.0 ± 0.1	43.5 ± 0.3
HW-I (final product)	0.83 ± 0.04	28.9 ± 0.3	86 ± 3	69	8.84	6.3 ± 0.4	1.1 ± 0.2	43.7 ± 0.7
HW-II (final product)	0.32 ± 0.01	31 ± 1	85 ± 2	68	8.76	7.3 ± 0.1	1.4 ± 0.2	40.4 ± 0.5
WR (initial mixture)	2.6 ± 0.1	40 ± 2	76 ± 1	60	6.21	2.8 ± 0.1	0.26 ± 0.03	40.8 ± 0.2
WR-I (final product)	0.54 ± 0.04	37.9 ± 0.9	72 ± 1	56	8.80	3.13 ± 0.05	0.31 ± 0.04	39.4 ± 0.6
WR-II (final product)	0.64 ± 0.04	39 ± 2	75 ± 2	55	8.47	3.32 ± 0.03	0.32 ± 0.01	38.8 ± 0.5
OP (initial mixture)	1.5 ± 0.2	41.9 ± 0.8	89.9 ± 0.2	74	5.88	1.37 ± 0.04	0.13 ± 0.04	32.5 ± 1.0
OP-I (final product)	0.44 ± 0.04	32 ± 2	81 ± 1	68	8.45	2.7 ± 0.3	0.28 ± 0.03	30.3 ± 1.2
OP-II (final product)	0.56 ± 0.05	33 ± 3	80.3 ± 0.8	67	8.45	2.3 ± 0.3	0.14 ± 0.04	34.0 ± 2.7

\*DRI: Dynamic respiration index, **wb**: wet basis; **dw**:dry basis

### 3.2 Gaseous emissions

Figure 2 presents the evolution of the emissions of the four gaseous pollutants studied through the degradation process. Table 2 summarizes the emission factors obtained, and includes emission factors for raw sludge of same origin previously published for comparison (Maulini-Duran et al., 2013b). The values for raw sludge were obtained in the same reactors under the same conditions.

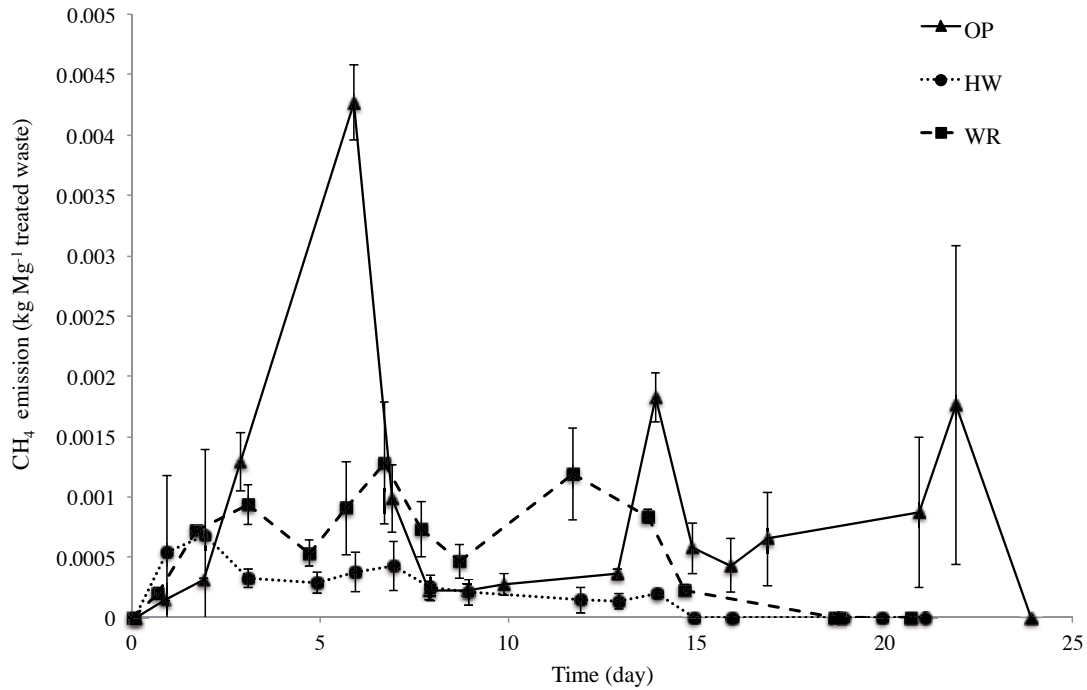
**Table 2 .** Emission Factors for VOC, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> (kg of compound emitted Mg<sup>-1</sup> of dry matter). RS data are from Maulini-Duran et al. (2013b) for reference. For each waste, values for each replication are presented jointly with the average of the two duplicated reactors with the corresponding deviation.

<b>Trial</b>	<b>VOC</b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>N<sub>2</sub>O</b>	<b>NH<sub>3</sub></b>
OP-I	21.6	0.0120	0.00238	n.d.
OP-II	13.4	0.0164	0.000657	n.d.
OP-mean	18 ± 6	0.014 ± 0.003	0.002 ± 0.001	n.d.
WR-I	0.227	0.00668	0.00118	0.405
WR-I	0.341	0.00896	0.00997	0.194
WR-mean	0.28 ± 0.08	0.008 ± 0.002	0.006 ± 0.006	0.3 ± 0.1
HW-I	0.213	0.00387	0.00152	2.89
HW-II	0.186	0.00328	0.00267	3.61
HW-mean	0.2 ± 0.02	0.0036 ± 0.0004	0.0021 ± 0.0008	3.2 ± 0.5
RS-I	0.361	0.0238	0.0112	1.53
RS-I	0.240	0.0210	0.00470	0.480
RS-mean	0.3 ± 0.1	0.022 ± 0.002	0.008 ± 0.005	1.0 ± 0.7

n.d. = not detected

#### CH<sub>4</sub> emissions

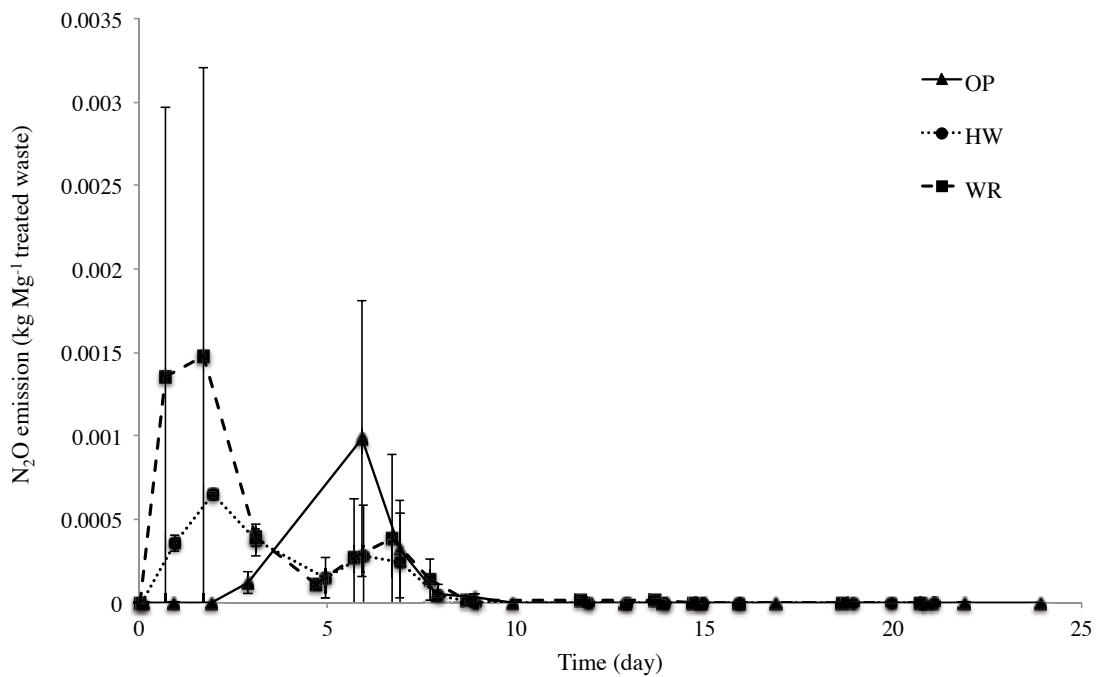
Figure 2a presents the evolution of methane emission for the three treated mixtures. Methane emissions are related to the presence of anaerobic zones, due to excessive moisture, insufficient porosity or an inappropriate aeration strategy (Puyuelo et al., 2010). During HW and WR processes the highest emissions were detected during the high-rate stage (days 0 to 12 and 1 to 8 for HW and WR respectively), as has been previously described in similar processes degrading other wastes (Maulini et al., 2013b; Ahn et al., 2011). OP presented a different profile, showing high methane emissions from day 13 to day 23, also coinciding with highest OUR values (Figure 1a). However a peak was also observed on the fifth day due to the low airflow supplied at that moment and the oxygen decrease (Figure 1a).



**Figure 2a.** Daily emission factors (kg of compound Mg<sup>-1</sup> treated waste) evolution for CH<sub>4</sub> for the six trials carried out.

*N<sub>2</sub>O emissions*

Figure 2b presents the evolution of N<sub>2</sub>O emissions. The main N<sub>2</sub>O emissions released

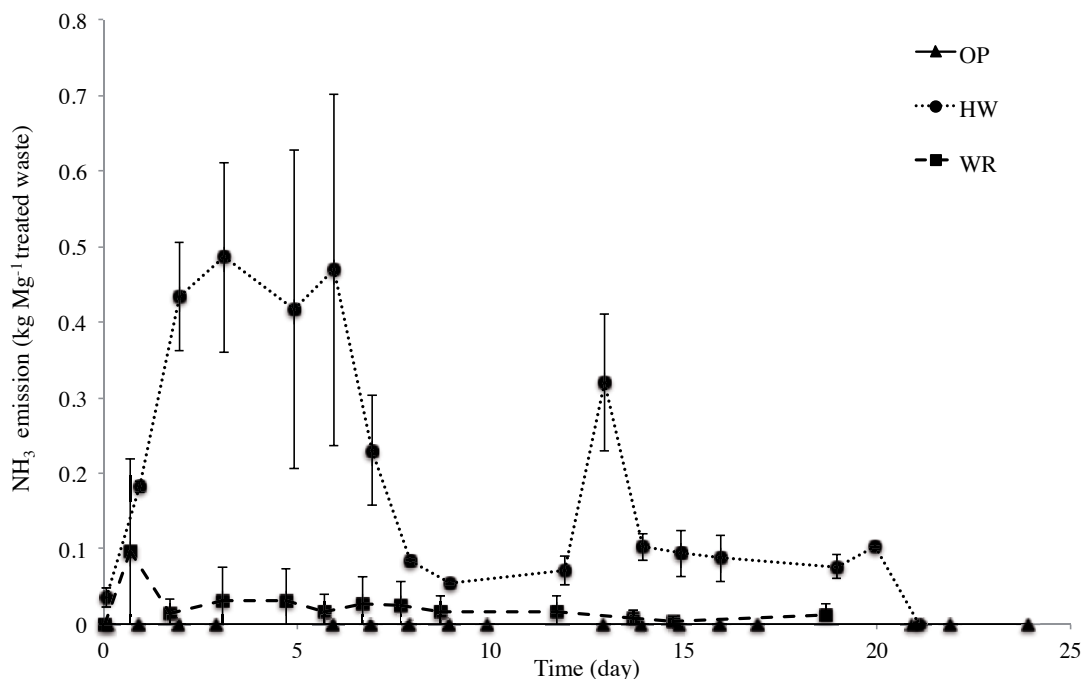


**Figure 2b.** Daily emission factors (kg of compound Mg<sup>-1</sup> treated waste) evolution for N<sub>2</sub>O for the six trials carried out.

during the six processes were found during the first week, as has been previously reported for the aerobic degradation processes of other wastes (El Kader et al., 2007). However, other authors related the inhibition of N<sub>2</sub>O production with thermophilic temperatures (Fukumoto et al., 2003). In Figure 1 it can be observed that thermophilic temperatures were achieved during the first week of process (for HW and WR) pointing that N<sub>2</sub>O was emitted even at thermophilic temperatures. There were no considerable differences between the emission factors obtained for N<sub>2</sub>O in the different processes studied (Table 1). N<sub>2</sub>O emission factors present the lowest values among the analyzed contaminants, as found in similar biological processes (Maulini-Duran et al., 2014, 2013b). In spite of that, from an environmental impact point of view the contribution of N<sub>2</sub>O to global warming is significantly higher than CO<sub>2</sub> or CH<sub>4</sub>. Additionally, it should be highlighted that N<sub>2</sub>O presents the highest deviation obtained between emission factors calculated for the two replicates, specifically in the case of WR.

#### *NH<sub>3</sub> emissions*

The evolution of NH<sub>3</sub> emissions is presented in Figure 2c. HW trials emitted an important quantity of ammonia during the first week, matching with the thermophilic stage of the processes. This fact agrees with the results reported by Pagans et al. (2006a) where NH<sub>3</sub> emissions from the composting process were strongly related to the process temperature. Keratin is the essential component of hair, a protein formed by the



**Figure 2c.** Daily emission factors (kg of compound Mg<sup>-1</sup> treated waste) evolution for NH<sub>3</sub> for the six trials carried out.

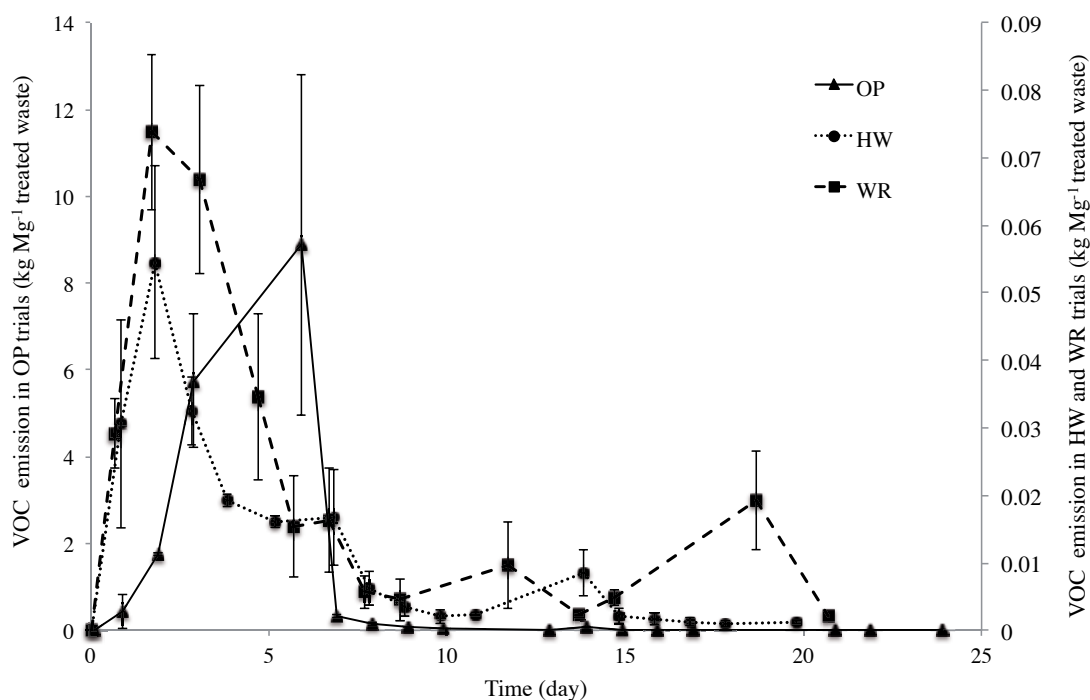
combination of 18 amino acids. It contains large quantities of cysteine that has a very stable structure that makes it difficult to degrade by most proteolytic enzymes (Coward-Kelly et al., 2006). The degradation of these proteins can provoke the differences among the ammonia emissions from the different treated wastes. From the values presented in Table 2 for raw sludge and HW, it can be deduced that ammonia was emitted mainly from hair wastes in HW trials although raw sludge also contributes to these emissions. A similar trend was also observed during WR processes, in this case ammonia emissions were clearly related to the presence of raw sludge, as the winterization residue did not contribute to the nitrogen content of the mixture. Values in Table 1 show considerable higher nitrogen content in HW compared with the other mixtures. Also, nitrogen content in WR is higher than in OP (Table S1), where no ammonia emissions were detected (Table 1). However, WR emissions were lower than RS emissions due to the higher bioavailable C/N ratio (Puyuelo et al., 2011).

To enhance the properties of the final product to be used as an organic amendment, it would be beneficial to reduce ammonia emissions retaining nitrogen in the solid phase. Further investigation on the strategies to reduce these significant nitrogen losses is necessary to assume the feasibility of a complete valorization process of the hair wastes, as it has been highlighted in other studies (Puyuelo et al., 2011).

#### *VOC emissions*

Figure 2d presents the evolution of VOC emissions. It should be noted that different scales on y axis have been used for OP than for WR and HW due to the large amount of VOC emitted during OP processes. Once again, the evolution of VOC emission is related to temperature. The VOC emission peak (Figure 2d, right axis) matches with OUR and temperature peak (Figure 1b and 1c) in WR and HW processes. This was not observed in the OP processes where VOC were mainly emitted from day 2 to day 6 (37-50°C) but higher thermophilic temperatures were reached on days 11 to 16. On the other hand, VOC emission in first OP processing day was more than 10-fold the emission from HW or WR even if these residues were under thermophilic conditions. Differences in temperature, OUR and VOC emissions during OP processes, show that VOC emission was not only a consequence of the organic matter degradation, as has been previously reported (Pagans et al., 2006b). OP processes emitted important quantities of VOC from the beginning of the process, as a consequence of the stripping occurred when the airflow passes through the solid matrix. VOC emissions increased when temperature and biological activity (OUR) started to rise up. Moreover, VOC emissions in OP were one order of magnitude larger than in HW and WR processes until day 15. The difference in VOC emission could be also

observed in Table 2, being the OP emission factor 100-fold the emission factor of the other processes.



**Figure 2d.** Daily emission factors (kg of compound Mg<sup>-1</sup> treated waste) evolution for VOC for the six trials carried out. VOC from WR and HW processes have to be read on the right axis.

To summarize, the emissions of the studied compounds were mainly produced when maximum biological activity (maximum temperature and maximum OUR values) was achieved. An appropriate treatment to avoid the release of important amounts of VOC and NH<sub>3</sub> to the atmosphere must be designed if these SSF process are implemented at industrial scale, as it has been previously reported in studies on related topics such as composting (Pagans et al., 2006b). The emission factors calculated in this study could be useful for this design.

### 3.3 VOC characterization by SPME/GC-MS

A large number of different volatile organic compounds was identified in the emissions from the six processes. These compounds were classified into the following chemical families: alcohols, esters, furans, ketones, aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, aldehydes, halogenated compounds, nitrogen-containing compounds, sulfur-containing compounds, volatile fatty acids and terpenes. Table 3 summarizes the percentage of each VOC family for each process. A quantitative analysis was also carried out for fifteen specific and typical VOC emitted during similar biodegradation processes



(Scaglia et al., 2011). Eucalyptol and decane were not found and the 13 characterized compounds and their amounts are summarized in Table 4.

Broadly, similar distribution percentages were found for furans, esters, volatile fatty acids, aliphatic hydrocarbons, aldehydes and nitrile molecules among the different processed wastes, being the less abundant families in the gaseous emissions. The differences between the maximum and the minimum percentage found in the emission of these compounds in the six SSF processes were below 2.9 points. Alcohols, ketones and aromatic hydrocarbons presented some differences depending on the treated waste, with differences between the maximum and the minimum percentage over 12.9 points. The emission of sulphide molecules presented a higher dispersion, with a difference of 28.2 points between the maximum and the minimum percentage. Terpenes were the most emitted family although showing a substantial dispersion in the percentages for the different processes, specifically 51.9 points.

The less abundant families were furans, volatile fatty acids and esters. The percentage of furans, mainly represented by 2-pentylfuran, was higher in WR processes. This molecule was related to grassy odors (Suffet et al., 2009). Volatile fatty acids and esters have been only found in OP processes. The acid pH of the mixture contributed to the release of some volatile fatty acids. The presence of alcohols in OP processes together with the above mentioned volatile fatty acids could indicate the presence of some esterification reactions, thus obtaining esters.

Aliphatic hydrocarbons were present in low percentages in all the trials. Aldehydes also presented low percentages in OP and HW processes and were not detected in WR. As can be seen in Table 4, decanal and nonanal were the aldehydes found in HW processes and decanal and hexanal the ones found in OP processes. Probably, in the case of HW, these compounds come from hair wastes, because no aldehydes were found either in RS or in WR.

Ketones were found in higher percentages in the processes using raw sludge. 2-pentanone was not present in OP processes, while it was found in all the other trials. Similarly happens for nitrogen-containing compounds. This family is represented by pyridine, a product related to a putrid odor (Suffet et al., 2009). Pyridine was found and quantified mainly in process containing raw sludge. Pyridine was emitted in HW in one order of magnitude higher than in all the other processes. This fact could be also a consequence of the high nitrogen content of hair wastes (Table S1).

Aromatic hydrocarbons were found in all the experiments. However, toluene, styrene and xylene were not found in HW trials (Table 3) where phenol, benzene and naphthalene were the main aromatic hydrocarbons emitted.

Terpenes are the family presenting higher emissions in all the experiments (Table 2). This dominance was also observed in other studies where organic wastes were biodegraded in similar conditions (Maulini-Duran et al., 2014, 2013a, 2013b). Terpenes have been described as the main compounds responsible for odorous pollution in similar biodegradation processes dealing with organic wastes such as composting (Staley et al., 2006). Terpenes could be produced as an intermediate in the aerobic metabolism. During OP trials, the percentage of terpenes in gaseous emissions was above 80%. Terpenes dominance in OP processes and the higher percentage compared to the other processes is mainly due to limonene. Limonene is related to the fruity or citrusy sensorial experience (Suffet et al., 2009). Limonene is a harmless compound widely used in fragrances, but some studies revealed that reacting in ambient with ozone could form dangerous secondary pollutants, including formaldehyde (Walser et al., 2007). Table 4 shows that limonene emission factor is, at least, 10-fold higher in OP than in all the other processes studied. In fact, there are some studies of biological processes involving orange peels that report the need to remove limonene as a pre-treatment because it is considered an anti-microbial agent (Martin et al., 2010). In the light of these studies, the lag phase observed at the beginning of the OP process can also be attributed to the high concentration of limonene in the material. The increase in airflow observed during the first days of process, which coincides with an increment of total VOC emissions (Figure 1a and Figure 2d), enhanced the release of limonene by stripping, as can be observed in Figure 3, which shows the daily evolution of limonene emission factor during OP processes. The lower limonene concentration inside the reactor could favor the microbial proliferation from day 6<sup>th</sup> on. This fact could explain the late appearance of the thermophilic peak and its mismatch with the total VOC emission peak, both discussed before in this study.

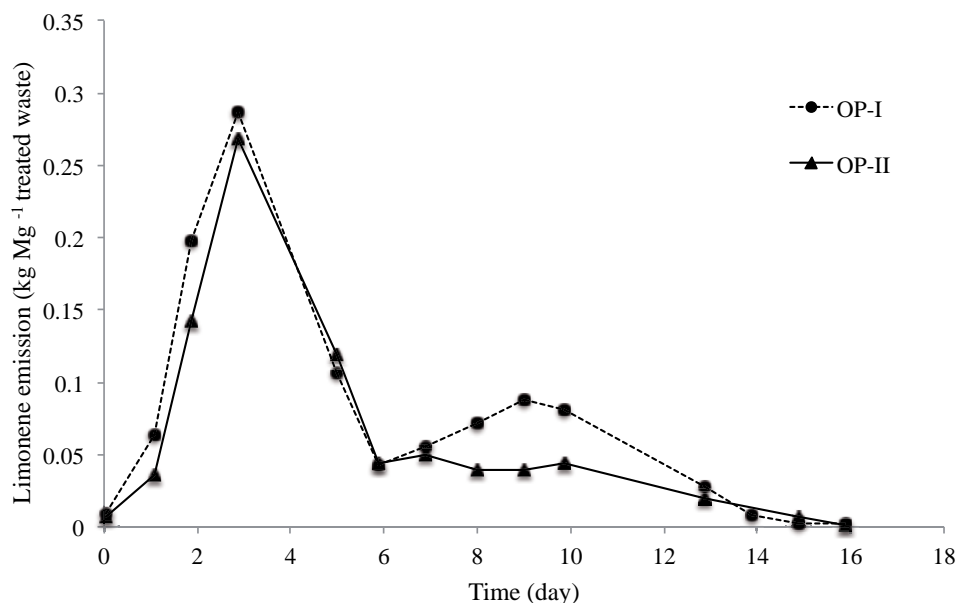
Alpha and beta pinene have been specifically related to emissions coming from woody bulking agents (Maulini-Duran et al., 2014). In the present study the amount of bulking agent was the same in all the processes and, as can be observed in Table 4, the emission factor for these two compounds is quite similar among the different SSF trials. This confirms the study by Büyüksönmez and Evans (2007), working with green waste composting, who reported that terpenes emission is closely related to the material used as bulking agent.

**Table 3.** Percentages of different VOC families emitted during the processes studied. RS data from Maulini-Duran et al. (2013b).

Trial	Furans	Esters	Volatile Fatty Acids	Alcohols	Aliphatic hydrocarbons	Aldehydes	Ketones	Nitrogen containing compounds	Aromatic hydrocarbons	Terpenes	Sulphur containing compounds
OP-I	0.1	0.9	0.3	4.0	0.2	0.1	1.2	0.0	0.4	92.8	0.0
OP-II	0.2	2.9	1.2	6.1	1.2	0.6	2.0	0.1	2.4	83.3	0.0
WR-I	1.3	0.0	0.0	3.0	0.2	0.0	10.9	1.2	12.9	61.0	9.5
WR-I	0.6	0.0	0.0	2.2	0.7	0.0	13.4	0.8	9.8	61.4	11.1
HW-I	0.6	0.0	0.0	3.9	0.0	0.6	7.4	0.4	8.4	50.6	28.2
HW-II	0.6	0.0	0.0	10.7	0.4	0.7	14.0	1.4	6.9	40.9	24.4
RS-I	0.1	0.0	0.0	8.9	0.4	0.0	4.2	0.1	3.3	72.0	11.1
RS-I	0.1	0.0	0.0	15.1	0.1	0.0	5.1	0.0	3.8	64.3	11.4

**Table 4.** Total emission of selected individual VOC (kg of compound Mg<sup>-1</sup> of DM). RS data from Maulini-Duran et al. (2013b). n.d. = not detected

Trial	alpha-Pinene	beta-Pinene	Limonene	Dimethyl disulfide	Nonanal	Pyridine	Decanal	2-pentanone	Toluene	Styrene	Xylene	Hexanal	Cyclohexanone
OP-I	0.0396	0.0697	1.04	0.00128	n.d.	0.000265	0.000189	0.0164	0.00302	0.000212	n.d.	0.000493	n.d.
OP-II	0.0352	0.0684	0.82	0.000803	n.d.	n.d.	0.0000989	0.0292	0.000380	0.0000442	n.d.	0.000441	n.d.
WR-I	0.0053	0.0021	0.00220	0.0348	n.d.	0.000142	n.d.	0.00205	0.0000730	0.0000600	0.00000604	n.d.	n.d.
WR-I	0.0120	0.0044	0.00445	0.0704	n.d.	0.000276	n.d.	0.00563	0.000298	0.0000973	0.0000204	n.d.	n.d.
HW-I	0.0485	0.0172	0.0123	0.671	0.000702	0.00496	0.0000240	0.00207	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
HW-II	0.0165	0.00561	0.00435	0.139	0.000358	0.00267	0.00459	0.00291	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
RS-I	0.0137	0.00940	0.00153	0.222	n.d.	0.000126	n.d.	n.d.	0.0000151	0.0000798	0.000316	n.d.	0.000375
RS-I	0.0188	0.00189	0.00164	0.202	n.d.	0.000341	n.d.	0.00115	n.d.	0.0000806	0.0000521	n.d.	0.00049



**Figure 3.** Limonene daily emission factors (kg of compound Mg<sup>-1</sup> treated waste) evolution during OP processes.

Percentages of sulfur-containing compounds during HW processes were higher than those from OP, WR and RS and also higher than those observed in previous works (Maulini-Duran et al., 2014, 2013a, 2013b). It can be seen in Table 3 that the percentage of sulfur-containing compounds was similar in RS and WR but much higher for HW. The same raw sludge was used in RS, WR and HW trials. In consequence, the differences on sulfur-containing compounds between HW and RS or WR can be attributed to hair wastes. As discussed before, the hair structure contains large quantities of cysteine, a sulfur-containing compound. The degradation of cysteine provokes a higher emission of volatile sulfur compounds (López del Castillo-Lozano et al., 2008). In fact, as can be observed in Table 1 sulfur content in HW is higher than WR. Dimethyl disulfide was detected as the main sulfur-containing compound and it was quantified (Table 3). Dimethyl disulphide is a strong odorant and moderately toxic volatile compound that was detected in most of the samples analyzed during the different experiments, often over its odor threshold (EPA, 2010), 0.007 mg m<sup>-3</sup>. According to the percentage of sulfur-containing compounds the process with the highest emission factor of dimethyl disulfide was HW.

Most of the VOC emitted in the studied processes are harmless, but some of them are or could be transformed into hazardous compounds for the environment and for human health as it has been particularly explained for limonene (Walser et al., 2007).

Summarizing, terpenes is the most abundant emitted family for all the treated wastes, but the emission of sulfur-containing compounds during HW processes is also remarkable.

Therefore, the most emitted compounds were dimethyl disulfide in HW and WR processes and limonene in OP SSF.

## **2. Conclusions**

A systematic study on SSF gaseous emissions has been presented using pilot easily scalable reactors. Emission factors are strongly dependent on the waste processed under SSF. For instance, for most of the wastes, emission factors for CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O are of similar order of magnitude whereas for VOC and NH<sub>3</sub> differences among emission factors values can differ in several orders of magnitude.

Hair waste SSF process is characterized by high emission of ammonia. Winterization and hair waste SSF processes were also characterized by the presence of sulfur-containing compounds; while in orange peel SSF process limonene was emitted in higher amount.

## **Acknowledgments**

The authors are grateful for the financial support of the Spanish Ministerio de Economía y Competitividad (CTM 2012-33663) with FEDER funding. Caterina Maulini-Duran and Pedro Jiménez-Peñalver have a pre-doctoral scholarship from the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación (BES-2010-038756 and BES-2013-064852, respectively). Juliana Abraham and Alejandra Cerda thank the financial support provided by UAB with a pre-doctoral grant.

## **References:**

- Abraham, J., Gea, T., Sánchez, A., 2014. Substitution of chemical dehairing by proteases from solid-state fermentation of hair wastes. *J. Cleaner Prod.* 74, 191-198.
- Adani, F., Ubbiali, P., Genevini, P., 2006. The determination of biological stability of composts using the Dynamic Respiration Index: the results of experience after two years. *Waste Manage.* 26, 41-48.
- Ahn, H.K., Mulbry, W., White, J.W., Kondrad, S.L., 2011. Pile mixing increases greenhouse gas emissions during composting of dairy manure. *Bioresour. Technol.* 102, 2904-2909.
- Büyüksönmez, F., Evans, J., 2007. Biogenic Emissions from green waste and comparison to the emissions resulting from composting part II: Volatile Organic Compounds (VOCs). *Compost Sci. Util.* 15, 191-199.
- Colón, J., Cadena, E., Pognani, M., Barrena, R., Sánchez, A., Font, X., Artola, A., 2012. Determination of the energy and environmental burdens associated with the

- biological treatment of source-separated Municipal Solid Wastes. *Energy Environ. Sci.* 5, 5731-5741.
- Coward, K.A.C., Kim, S., Granda, C., Holtzapple, M., 2003. Suggested improvements to the standard filter paper assay. *Biotechnol. Bioeng.* 82, 745-749.
- Coward-Kelly, G., Agbogbo, F.K., Holtzapple, M.T., 2006. Lime treatment of keratinous materials for the generation of highly digestible animal feed: 2. Animal hair. *Bioresour. Technol.* 97, 1344-1352.
- Dhillon, G.S., Kaur, S., Brar, S.K., Verma, M., 2012. Potential of apple pomace as a solid substrate for fungal cellulase and hemicellulase bioproduction through solid-state fermentation. *Ind. Crops. Prod.* 38, 6-13.
- El Kader, N.A., Robin, P., Paillat, J-M., Leterme, P., 2007. Turning, compacting and the addition of water as factors affecting gaseous emissions in farm manure composting. *Bioresour. Technol.* 98, 2619-2628.
- Environmental Protection Agency (EPA), United States, 2010. Dimethyl disulphide fact sheet.
- Fukumoto, Y., Osada, T., Hanajima, D., Haga, K., 2003. Patterns and quantities of NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> emissions during swine manure composting without forced aeration-effect of compost pile scale. *Bioresour. Technol.* 89, 109-114.
- Ghose, T.K., 1987. Measurement of cellulase activities. *Pure Appl. Chem.* 59, 257-268.
- IPCC, 2013. Contribution of Working Group Anthropogenic and Natural Radiative Forcing to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Myhre, G., Shindell, D., Bréon, F.M., Collins, W., Fuglestvedt, J., Huang, J., Koch, D., Lamarque, J.F., Lee, D., Mendoza, B., Nakajima, T., Robock, A., Stephens, G., Takemura, T., Zhang, H., 2013. Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T.F., Qin, D., Plattner, G.K., Tignor, M., Allen, S.K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V., Midgley, P.M. (eds.)]. Cambridge University Press.
- Komilis, D.P., Ham, R.K., Park, J.K., 2004. Emission of volatile organic compounds during composting of municipal solid wastes. *Water Res.* 38, 1707-1714.

- López del Castillo-Lozano, M., Mansour, S., Tâche, R., Bonarme, P., Landaud, S., 2008. The effect of cysteine on production of volatile sulphur compounds by cheese-ripening bacteria. *Int. J. Food Microbiol.* 122, 321–327.
- Martín, M.A., Siles, J.A., Chica, A.F., Martín, A., 2010. Biomethanization of orange peel waste. *Bioresour. Technol.* 101, 8993–8999.
- Maulini-Duran, C., Artola, A., Font, X., Sánchez, A., 2014. Gaseous emissions in municipal wastes composting: effect of the bulking agent. *Bioresour. Technol.* 172, 260-268.
- Maulini-Duran, C., Puyuelo, B., Artola, A., Font, X., Sánchez, A., Gea, T., 2013a VOC emissions from the composting of the organic fraction of municipal solid waste using standard and advanced aeration strategies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 89, 579–586.
- Maulini-Duran, C., Artola, A., Font, X., Sánchez, A., 2013b. A systematic study of the gaseous emissions from biosolids composting: Raw sludge versus anaerobically digested sludge. *Bioresour. Technol.* 147, 43-51.
- Miller, G., 1959. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Anal. Chem.* 31, 426-428.
- Pagans, E., Barrena, R., Font, X., Sánchez, A., 2006a. Ammonia emissions from the composting of different organic wastes. Dependence on process temperature, *Chemosphere* 62, 1534-1542.
- Pagans, E., Font, X., Sánchez, A., 2006b. Emission of volatile organic compounds from composting of different solid wastes: Abatement by biofiltration. *J. Hazard. Mater.* B131, 179–186.
- Ponsá, S., Gea, T., Sánchez, A., 2010. Different indices to express biodegradability in organic solid wastes. *J. Environ. Qual.* 39, 706-712.
- Puyuelo, B., Ponsà, S., Gea, T., Sánchez, A., 2011. Determining C/N ratios for typical organic wastes using biodegradable fractions. *Chemosphere* 85, 653-659.
- Puyuelo, B., Gea, T., Sánchez, A., 2010. A new control strategy for composting process based on the oxygen uptake rate. *Chem. Eng. J.* 165, 161-169.
- Ruggieri, L., Gea, T., Artola, A., Sánchez, A., 2009. Air filled porosity measurements by air pycnometry in the composting process: A review and correlation analysis. *Bioresour. Technol.* 100, 2655-2666.

- Santis-Navarro, A., Gea, T., Barrena, R., Sánchez, A., 2011. Production of lipases by solid state fermentation using vegetable oil-refining wastes. *Bioresour. Technol.* 102, 10080–10084.
- Scaglia, B., Orzi, V., Artola, A., Font, X., Davoli, E., Sánchez, A., Adani, F., 2011. Odours and volatile organic compounds emitted from municipal solid waste at different stage of decomposition and relationship with biological stability. *Bioresource Technol.* 102, 4638–4645.
- Singhania, R.R., Patel, A.K., Soccol, C.R., Pandey, A., 2009. Recent advances in solid-state fermentation. *Biochem. Eng. J.* 44, 13–18.
- 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, 5984-5991.
- Subramaniyam, R., Vimala, R., 2012. Solid state and submerged fermentation for the production of bioactive substances: A comparative study. *Int. J. Sci. Nat.* 3, 480-486.
- Suffet, I.H., Decottignies, V., Senante, E., Bruchet, A., 2009. Sensory assessment and characterization of odor nuisance emissions during the composting of wastewater biosolids. *Water Environ. Res.* 81, 670-679.
- Thomas, L., Larroche, C., Pandey, A., 2013. Current developments in solid-state fermentation. *Biochem. Eng. J.* 81, 146– 161.
- US Department of Agriculture and US Composting Council, 2001. Test Methods for the Examination of Composting and Compost, Edaphos International, Houston.
- Walser, M.L., Park, J., Gomez, L.A., Russell, A.R., Nizkorodov, S.A., 2007. Photochemical Aging of Secondary Organic Aerosol Particles Generated from the Oxidation of d-Limonene. *J. Phys. Chem. A* 111, 1907-1913.





# Capítol 5: Discussió general

L'anàlisi i la discussió dels resultats dels diferents experiments d'aquesta tesi s'ha realitzat en el Capítol de Resultats (Capítol 4) per separat en funció de la tipologia de residu. En els articles publicats, per una banda s'han comparat els experiments referents als residus d'EDAR (fangs frescos i fangs digerits), per una altra banda, els experiments relacionats amb la contribució de l'agent estructurant a les emissions del procés de compostatge (FORM, RSU i FORMtub) i, finalment, els processos de valorització material de residus industrials, l'objectiu dels quals, era l'obtenció d'un enzim d'interès alhora que s'estabilitzava el residu (pela de taronja, SSF-Taronja, pèl, SSF-Pèl i residu de winterització, SSF-RW). Així doncs, l'objectiu d'aquest capítol és comparar d'un manera més global les emissions dels diversos residus tractats. Els resultats que es discutiran corresponen a aquells experiments presentats en els apartats 4.2, 4.3 i 4.4 d'aquest treball.



## 5.1 Estudi de les emissions gasoses en processos de valorització material de residus

Durant aquesta investigació s'han tractat residus molt diversos, tant pel que fa a la seva composició, com al seu origen. Les emissions alliberades durant el tractament biològic d'aquests residus van molt lligades al desenvolupament del procés, tot i que la composició i l'origen del residu també han determinat els seus factors d'emissió.

### 5.1.1 Activitat biològica en els processos: relació entre oxigen consumit i la reducció d'IRD

Abans d'entrar pròpiament en l'anàlisi global de les emissions obtingudes en els diferents processos s'han volgut analitzar també els paràmetres característics del procés de degradació biològica. S'han correlacionat les dades de consum total d'oxigen durant cada experiment i la reducció d'IRD assolida en el procés. La relació entre aquests paràmetres, tal com era d'esperar, és clara (Figura 5.1), amb un coeficient de regressió de  $r^2 = 0.6423$ , ajustant-se a l'equació 5.1.

$$y = 0.0154x \quad (\text{Equació 5.1})$$

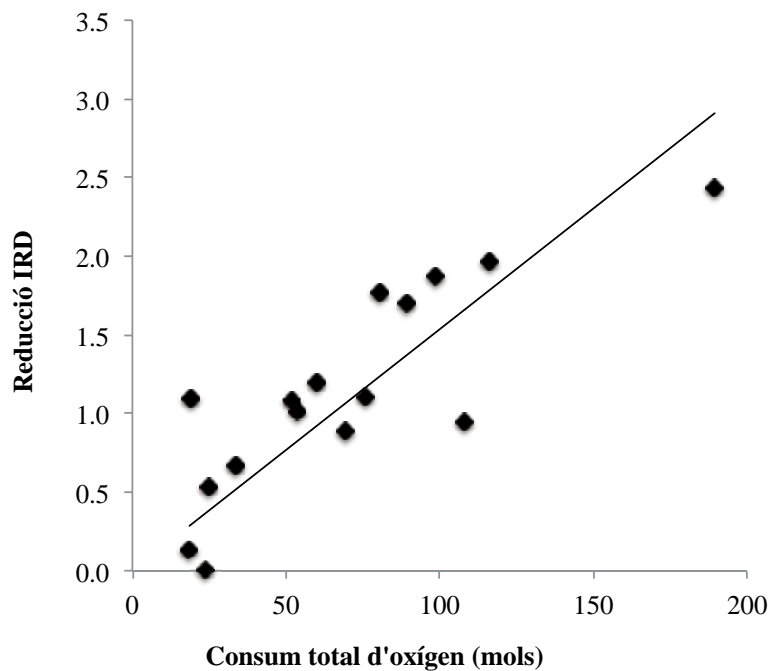
on,

$x$  = consum d'oxigen (mols)

$y$  = reducció d'IRD

Més enllà de mostrar la relació entre aquests paràmetres tan característics del procés de compostatge, s'extreu una conclusió que podria ser útil a nivell industrial. A les plantes industrials de compostatge que disposin de la tecnologia necessària per a fer mesures sistemàtiques de la concentració d'oxigen, es podria utilitzar aquest valor per calcular el consum d'oxigen acumulat i, mitjançant la correlació anterior (amb una validació prèvia a escala industrial), aproximar de manera fiable el moment en què s'assoleix una reducció òptima de l'IRD i, per tant, una estabilització correcta del residu, sense la necessitat d'instal·lar un respiròmetre ni esperar el resultat de l'anàlisi.

Com a valor afegit a aquesta correlació, recordar que ha estat obtinguda a partir de dades de processos en els que es processaven residus de característiques totalment diferents i és estadísticament significativa amb una  $p < 0.0001$ . Tot i així caldria realitzar més experiments per acabar d'ajustar correctament l'equació.



**Figura 5.1** Correlació entre el consum d'oxigen total i la reducció d'IRD assolida en els diferents processos estudiats.

### 5.1.2 Evolució del procés i les seves emissions

Analitzant les figures que mostren l'evolució dels paràmetres del procés i de les emissions presentades als articles (Capítol 4), s'observa com l'evolució de l'emissió de COV va molt lligada a l'evolució de la temperatura i de l'activitat biològica del procés, coincidint de forma general el màxim d'emissió amb el màxim de temperatura. S'observa, d'igual manera, una relació entre l'evolució del procés i les emissions d'amoníac, tot i no ser tant clara com en el cas dels COV. Així doncs, es podria dir que l'evolució de l'emissió d'alguns dels compostos analitzats ( $\text{NH}_3$  i COV) està estretament relacionada amb la del procés, és a dir, els perfils de la temperatura i l'activitat biològica (OUR), coincidint, sovint, el màxim de temperatura amb el punt de màxima emissió. De fet, en el cas dels COV, en el 100 % dels experiments realitzats, el punt de màxima emissió es troba en un rang entre 0 i  $-5$  °C respecte del màxim de temperatura. En el cas de l'amoníac, aquest fet es dona en el 83 % dels casos estudiats. En aquests càlculs no s'han tingut en compte els processos de tractament de fangs digerits, ja que no van arribar a temperatures termòfiles i els processos de tractament de la pela de taronja, ja que són anòmals (comparats amb la resta de residus estudiats) pel que fa a l'emissió de COV i d'amoníac. Aquest fet havia estat observat prèviament per Scaglia et al. (2011), correlacionant l'emissió de COV i les olors

procedents del procés de compostatge (associades principalment a NH<sub>3</sub> i COV) amb la seva activitat biològica.

Per tal d'avaluar numèricament les relacions entre l'evolució del procés i les emissions, s'han dividit els processos en tres períodes: pre-termòfil, termòfil (temperatura superior a 45 °C) i post-termòfil. En el cas dels fangs digerits els períodes estan especificats a l'apartat 4.2 (punt 3.2.5). Així, per cada contaminant s'han calculat els percentatges de l'emissió alliberada durant cada període. Els resultats obtinguts es mostren en les següents taules (Taula 5.1 - Taula 5.4), per a cada procés segons els diferents contaminants. Majoritàriament, és en els períodes termòfils on es concentra el major percentatge d'emissió. Tot i així, cal tenir en compte que normalment és el període que comprèn més dies, per aquest motiu s'han calculat els percentatges diaris d'emissió per a cada procés. En tots els casos, exceptuant-ne tres, els dies en que s'emet un percentatge més alt de l'emissió total del procés es troben dins de l'etapa termòfila. Les tres excepcions són el metà per als fangs digerits i l'amoníac i l'òxid nítrós per als fangs frescos. Cal dir que aquests casos s'exceptuen pel fet que el percentatge màxim d'emissió diària no es troba dins l'etapa termòfila, però aquest percentatge diari màxim si que es troba dins l'etapa que representa un percentatge total més elevat. És a dir, que tot i que les etapes compreguin nombres diferents de dies, en tots els casos el percentatge diari més elevat d'emissió es troba dins de l'etapa on es concentra el major percentatge d'emissions.

En el cas dels COV (Taula 5.1) per tots els residus la majoria de l'emissió es dona durant el període termòfil. Concretament, la dominància durant el període termòfil és total en els experiments d'SSF-Pèl, SSF-WR, FORMTUB, RSU i FORM. En canvi, durant el tractament tant de fangs digerits o frescos, com en la pela de taronja els altres períodes són també importants.

**Taula 5.1.** Distribució de les emissions de COV durant les diferents etapes del procés, els valors presentats corresponen al percentatge del total d'emissió en cada període, destacant en negreta el percentatge majoritari per a cada residu.

<b>Residu tractat</b>	<b>Pre-termòfil</b>	<b>Termòfil</b>	<b>Post-termòfil</b>
Fangs Digerits	35	<b>52</b>	13
Fangs Frescos	13	<b>62</b>	25
SSF-Taronja	46	<b>54</b>	0
SSF-RW	0	<b>85</b>	15
SSF-Pèl	0	<b>92</b>	8
RSU	9	<b>90</b>	1
FORMTUB	15	<b>82</b>	3
FORM	9	<b>90</b>	1

En el cas de la pela de taronja l'elevada emissió de COV durant la fase pre-termofila és a causa de l'alliberament de grans quantitats de limonè per arrossegament (*stripping*) durant els primers dies de procés, tal com s'ha discutit a l'apartat 4.4. D'altra banda, en el cas dels fangs frescos i digerits, el període termòfil va ser molt breu (2 dies en els fangs frescos) o bé inexistent (fangs digerits). Així doncs, els nombres de la Taula 5.1, reforcen numèricament el que s'ha comentat anteriorment, que l'emissió de COV està estretament relacionada amb l'evolució del procés i per tant, amb els perfils de temperatura i OUR.

Pel que fa a les emissions de metà (Taula 5.2), la concentració d'emissions durant el període termòfil també és clara, exceptuant els experiments amb fangs frescos i digerits. En el cas dels fangs digerits s'observa una gran emissió de metà durant els primers dies de procés, ja que el material prové d'un procés de digestió anaeròbia i, en compostar-lo, s'allibera metà per arrossegament, ja sigui procedent de la digestió anaeròbia o generat biològicament durant el procés. Tot i la dominància en el període termòfil de la majoria d'experiments, els percentatges durant el període post-termòfil són força alts. L'explicació d'aquest fet és que l'emissió de metà és conseqüència, principalment, de l'aparició de zones anaeròbies durant el procés. Aquestes zones apareixen a mida que la matèria orgànica es va degradant i la matriu perd estructura, compactant-se, perdent porositat i contribuint a l'aparició de zones d'anaerobiosis. Tot i així, tal com han reportat altres autors (Ahn et al., 2011; Jiang et al., 2011), el metà s'emet principalment en el període d'alta temperatura i alta activitat biològica.

**Taula 5.2** Distribució de les emissions de metà en les diferents etapes del procés, els valors presentats corresponen al percentatge del total d'emissió en cada període, destacant en negreta els percentatge majoritari per a cada residu.

<b>Residu tractat</b>	<b>Pre-termòfil</b>	<b>Termòfil</b>	<b>Post-termòfil</b>
Fangs Digerits	<b>58</b>	41	2
Fangs Frescos	38	<b>49</b>	13
SSF-Taronja	13	<b>70</b>	17
SSF-RW	0	<b>66</b>	34
SSF-Pèl	0	<b>94</b>	6
RSU	17	<b>73</b>	10
FORMTUB	7	<b>74</b>	19
FORM	0	<b>86</b>	14

Les emissions d'òxid nitrós han creat certa controvèrsia a la bibliografia. Alguns autors (Fukumoto et al., 2003 i Thompson et al., 2004) n'han observat una emissió molt baixa durant la primera setmana de procés, atribuint-ho a una inhibició dels microorganismes productors d'òxid nitrós per les altes temperatures. D'altra banda, en

l'estudi de Jiang et al. (2011) es detecten les emissions més altes de N<sub>2</sub>O durant la primera setmana de procés, coincidint amb l'etapa termòfila, tal com també determinen altres articles de la bibliografia (Yamulki, 2006; El Kader et al., 2007; Yang et al., 2013). En aquesta tesi les emissions d'òxid nítrós s'han detectat majoritàriament durant el període termòfil del procés (Taula 5.3). Exceptuant un cop més els experiments amb fangs d'EDAR, el percentatge més baix observat en aquest període termòfil correspon al 83 % del total de l'emissió de N<sub>2</sub>O. Aquesta vegada, la presència d'òxid nítrós en el propi fang de depuradora pot ser força important (Barton i Atwater, 2002), de manera que, tal com passava amb el metà i els fangs digerits, s'alliberi per arrossegament durant els primers dies de procés. Així doncs, d'acord amb els experiments realitzats en aquesta tesi, les altes temperatures del procés de compostatge no impedeixen el desenvolupament d'aquells processos biològics que donen lloc a l'emissió d'òxid nítrós.

**Taula 5.3** Distribució de les emissions d'òxid nítrós durant les diferents etapes del procés, els valors presentats corresponen al percentatge del total d'emissió en cada període destacant en negreta el percentatge majoritari per a cada residu.

<b>Residu tractat</b>	<b>Pre-termòfil</b>	<b>Termòfil</b>	<b>Post-termòfil</b>
Fangs Digerits	1	<b>54</b>	45
Fangs Frescos	<b>56</b>	40	4
SSF-Taronja	9	<b>91</b>	0
SSF-RW	0	<b>100</b>	0
SSF-Pèl	0	<b>96</b>	4
RSU	14	<b>84</b>	2
FORMTUB	8	<b>83</b>	9
FORM	2	<b>92</b>	7

L'any 2006, Pagans et al. van publicar un article centrat en la relació entre les emissions d'amoníac i la temperatura de procés. La conclusió d'aquest article és, entre d'altres, la forta dependència de les emissions d'amoníac amb la temperatura del procés. Aquesta conclusió es confirma en aquesta tesi, tant pel que fa als perfils d'emissió, com pels percentatges observats en els diferents períodes (Taula 5.4). Un cop més, els percentatges més majoritaris s'observen durant el període termòfil i, com s'ha comentat anteriorment, el màxim d'emissió també coincideix amb el màxim de temperatura assolit al llarg del procés. En el cas de l'amoníac, les emissions es relacionen també amb la dinàmica del pH en el procés de compostatge. Tal com s'ha explicat al Capítol 1 d'aquesta tesi, al principi del procés de compostatge, es formen àcids orgànics i la matriu s'acidifica. Així doncs, a l'inici del procés, la matriu presenta un pH entre 5 i 7, de manera que l'equilibri NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub> està desplaçat cap a l'amoní evitant així l'emissió d'amoníac. A mesura que el procés avança i s'arriba a la fase termòfila, aquests àcids grassos volàtils es



van degradant, el pH augmenta i l'equilibri es desplaça, apareixent les emissions d'amoníac.

**Taula 5.4** Distribució de les emissions d'amoníac en les diferents etapes del procés, els valors presentats corresponen al percentatge del total d'emissió en cada període destacant en negreta els percentatge majoritari per a cada residu.

<b>Residu tractat</b>	<b>Pre-termòfil</b>	<b>Termòfil</b>	<b>Post-termòfil</b>
Fangs Digerits	48	<b>52</b>	0
Fangs Frescos	5	34	<b>60</b>
SSF-Taronja	0	0	0
SSF-RW	0	<b>86</b>	14
SSF-Pèl	1	<b>84</b>	15
RSU	1	<b>92</b>	7
FORMTUB	0	<b>72</b>	28
FORM	3	<b>93</b>	4

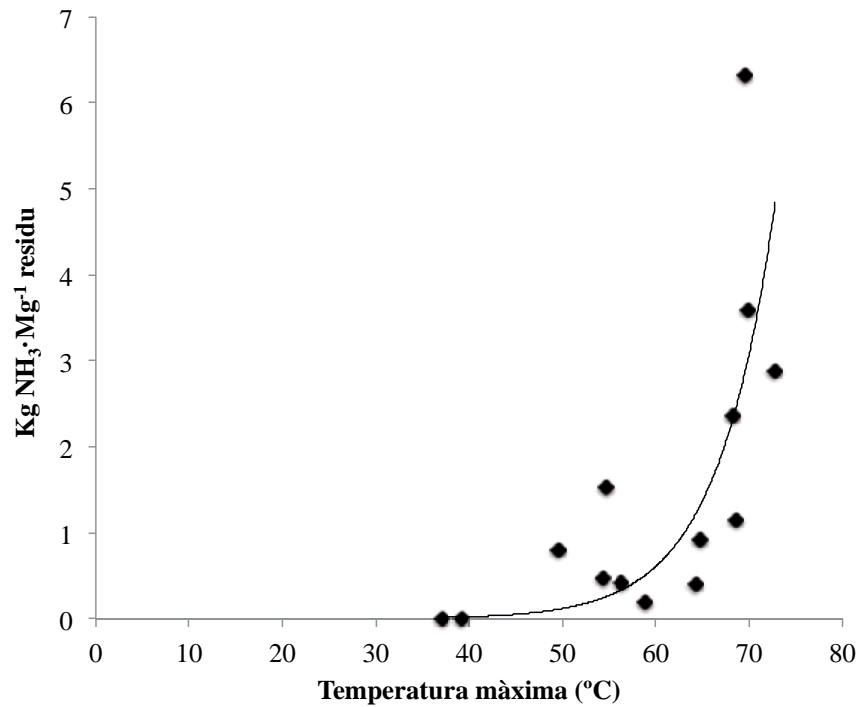
Altres autors (Guardia et al., 2008; Jiang et al., 2011; Osada et al., 2001) també confirmen la relació entre les emissions d'amoníac i la temperatura del procés. Amb les dades obtingudes en aquesta tesi, s'ha buscat la correlació entre l'emissió d'amoníac la temperatura màxima assolida. Com es pot observar a la Figura 5.2 aquesta relació es pot ajustar a una corba exponencial definida a l'equació 5.2 amb un coeficient de regressió de  $r^2 = 0.7669$  apuntant, doncs, la relació entre la temperatura de procés i la seva emissió d'amoníac.

$$y = 4 \text{ E } - 05e^{0.1617x} \quad \text{(Equació 5.2)}$$

on,

$x$ = Temperatura màxima assolida (°C)

$y$  = factor d'emissió d'amoníac (kg NH<sub>3</sub>·Mg<sup>-1</sup>MS)



**Figura 5.2** Correlació entre els factors d'emissió d'amoniac i la temperatura màxima assolida en els diferents processos.

## 5.2 Comparació de les emissions del tractament de diferents residus

Tot seguit s'analitzen els resultats obtinguts durant aquest estudi, des del punt de vista de les emissions dels diferents compostos en els diversos experiments realitzats. En aquest apartat s'han homogeneïtzat les unitats dels diversos factors d'emissió per facilitar-ne la comparació amb les dades bibliogràfiques. Les unitats emprades en aquest apartat són kg de contaminant emès per Mg de matèria total dins del reactor.

### 5.2.1 Compostos orgànics volàtils

De tots els experiments realitzats, el factor d'emissió de COV més elevat és el corresponent als processos de tractament de la pela de taronja. Aquest fet es pot veure a la Taula 5.5 on es resumeixen tots els factors d'emissió de COV d'aquesta tesi i també s'hi inclouen alguns valors bibliogràfics. Tal com s'ha explicat a l'apartat 4.4 d'aquesta tesi aquest fet és una conseqüència de l'elevada concentració de limonè present a la pela de taronja. Si se segueixen comparant experiments, s'observa que, a continuació de la pela de taronja, els processos que presenten una emissió més elevada de COV són els relacionats amb el residu municipal, ja sigui separat selectivament (FORM) o no (RSU). En canvi, els experiments que tenen fangs d'EDAR com a font de matèria orgànica biodegradable presenten, tots, un factor d'emissió força inferior. Així doncs, sembla que l'emissió de COV

podria estar relacionada amb la biodegradabilitat del residu i, per tant, amb el fet que el residu ja hagi passat, previ al compostatge, un altre procés de degradació biològica, com pot ser el tractament a l'EDAR o la digestió anaeròbia. Per aquest motiu, s'ha intentat correlacionar el factor d'emissió de COV dels diversos experiments amb paràmetres relacionats amb la biodegradabilitat del residu com la temperatura màxima assolida, la reducció d'IRD, la OUR màxima o l'IRD inicial. No s'ha trobat cap relació clara entre aquests paràmetres i l'emissió de COV, fet que apunta a que les causes de l'emissió d'aquest tipus de compostos siguin diverses: la biodegradabilitat del residu, el perfil de temperatura, el cabal d'aeració aplicat, etc.

Per determinar si el factor d'emissió d'algun compost es manté constant en els diversos experiments realitzats s'ha calculat la mitjana de tots els factors d'emissió d'un mateix compost pels diferents experiments i s'ha comparat amb la desviació estàndard calculada entre aquests mateixos valors. Dels factors d'emissió calculats en tots els experiments realitzats són els dels COV els que presenten números més similars malgrat les diferències ja explicades quant a les característiques dels residus. Exceptuant el tractament de la pela de taronja, s'observa que realitzant els càlculs anteriors, els COV són l'únic contaminant que presenta una mitjana superior (0.218) a la seva desviació estàndard (0.167). Així doncs, el coeficient de variació que s'obté dels factors d'emissió de COV en els diferents experiments realitzats és del 76 %, en canvi aquest coeficient per la resta de contaminants és molt superior al 100 %. Amb aquest càlcul es vol mostrar que la dispersió de l'emissió de COV en diversos processos tractant diferents residus és inferior a la de la resta de contaminants estudiats.

D'altra banda, amb les mateixes dades s'ha realitzat una anàlisi de variances mitjançant el t-test Tukey amb un nivell de significança de  $\alpha=0.05$ . La informació de grups obtinguda, engloba dins el mateix grup els factors d'emissió dels processos de tractament d'RSU, FORM i FORMtub i en un altre grup els processos de tractament de Fangs frescos, Fangs digerits, SSF-Pèl i SSF-RW. Deixant de banda els experiments d'SSF-Taronja. Així doncs, malgrat ser el contaminant estudiat amb menys variació segons el residu tractat s'agrupen d'una banda els residus municipals i de l'altra els residus que contenen fangs d'EDAR, evidenciant la relació de les emissions amb el residu tractat.

Comparant amb la bibliografia només es poden trobar processos similars per a residus municipals i fangs d'EDAR. Tot i això, els valors obtinguts durant aquests experiments es troben per sota els valors bibliogràfics citats.

**Taula 5.5** Recull dels factors d'emissió de COV calculats en aquesta tesi referits a massa total dins del reactor. Conté valors bibliogràfics per comparar.

<b>Residu</b>	<b>kg COV·Mg<sup>-1</sup> residu</b>	<b>Escala (tecnologia)</b>	<b>Referència</b>
Fangs Digerits-I	0.032	Pilot (reactor)	Apartat 4.2
Fangs Digerits-II	0.015	Pilot (reactor)	Apartat 4.2
Fangs Frescos-I	0.156	Pilot (reactor)	Apartat 4.2
Fangs Frescos-II	0.137	Pilot (reactor)	Apartat 4.2
SSF-Taronja-I	5.623	Pilot (reactor)	Apartat 4.4
SSF-Taronja-II	9.070	Pilot (reactor)	Apartat 4.4
SSF-RW-I	0.092	Pilot (reactor)	Apartat 4.4
SSF-RW-II	0.136	Pilot (reactor)	Apartat 4.4
SSF-Pèl-I	0.077	Pilot (reactor)	Apartat 4.4
SSF-Pèl-II	0.067	Pilot (reactor)	Apartat 4.4
RSU-I	0.486	Pilot (reactor)	Apartat 4.3
RSU-II	0.435	Pilot (reactor)	Apartat 4.3
FORMtub-I	0.293	Pilot (reactor)	Apartat 4.3
FORMtub-II	0.347	Pilot (reactor)	Apartat 4.3
FORM-I	0.458	Pilot (reactor)	Apartat 4.3
FORM-II	0.321	Pilot (reactor)	Apartat 4.3
FORM	0.74	Pilot (reactor)	Smet et al., 1999
FORM	4.3	Valor teòric	Diggelman i Ham, 2003
FORM	1.69	Valor teòric	Diaz i Warith, 2006
Fang d'EDAR	2.76	Pilot (pila)	Shen et al., 2012

### 5.2.2 Metà

Els factors d'emissió de metà obtinguts durant aquesta tesi es troben a la Taula 5.6. Es podria pensar que és l'efecte de l'arrossegament de contaminants ja presents al residu el que determina quin és el residu amb un factor d'emissió de metà més elevat: els fangs digerits. En aquest cas, l'elevat valor del compost no és a causa de la composició del propi residu, com en el cas de la pela de taronja, sinó a causa del tractament biològic previ al compostatge. Els fangs d'EDAR poden ser compostats directament (fangs frescos) o bé poden passar per un procés de digestió anaeròbia per tal d'estabilitzar-los i valoritzar-los mitjançant l'obtenció de biogàs. Aquest biogàs conté, aproximadament, un 60 % de metà, i és produït per microorganismes metanogènics. Partint del valor de solubilitat en aigua del metà (22.7 mg L<sup>-1</sup> a 20 °C ) i de la humitat del fang, s'ha calculat la quantitat de metà que estaria dissolta en l'aigua que conté el residu de dins del reactor (11.6 L i 10.4 L, per a Fangs Digerits-I i II, respectivament) considerant que aquesta aigua estigués saturada en metà. Aquesta quantitat seria la que es podria emetre com a conseqüència de l'efecte d'arrossegament del cabal d'aire d'entrada. Els mil·ligrams totals de metà dissolts en l'aigua del reactor serien 263 per a l'experiment fangs digerits-I i 236 per al fangs digerits-

II. Aquestes xifres es troben per sota dels mil·ligrams emesos només durant el primer dia per ambdós processos: 1813 mg (fangs digerits-I) i 552 mg (fangs digerits-II). Així doncs, l'emissió de metà no prové només de l'efecte d'arrossegament per part de l'aire del metà present al propi residu, sinó en bona part també de la presència de microorganismes responsables de la producció de metà o de l'aparició de zones anaeròbics durant el procés de compostatge.

Seguidament, l'experiment que presenta un factor d'emissió més elevat és el de FORM. Les possibles causes s'han discutit a l'apartat 4.3 d'aquest treball. Tot i així aquests factors d'emissió, comparats amb dades bibliogràfiques de compostatge de FORM a nivell casolà i industrial, es trobarien a la part baixa del rang calculat (Taula 5.6).

**Taula 5.6** Recull dels factors d'emissió de metà calculats en aquesta tesi referits a massa total a dins del reactor. Conté valors bibliogràfics per comparar.

<b>Residu</b>	<b>kg CH<sub>4</sub>·Mg<sup>-1</sup> residu</b>	<b>Escala (tecnologia)</b>	<b>Referència</b>
Fangs Digerits-I	0.544	Pilot (reactor)	Apartat 4.2
Fangs Digerits-II	0.551	Pilot (reactor)	Apartat 4.2
Fangs Frescos-I	0.010	Pilot (reactor)	Apartat 4.2
Fangs Frescos-II	0.012	Pilot (reactor)	Apartat 4.2
SSF-Taronja-I	0.007	Pilot (reactor)	Apartat 4.4
SSF-Taronja-II	0.005	Pilot (reactor)	Apartat 4.4
SSF-RW-I	0.003	Pilot (reactor)	Apartat 4.4
SSF-RW-II	0.004	Pilot (reactor)	Apartat 4.4
SSF-Pèl-I	0.002	Pilot (reactor)	Apartat 4.4
SSF-Pèl-II	0.001	Pilot (reactor)	Apartat 4.4
RSU-I	0.018	Pilot (reactor)	Apartat 4.3
RSU-II	0.027	Pilot (reactor)	Apartat 4.3
FORMtub-I	0.007	Pilot (reactor)	Apartat 4.3
FORMtub-II	0.010	Pilot (reactor)	Apartat 4.3
FORM-I	0.527	Pilot (reactor)	Apartat 4.3
FORM-II	0.341	Pilot (reactor)	Apartat 4.3
FORM	0.077- 0.200	Pilot (reactor)	Puyuelo et al., 2014
FORM	3.2	Industrial (pila airejada)	Andersen et al., 2010
FORM	0.049-0.604	Industrial (pila airejada)	Amlinger et al., 2008
FORM	0.88-1.4	Industrial (pila airejada)	Hellman, 1995
FORM	0.158	Casolà	Martínez- Blanco et al., 2010
FORM	0.788-2.185	Casolà	Amlinger et al., 2008
FORM	0.816-1.132	Industrial (túnel)	Amlinger et al., 2008
FORM	0.012	Industrial (MBT)	Clemens i Culhs, 2003
FORM	0.03-8.0	Pilot (pila voltejada)	Beck-Friis et al., 2010

### 5.2.3 Òxid Nitrós

El factor d'emissió de l'òxid nitrós més elevat correspon, de nou, als fangs digerits, essent un i fins i tot dos ordres de magnitud superior al de la resta dels experiments, tal com es pot veure a la Taula 5.7.

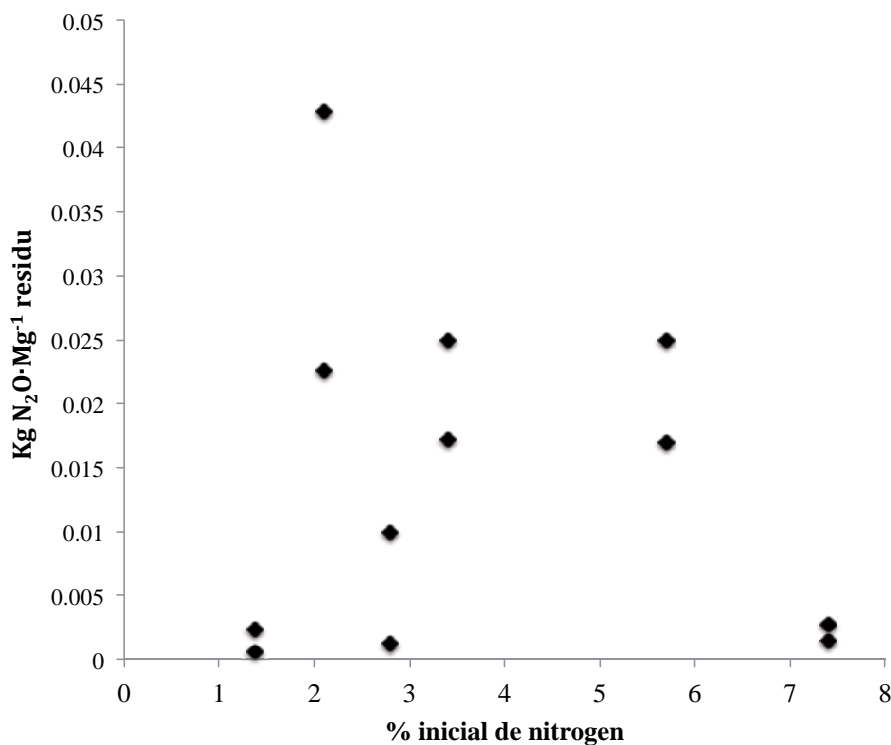
**Taula 5.7** Recull dels factors d'emissió d'òxid nitrós calculats en aquesta tesi referits a massa total a dins del reactor. Conté valors bibliogràfics per comparar.

Residu	kg N <sub>2</sub> O·Mg <sup>-1</sup> residu	Escala (tecnologia)	Referència
Fangs Digerits-I	0.416	Pilot (reactor)	Apartat 4.2
Fangs Digerits-II	0.323	Pilot (reactor)	Apartat 4.2
Fangs Frescos-I	0.005	Pilot (reactor)	Apartat 4.2
Fangs Frescos-II	0.003	Pilot (reactor)	Apartat 4.2
SSF-Taronja-I	0.000	Pilot (reactor)	Apartat 4.4
SSF-Taronja-II	0.001	Pilot (reactor)	Apartat 4.4
SSF-RW-I	0.000	Pilot (reactor)	Apartat 4.4
SSF-RW-II	0.004	Pilot (reactor)	Apartat 4.4
SSF-Pèl-I	0.001	Pilot (reactor)	Apartat 4.4
SSF-Pèl-II	0.001	Pilot (reactor)	Apartat 4.4
RSU-I	0.018	Pilot (reactor)	Apartat 4.3
RSU-II	0.009	Pilot (reactor)	Apartat 4.3
FORMtub-I	0.008	Pilot (reactor)	Apartat 4.3
FORMtub-II	0.012	Pilot (reactor)	Apartat 4.3
FORM-I	0.010	Pilot (reactor)	Apartat 4.3
FORM-II	0.006	Pilot (reactor)	Apartat 4.3
FORM	0.009 - 0.015	Pilot (reactor)	Puyuelo et al., 2014
FORM	0.04-0.09	Industrial (pila airejada)	Andersen et al., 2010
FORM	0.025-0.178	Industrial (pila airejada)	Amlinger et al., 2008
FORM	0.150-0.180	Industrial (pila airejada)	Hellman, 1995
FORM	0.676	Casolà	Martínez-Blanco et al., 2010
FORM	0.192-0.454	Casolà	Amlinger et al., 2008
FORM	0.021-0.029	Industrial (túnel)	Amlinger et al., 2008
FORM	0.06-0.6	Pilot (pila)	Hellebrand, 1998
FORM	0.333	Casolà	Adhikari et al., 2013

Cal destacar que els experiments de compostatge de fangs digerits són els únics que no van assolir temperatures termòfiles. Observant els gràfics on es mostra l'evolució dels factors d'emissió diaris d'aquests experiments (apartats 4.2, 4.3 i 4.4 d'aquest treball), en el cas dels fangs digerits l'emissió augmenta considerablement a partir del dia 4 de procés. En canvi, en la resta de gràfics que mostren l'evolució dels factors d'emissió de l'òxid nitrós s'observa una evolució inversa, assolint el pic d'emissió durant la primera setmana. Conseqüentment, caldria no descartar del tot les conclusions de Fukumoto et al. (2003) i

Thompson et al. (2004), ja que tot i que en general les emissions d'òxid nitrós detectades durant aquesta tesi es concentren durant l'etapa termòfila del procés, és possible que les altes temperatures facin disminuir aquestes emissions en residus determinats. En tot cas, les temperatures termòfiles són una conseqüència indestriable del procés de compostatge, que a més sembla que podrien provocar una disminució de les emissions d'òxid nitrós. Tot i així, caldrien més experiments per acabar de conèixer a fons aquesta qüestió.

Les emissions de  $N_2O$  podrien estar relacionades amb el contingut de nitrogen de la mescla inicial. Per comprova-ho s'ha determinat la relació entre aquests dos paràmetres (Figura 5.3). En aquest cas només s'han utilitzat 12 punts, ja que les anàlisis de nitrogen inicial dels experiments de fangs frescos i digerits es van fer emprant una metodologia diferent, fet pel qual s'ha preferit no incloure'ls. En representar el percentatge de nitrogen i el factor d'emissió de l'òxid nitrós, no s'observa cap relació que s'ajusti als punts experimentals. Així doncs, d'acord amb les dades obtingudes, l'emissió d'òxid nitrós no està relacionada amb el contingut en nitrogen del residu.



**Figura 5.3** Correlació entre el contingut en nitrogen (%) en la mostra inicial i el factor d'emissió d'òxid nitrós.

#### 5.2.4 Amoníac

El factor d'emissió d'amoníac dels experiments de tractament del pèl provinent de la indústria de la pell és molt elevat respecte els altres experiments d'SSF. De la mateixa manera que passava amb la pela de taronja i el contingut amb limonè i les emissions de

COV, el pèl és un residu molt ric en nitrogen (7.4 % en M.S.). En aquest cas, la degradació del residu dóna lloc a grans emissions d'amoníac durant el procés. A la Taula 5.8 es poden veure els diversos factors d'emissió calculats en aquesta tesi així com alguns valors bibliogràfics per comparar-los.

**Taula 5.8** Recull dels factors d'emissió d'amoníac calculats en aquesta tesi en massa total a dins del reactor. Conté valors bibliogràfics per a comparar.

<b>Residu</b>	<b>kg NH<sub>3</sub>·Mg<sup>-1</sup> residu</b>	<b>Escala (tecnologia)</b>	<b>Referència</b>
Fangs Digerits-I	0.004	Pilot (reactor)	Apartat 4.2
Fangs Digerits-II	0.002	Pilot (reactor)	Apartat 4.2
Fangs Frescos-I	0.663	Pilot (reactor)	Apartat 4.2
Fangs Frescos-II	0.276	Pilot (reactor)	Apartat 4.2
SSF-Taronja-I	0.000	Pilot (reactor)	Apartat 4.4
SSF-Taronja-II	0.000	Pilot (reactor)	Apartat 4.4
SSF-RW-I	0.163	Pilot (reactor)	Apartat 4.4
SSF-RW-II	0.078	Pilot (reactor)	Apartat 4.4
SSF-Pèl-I	1.312	Pilot (reactor)	Apartat 4.4
SSF-Pèl-II	1.298	Pilot (reactor)	Apartat 4.4
RSU-I	0.472	Pilot (reactor)	Apartat 4.3
RSU-II	0.378	Pilot (reactor)	Apartat 4.3
FORMtub-I	0.197	Pilot (reactor)	Apartat 4.3
FORMtub-II	0.374	Pilot (reactor)	Apartat 4.3
FORM-I	2.483	Pilot (reactor)	Apartat 4.3
FORM-II	0.842	Pilot (reactor)	Apartat 4.3
FORM	0.700-1.028	Pilot (reactor)	Puyuelo et al., 2014
FORM	0.025-0.576	Industrial (pila airejada)	Amlinger et al., 2008
FORM	0.843	Casolà	Martínez-Blanco 2010
FORM	0.474-0.972	Casolà	Amlinger et al., 2008
FORM	0.17	Pilot (reactor)	Pagans et al., 2006
FORM	2.12	Pilot (pila voltejada)	Beck-Friis et al., 2010
FORM	0.15	Pilot (reactor)	Smet et al., 1999
FORM	9.8	Pilot (reactor)	Eklind i Kirchmann, 2000
RSU	0.02-1.15	Industrial (MBT)	Clemens i Culhs, 2003
FORM	0.008-0.014	Pilot (pila)	Shao et al., 2014

Tot i que els factors d'emissió calculats en aquesta tesi comprenen un ampli interval de valors, es troben dins del rang de valors trobat a la bibliografia. Els experiments d'SSF-Pèl es trobarien a la part alta del rang establert a la bibliografia, tot i que els valors bibliogràfics són de compostatge de FORM o RSU. El compostatge de FORM estructurada amb fusta, presenta un factor d'emissió també molt elevat, fins i tot si es compara amb valors bibliogràfics quedaria dins del rang, però a la part més elevada. Aquests dos experiments (FORM i SSF-Pèl) són els que assoleixen una temperatura més elevada i



persistent. Així doncs, tal com s'ha reportat prèviament (Pagans et al., 2006), les elevades emissions d'amoníac estan relacionades amb períodes continuats d'altres temperatures.

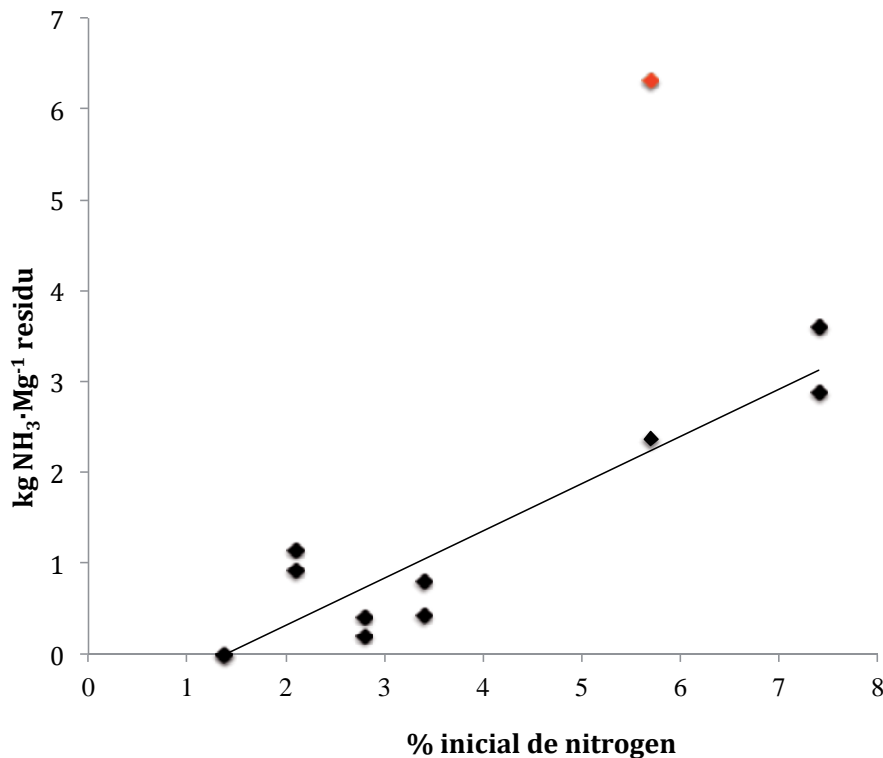
D'altra banda, s'ha trobat una relació lineal entre el contingut en nitrogen inicial del material i la seva emissió d'amoníac. La correlació (Figura 5.4) s'ha fet a partir de 12 punts experimentals, pel que s'ha esmentat anteriorment sobre les anàlisis de nitrogen inicial dels fangs frescos i digerits. En la Figura 5.4 es pot veure que hi ha un punt clarament fóra de la línia de tendència (marcat en vermell). Aquest punt correspon a un dels experiments de FORM (FORM-I) que va presentar unes emissions molt elevades d'amoníac (comentades anteriorment). El coeficient de regressió lineal (Equació 5.3) que s'obté en descartar el punt marcat en vermell a la Figura 5.4 és de  $r^2=0.8654$ .

$$y = 0.52x - 0.7239 \quad (\text{Equació 5.3})$$

on,

$x$  = percentatge de nitrogen en el residu (%)

$y$  = factor d'emissió d'amoníac ( $\text{kg NH}_3 \cdot \text{Mg}^{-1} \text{MS}$ )



**Figura 5.4** Correlació entre el contingut en nitrogen (%) en la mostra inicial i el factor d'emissió d'amoníac.

En canvi tenint en compte el punt en qüestió, s'obtidria un coeficient de regressió de  $r^2=0.5929$ . Per tant, és possible que es produís algun error experimental en les mesures d'amoniac d'aquest experiment. Per això, es destaca, un cop més, la importància de realitzar, com a mínim, duplicats per aquest tipus d'experiments, que impliquen processos de degradació biològica i residus força heterogenis.

### 5.2.5 Caracterització dels COV

La Taula 5.9 resumeix la quantificació, en factors d'emissió, dels COV més comuns en els experiments realitzats. A la Figura 5.5 es presenta l'evolució dels percentatges de les diferents famílies de COV presents en les emissions de cada residu tractat, mitjançant la mitjana obtinguda dels experiments duplicats realitzats per a cada residu. La llegenda de la Figura 5.5a és la mateixa que per la resa de Figures 5.5.

Tal com s'ha vist en els diferents apartats de resultats (4.2, 4.3 i 4.4) la dominància dels terpens és molt clara. El cas on els terpens dominen d'una manera més evident és en els processos de tractament de la pela de taronja (Figura 5.5c), com a conseqüència de l'alta emissió de limonè. Tot i així, els fangs digerits no mostren aquesta dominància dels terpens en l'emissió de COV. Com s'explica al apartat 4.2 d'aquesta tesi, el fet de tractar les emissions detectades al GCMS com a percentatges, combinat amb una emissió de COV força baixa i poc diversa, provoca que qualsevol compost que pugui aparèixer en alguna mostra, representi un percentatge important dins de l'emissió total.

En la Figura 5.5 s'observa també que el màxim percentatge de terpens es detecta, en la majoria de casos estudiats, al voltant del vuitè dia de procés. Aquest percentatge disminueix durant els dies següents augmentant lleugerament al final del procés. Probablement aquest últim augment és una conseqüència de la disminució total de l'emissió de COV conjuntament amb un baixa diversitat, que provoca que els pocs compostos emesos en els últims dies tinguin una representació molt elevada, quant s'expressa com a percentatge. Aquest fet es veu molt clarament observant la Figura 5.5 i la Taula 5.9. En la Figura 5.5a, que representa l'emissió de COV en el tractament de fangs digerits, s'observa una presència important d'hidrocarburs aromàtics, més gran que la que representen en els processos de tractament de FORM o de FORMtub. En canvi, la suma dels hidrocarburs aromàtics quantificats amb l'estàndard intern resumits a la Taula 5.9, dels experiments mencionats, mostren que l'emissió d'hidrocarburs aromàtics en el tractament de FORM i FORMtub és un ordre de magnitud superior a la detectada en els fangs digerits. Així doncs, en casos de poca emissió de COV, ja sigui com a conseqüència del tipus de residu tractat o de l'acabament del procés, la identificació dels COV per famílies

avaluada en percentatges pot donar lloc a confusió i per això és convenient combinar-ho amb la quantificació d'alguns dels compostos més representatius de cada família.

L'alta emissió d'hidrocarburs aromàtics durant el tractament d'RSU pot estar relacionada amb l'absència d'un procés, previ al compostatge, de recollida selectiva, ja que, segons Suffet et al. (2009) aquests compostos poden provenir de substàncies sintètiques amb un alt contingut en dissolvents orgànics, com la cola o productes de neteja.

D'altra banda, quan es tracta de comparar mostres amb una alta diversitat de COV emesos, la Taula 5.9 i la Figura 5.5 concorden. Parant atenció als compostos sulfurats, mitjançant la Taula 5.9, s'observa que són els experiments de tractament de pèl els que emeten una quantitat més elevada de disulfur de dimetil. La mateixa conclusió es pot extreure de la Figura 5.5e, que mostra que és el tractament d'aquest residu el que emet un percentatge més alt de compostos sulfurats. De la mateixa manera ocorre amb els hidrocarburs alifàtics i el tractament d'RSU. Es pot veure en la Taula 5.9 que l'únic residu on s'ha detectat decà és en els RSU, i és també en la Figura 5.5f on s'observa un percentatge més elevat de la seva família.

De tots els residus estudiats, l'únic residu pel que s'han trobat compostos halogenats en les emissions del procés és l'RSU, ja que, en no separar selectivament els residus en origen, es poden trobar piles i altres productes tòxics en el residu inicial.

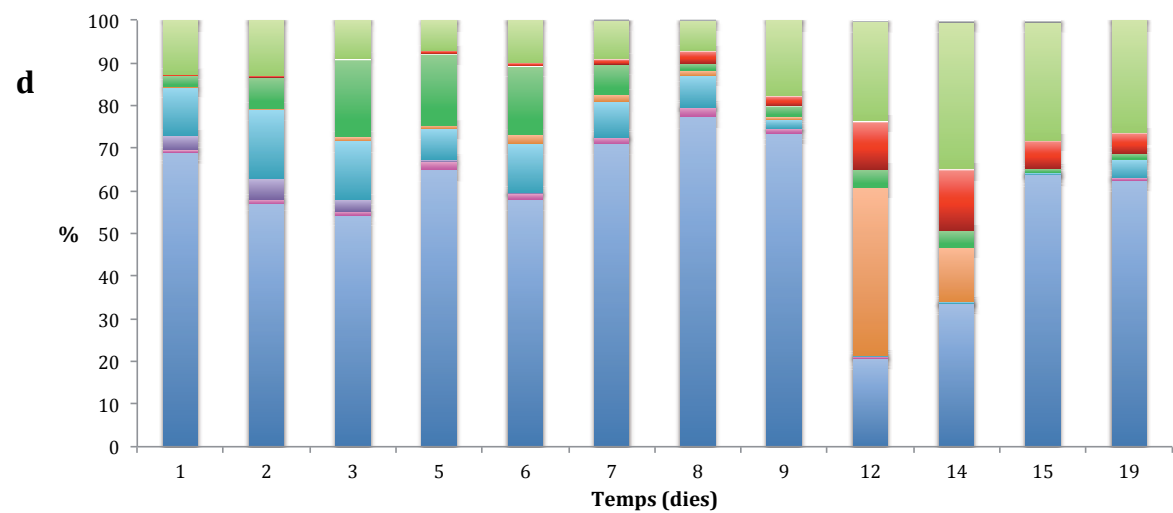
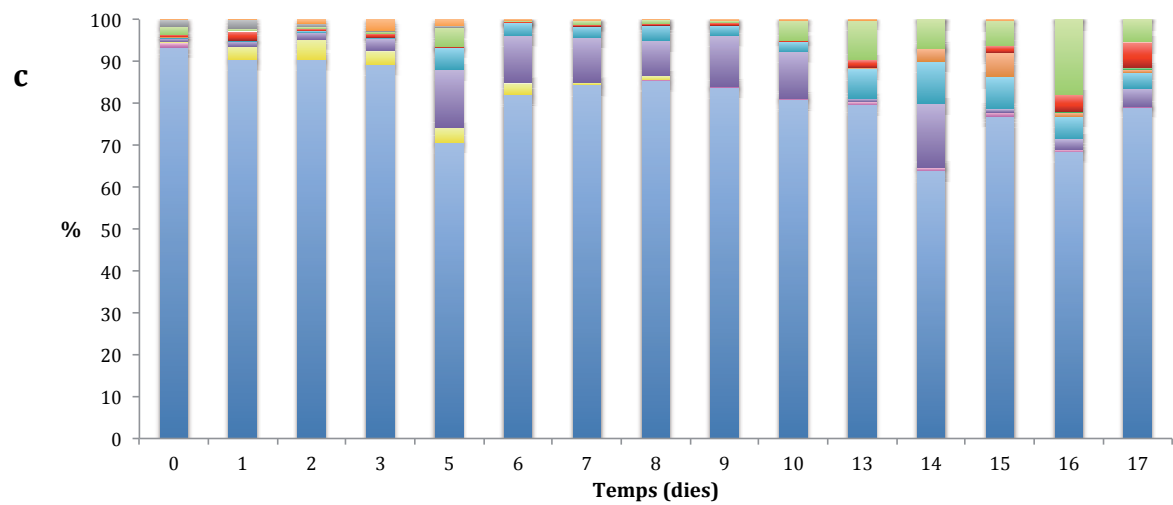
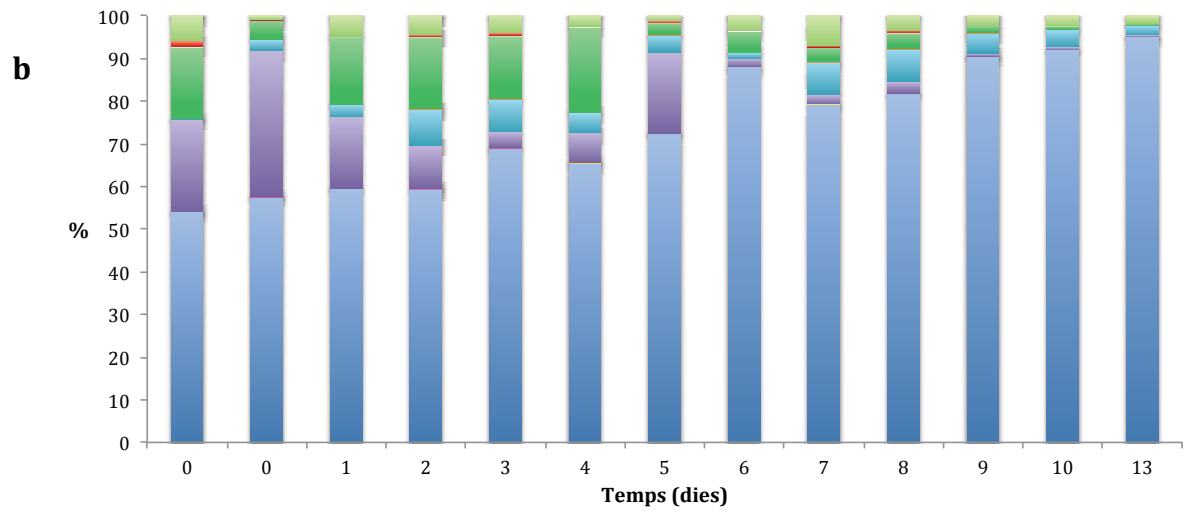
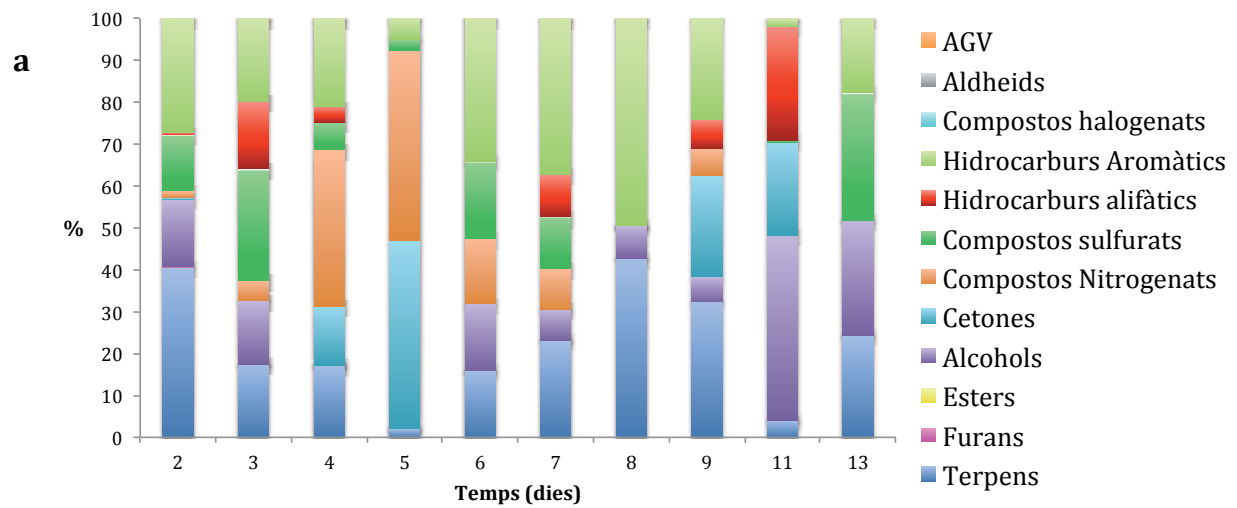
Pel que fa a la quantificació dels terpens, s'observa que els residus que han emès més limonè, deixant de banda la pela de taronja, són els que estan relacionats amb un material més fresc, més ràpidament biodegradable (IRD inicial més elevat), com són RSU i FORM.

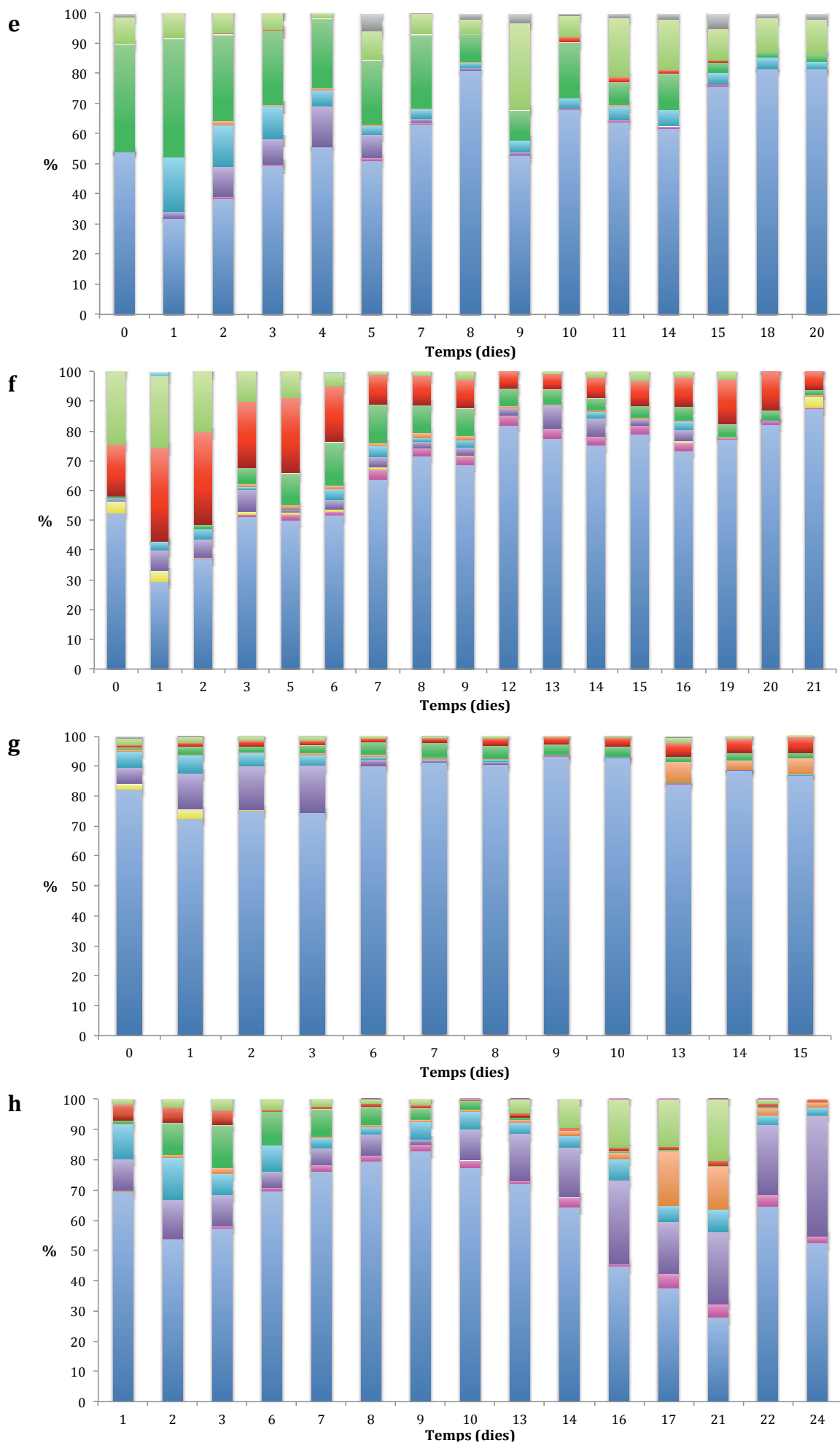
Observant la Taula 5.9 es torna a constatar l'alta relació de l'alfa-pinè amb la utilització de fusta com a estructurant. Un cop més s'empra com a indicador de variabilitat entre els diferents residus la diferència entre la mitjana i la desviació estàndard dels valors d'emissió d'un mateix component per a tots els residus. Descartant les dades d'aquells experiments que no contenen fusta dins la matriu tractada (RSU i FORM<sub>tub</sub>), l'alfa-pinè és l'únic dels COV quantificats que té un valor mitjà superior al de la seva desviació estàndard, mostrant una emissió força constant d'alfa-pinè en el tractament de residus molt diversos però amb trossos de fusta com a agent estructurant. Caldria destacar la baixa emissió d'alfa-pinè en el cas dels fangs digerits, ja que malgrat contenir fusta com a agent estructurant, presenta un factor d'emissió inferior al dels processos que no contenen fusta. Aquest fet pot ser causat per la baixa temperatura que assoleix el compostatge de fangs digerits, reduint la volatilització dels COV.

**Taula 5.9** Factors d'emissió dels COV quantificats per a cada experiment. (kg de compost emès ·Mg<sup>-1</sup> de matèria seca).

Procés	Alfa-pinè	beta-pinè	Limonè	Disulfur de dimetil	Nonanal	Piridina	Decanal
Fangs Digerits-I	0.0000695	0.0000620	0.0000208	0.00312	n.d.	n.d.	n.d.
Fangs Digerits-II	0.0000186	n.d.	0.00000948	0.000434	n.d.	n.d.	n.d.
Fangs Frescos-I	0.0137	0.00940	0.00153	0.222	n.d.	0.000126	n.d.
Fangs Frescos-II	0.0188	0.00189	0.00164	0.202	n.d.	0.000341	n.d.
SSF-Taronja-I	0.0396	0.06967	1.04	0.001	n.d.	0.000265	0.0001889
SSF-Taronja-II	0.0352	0.06839	0.817	0.001	n.d.	n.d.	0.0000989
SSF-RW-I	0.0053	0.00207	0.00220	0.035	n.d.	0.000142	n.d.
SSF-RW-II	0.0120	0.00445	0.00445	0.070	n.d.	0.000276	n.d.
SSF-Pèl-I	0.0485	0.0172	0.0123	0.671	0.000702	0.00496	0.0000240
SSF-Pèl-II	0.0165	0.00561	0.00435	0.139	0.000358	0.00267	0.00459
RSU-I	0.0051	n.d.	0.175	0.327	n.d.	0.00249	n.d.
RSU-II	0.0070	0.00415	0.124	0.285	n.d.	0.00108	n.d.
FORMtub-I	0.0005	0.00088	0.113	0.012	n.d.	0.000290	n.d.
FORMtub-II	0.0004	0.00143	0.0593	0.014	n.d.	0.0000582	n.d.
FORM-I	0.0164	0.01160	0.0914	0.073	n.d.	0.000882	n.d.
FORM-II	0.0364	0.00647	0.0760	0.118	n.d.	0.00206	n.d.

Procés	2-pentanona	Toluè	Estirè	Xilè	Hexanal	Cyclohexanona	Decà
Fangs Digerits-I	n.d.	0.0000459	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fangs Digerits-II	n.d.	0.0000582	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fangs Frescos-I	n.d.	0.0000151	0.0000798	0.000316	n.d.	0.000375	n.d.
Fangs Frescos-II	0.00115	n.d.	0.0000806	0.0000521	n.d.	0.000494	n.d.
SSF-Taronja-I	0.0164	0.00302	0.000212	n.d.	0.000493	n.d.	n.d.
SSF-Taronja-II	0.0292	0.000380	0.0000442		0.000441	n.d.	n.d.
SSF-RW-I	0.00205	0.0000730	0.0000600	0.000006	n.d.	n.d.	n.d.
SSF-RW-II	0.00563	0.000298	0.0000973	0.0000204	n.d.	n.d.	n.d.
SSF-Pèl-I	0.00207	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SSF-Pèl-II	0.00291	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
RSU-I	0.00649	0.0176	0.00205	0.003404	n.d.	n.d.	0.0151
RSU-II	0.00548	0.00451	0.00154	0.0025541	n.d.	n.d.	0.00783
FORMtub-I	0.0134	n.d.	0.00171	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
FORMtub-II	0.00333	n.d.	0.00122	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
FORM-I	0.00191	n.d.	0.0000646	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
FORM-II	0.00144	n.d.	0.00140	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.





**Figura 5.5** Evolució dels percentatges de cada família de COV per cada residu tractat. La llegenda de la Figura 5.5a és la mateixa per a la resta de figures. **a:** Fangs Digerits; **b:** Fangs Frescos; **c:** SSF-Taronja; **d:** SSF-RW; **e:**SSF-Pèl; **f:** RSU; **g:**FORMtub; **h:** FORM.

### 5.3 Consideracions sobre l'expressió de les emissions

Si s'observen els valors dels factors d'emissió recollits a les taules de l'apartat 5.2 (Taula 5.5 – Taula 5.8) es veurà que són diferents dels que recullen els articles del bloc de resultats. Moltes de les dades sobre emissions gasoses trobades a la bibliografia estan referides a la matèria total dins del reactor. Per aquest motiu i per facilitar la comparació amb les dades bibliogràfiques, s'han expressat també les dades obtingudes en aquest treball sobre la mateixa base, matèria total. En canvi, en els articles publicats s'ha cregut més oportú presentar les dades calculant-les segons la matèria seca dins del reactor. Tot i això, en l'article publicat a la revista *Bioresource Technology* sobre el compostatge de fangs d'EDAR (apartat 4.2), els factors d'emissió estan calculats sobre el pes total de fang dins de cada reactor (no de tot el contingut, se n'exclou l'estructurant), ja que al principi s'assumia que la contribució de l'estructurant a les emissions procedents del procés de compostatge era menyspreable. Més endavant, es va voler esbrinar quina era realment la contribució de l'estructurant a les emissions del procés i per això es van dissenyar els experiments del apartat 4.3 de resultats. En aquest cas, era evident que els resultats s'havien d'expressar tenint en compte tant el residu com el material estructurant, ja fos fusta, tub de polietilè o els impropis presents en els RSU. D'una banda, perquè les conclusions de l'experiment mostren que la fusta sí que contribueix a les emissions de COV. D'altra banda, perquè l'agent estructurant dels experiments d'RSU són els impropis presents a la mostra, així doncs, no es podia descartar que algunes emissions provinguessin d'aquests residus. D'aquesta manera també s'evitava l'error que portaria la necessitat de fer una aproximació del contingut en pes d'aquests impropis, si es volien presentar els resultats de la mateixa manera que s'havia fet amb els factors d'emissió provinents dels fangs. Finalment, es considera que la matèria seca total present al reactor és la millor manera de normalitzar el factor d'emissió. El fet de tenir en compte només la matèria seca del residu fa més viable la comparació de processos, ja que la quantitat d'aigua present al residu pot fer augmentar el seu pes, però no necessàriament les seves emissions.

A banda de l'expressió mateixa dels factors d'emissió, l'objectiu final de les diferents publicacions presentades és proporcionar dades sobre les emissions dels processos de biodegradació per permetre la comparació entre residus i processos i disposar de dades reals obtingudes a escala pilot. Ara bé, més enllà de si la normalització dels resultats es fa segons la matèria seca, la matèria total o el residu amb o sense estructurant, seria bo incloure un altre criteri relacionat amb el desenvolupament del procés de biodegradació que normalitzés el càlcul del factor d'emissió. La Taula 5.10 recull els factors d'emissió de tots els experiments calculats a partir de les emissions totals, fins al final del procés,

referides a la matèria seca total present al reactor per tal de facilitar la comparació amb els mateixos factors d'emissió però normalitzats amb diferents paràmetres de procés que es discutiran a continuació. L'objectiu d'aquesta discussió és proposar un criteri d'estandardització de l'expressió de les emissions més adequat de cara a la comparació dels diversos experiments.

**Taula 5.10** Factors d'emissió obtinguts en els diferents experiments realitzats (kg de compost emès · Mg<sup>-1</sup> MS).

Procés	COV	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>
Fangs Digerits-I	0.076	1.296	0.990	0.009
Fangs Digerits-II	0.034	1.239	0.727	0.005
Fangs Digerits	0.055 ± 0.030	1.267 ± 0.040	0.859 ± 0.186	0.007 ± 0.002
Fangs Frescos-I	0.361	0.024	0.011	1.531
Fangs Frescos-II	0.239	0.021	0.005	0.482
Fangs Frescos	0.300 ± 0.087	0.022 ± 0.002	0.008 ± 0.005	1.007 ± 0.742
SSF-Taronja-I	13.421	0.016	0.001	0.000
SSF-Taronja-II	21.648	0.012	0.002	0.000
SSF-Taronja	17.534 ± 5.817	0.014 ± 0.003	0.002 ± 0.001	0.000 ± 0.000
SSF-RW-I	0.227	0.007	0.001	0.405
SSF-RW-II	0.338	0.009	0.010	0.194
SSF-RW	0.283 ± 0.078	0.008 ± 0.002	0.006 ± 0.006	0.299 ± 0.149
SSF-Pèl-I	0.213	0.004	0.002	2.886
SSF-Pèl-II	0.186	0.003	0.003	3.605
SSF-Pèl	0.200 ± 0.019	0.004 ± 0.000	0.002 ± 0.001	3.246 ± 0.508
RSU-I	1.185	0.043	0.043	1.151
RSU-II	1.062	0.067	0.023	0.921
RSU	1.123 ± 0.087	0.055 ± 0.017	0.033 ± 0.014	1.036 ± 0.162
FORMtub-I	0.630	0.015	0.017	0.422
FORMtub-II	0.745	0.021	0.025	0.802
FORMtub	0.688 ± 0.082	0.018 ± 0.004	0.021 ± 0.005	0.612 ± 0.269
FORM-I	1.164	1.340	0.025	6.319
FORM-II	0.813	1.208	0.017	2.367
FORM	0.989 ± 0.259	1.274 ± 0.094	0.021 ± 0.006	4.343 ± 2.795

### 5.3.1 Normalització de les emissions segons la reducció d'IRD (Índex RIE)

Al treball de Colón et al. (2012) es proposa normalitzar el factor d'emissió mitjançant la reducció d'IRD assolida al final del procés. Amb aquesta normalització s'obté l'índex RIE, Índex d'Eficiència Respiromètrica. Tal com s'explica a l'article citat, la reducció d'IRD del residu (diferència entre IRD de la mescla inicial a tractar i IRD del material al final del tractament) és un indicador de l'eficiència del procés de tractament ja que reflecteix la disminució en la biodegradabilitat del residu. La inclusió d'aquest criteri en l'expressió de



les emissions, és útil en la comparació de diferents processos l'objectiu dels quals sigui l'estabilització dels residus. Factors d'emissió no normalitzats amb l'IRD poden portar a suposar majors emissions per processos que hagin estat més eficients front a d'altres on s'ha emès menys però en els que alhora s'ha estabilitzat poc el residu. A la Taula 5.11 es presenten els factors d'emissió normalitzats amb els valors de reducció d'IRD, que també s'hi inclouen.

**Taula 5.11** Factors d'emissió dels experiments realitzats normalitzats mitjançant la reducció de l'IRD (Índex RIE)  $[(\text{kg compost emès} \cdot \text{Mg}^{-1} \text{MS}) \cdot (\text{g O}_2 \cdot \text{kg MS}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})^{-1}]$ .

Procés	COV	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	Reducció IRD
Fangs Digerits-I	0.585	9.970	7.619	0.065	0.130
Fangs Digerits-II	3.374	123.883	72.743	0.527	0.010
Fangs Frescos-I	0.682	0.045	0.021	2.889	0.530
Fangs Frescos-II	0.217	0.019	0.004	0.438	1.100
SSF-Taronja-I	13.288	0.016	0.001	0.000	1.010
SSF-Taronja-II	24.323	0.013	0.003	0.000	0.890
SSF-RW-I	0.086	0.003	0.001	0.205	1.971
SSF-RW-II	0.181	0.005	0.005	0.104	1.867
SSF-Pèl-I	0.179	0.003	0.001	2.417	1.194
SSF-Pèl-II	0.109	0.002	0.002	2.116	1.704
RSU-I	1.066	0.038	0.039	1.035	1.112
RSU-II	0.982	0.071	0.024	0.979	0.941
FORMtub-I	0.940	0.023	0.026	0.630	0.670
FORMtub-II	0.690	0.020	0.023	0.743	1.080
FORM-I	0.478	0.550	0.010	2.593	2.437
FORM-II	0.416	0.618	0.009	1.211	1.955

En primer lloc, cal destacar que com a conseqüència de la baixa biodegradabilitat inicial dels fangs digerits, la reducció d'IRD que experimenten durant el procés és molt baixa. Així doncs, en aquest cas els factors d'emissió augmenten molt respecte els de la Taula 5.11 En canvi, en els processos de FORM, SSF-RW i SSF-Pèl, la reducció d'IRD és força important, de manera que els factors d'emissió es veuen reduïts considerablement. Particularment, el factor d'emissió d'amoniac del procés FORM-I normalitzat per l'IRD, és un valor força alt però no destaca per sobre de la resta, tal com ho feia el mateix factor en la Taula 5.10.

Com es pot veure doncs, aquesta normalització és útil per residus que tenen una biodegradabilitat inicial semblant ja que en tractar un residu de baixa biodegradabilitat com són els fangs digerits i comparar-ho amb el tractament d'un residu força biodegradable com pot ser la FORM, els factors d'emissió del residu poc biodegradable es veuen molt magnificats. Si es volgués estendre aquesta normalització a tot tipus de

residus, caldria incloure en el càlcul un factor que tingués en compte aquesta biodegradabilitat inicial per tal de suavitzar l'efecte d'una reducció d'IRD petita en casos com aquest.

En els casos d'RSU, FORM i FORMtub, s'observa com els factors d'emissió normalitzats segons la reducció d'IRD (Taula 5.11) presenten valors més propers que no pas els factors d'emissió de la Taula 5.10. Tal com es comenta a l'article sobre emissions de FORM i RSU (apartat 4.3), les emissions de metà i amoníac són considerablement més elevades en la FORM que en els altres experiments comparats en el mateix capítol. No obstant, l'estabilització del material i l'evolució del procés és millor en els dos casos de FORM. En aquest cas la normalització per IRD és útil per treure unes conclusions més acurades de l'estudi, ja que són residus amb unes característiques força semblants.

Així doncs, la utilitat de l'Índex d'eficiència respiromètrica (RIE) proposat per Colón et al. (2012), és molt destacable quan es tracta de comparar les emissions derivades del tractament de residus amb biodegradabilitats similars tot i que els processos de tractament siguin diferents, tal com ocorre a les plantes industrials de compostatge de FORM amb les que es treballava en l'esmentat article. Aquestes plantes tenen diferents configuracions i empen diferents tecnologies però el residu que tracten és essencialment el mateix. L'augment de la reducció de la biodegradabilitat del residu, és a dir, l'augment de la reducció d'IRD suposa un augment de l'eficiència del procés que pot provocar un augment de les emissions, i cal reflectir-lo en el valor del factor d'emissió. Així doncs, és adequat normalitzar les emissions de residus similars segons la reducció de l'IRD assolida durant el procés, encara que es tractin amb tecnologies o sistemes diferents.

### **5.3.2 Emissions relatives a la reducció d'OUR**

Com es pot observar als apartats 4.2, 4.3 i 4.4 d'aquest treball, els experiments realitzats tenen diferents temps de durada. Habitualment el criteri per finalitzar un experiment era el retorn de la temperatura del reactor a temperatura ambient i que l'OUR fos propera a zero. En aquest apartat es proposa un criteri alternatiu per a la finalització del recompte d'emissions en el temps de procés, més directament relacionat amb l'activitat biològica i amb el control del procés: haver assolit una reducció del 80 % respecte del valor d'OUR màxim registrat durant el procés. Aquest criteri pot ser més adequat tenint en compte que la OUR és el paràmetre de control en els processos realitzats. D'altra banda, el valor d'OUR és indicador de l'activitat biològica en el reactor que també hauria d'estar relacionada amb les emissions d'aquest.

Els resultats obtinguts per als factors d'emissió aplicant aquest criteri es poden observar a la Taula 5.12. Els factors d'emissió de l'experiment Fangs Digerits-I no es mostren ja que no es va arribar a una reducció del 80 % de la OUR màxima, que era de 0.9 g O<sub>2</sub> h<sup>-1</sup>. En aquesta taula es recullen també la durada total del procés, els valors de OUR màxima i el dia en el que s'arriba a la reducció del 80 % d'aquesta.

**Taula 5.12** Factors d'emissió dels experiments realitzats, tenint en compte només les emissions fins al 80 % de reducció de la OUR màxima (kg de compost emès ·Mg<sup>-1</sup> MS).

Procés	COV	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	OUR màxima (g O <sub>2</sub> h <sup>-1</sup> )	Dia 80 % de reducció	Durada del procés
Fangs Digerits-I	-	-	-	-	4.5	-	12
Fangs Digerits-II	0.034	1.239	0.727	0.005	1.3	14	12
Fangs Frescos-I	0.202	0.020	0.011	0.515	9.0	3	12
Fangs Frescos-II	0.148	0.019	0.005	0.221	6.1	3	12
SSF-Taronja-I	13.416	0.012	0.001	0.000	15.3	16	20
SSF-Taronja-II	21.642	0.011	0.002	0.000	14.7	17	20
SSF-RW-I	0.201	0.005	0.001	0.326	17.1	9	22
SSF-RW-II	0.313	0.009	0.010	0.193	29.5	14	22
SSF-Pèl-I	0.182	0.003	0.002	1.572	23.8	7	21
SSF-Pèl-II	0.175	0.003	0.003	2.953	28.1	11	21
RSU-I	1.173	0.036	0.042	1.064	11.0	16	22
RSU-II	0.905	0.058	0.022	0.860	15.5	17	22
FORMtub-I	0.612	0.013	0.016	0.339	10.6	8	16
FORMtub-II	0.722	0.017	0.023	0.505	15.1	9	16
FORM-I	1.136	0.939	0.022	5.840	21.8	12	27
FORM-II	0.810	1.162	0.017	2.311	21.5	19	27

Per poder comparar els valors obtinguts amb els que consideraven les emissions durant tot el temps de procés, a la Taula 5.13 es mostra el percentatge de l'emissió total que representen els factors d'emissió de la Taula 5.12.

Exceptuant els processos de compostatge de fangs frescos d'EDAR, la resta de percentatges són força elevats, indicant que gran part de l'emissió es produeix abans que la OUR màxima s'hagi reduït un 80 %, fet que relaciona, de nou, els valors elevats d'activitat biològica amb la major part de l'emissió del procés. Així doncs, per la majoria de casos prenent la reducció de la OUR màxima com a criteri per finalitzar el procés, s'arribaria a un valor molt semblant per als factors d'emissió. Tot i així quedarien algunes emissions sense comptabilitzar, particularment d'amoníac, ja que els seus percentatges en la Taula 5.13 són els més baixos.

**Taula 5.13** Percentatge que representen els factors d'emissió calculats fins a la reducció del 80 % d'OUR respecte el factor d'emissió total.

Procés	COV	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>
Fangs Digerits-I	-	-	-	-
Fangs Digerits-II	100	100	100	100
Fangs Frescos-I	56	83	95	34
Fangs Frescos-II	62	92	96	46
SSF-Taronja-I	100	76	100	-
SSF-Taronja-II	100	93	100	-
SSF-RW-I	89	70	94	81
SSF-RW-II	93	100	100	100
SSF-Pèl-I	85	83	100	54
SSF-Pèl-II	94	94	100	82
RSU-I	99	84	98	92
RSU-II	98	87	98	93
FORMtub-I	97	83	91	80
FORMtub-II	97	79	91	63
FORM-I	98	70	87	92
FORM-II	100	96	99	98

### 5.3.3 Consideracions referents a les emissions dels processos d'SSF

Els processos de fermentació en estat sòlid tenen com a objectiu la producció i posterior extracció d'algun producte d'interès industrial (en el cas dels processos estudiats, enzims, en concret, lipases, proteases i cel·lulases). Els processos d'SSF explicats en aquesta tesi tenen l'objectiu d'estudiar l'escalat de processos ja optimitzats a escala laboratori (500 mL i 10 L) fent el seguiment de l'activitat enzimàtica, avaluar les emissions que se'n deriven i l'estabilització del residu, ja sigui taronja, pèl o greix (Santis-Navarro et al., 2011; Abraham et al., 2013). Per això, en l'apartat 4.4 d'aquesta tesi es presenta el procés sencer i els factors d'emissió emprats durant aquesta discussió comprenen també les emissions del procés complet. Tot i així, si es volgués fer una anàlisi ambiental estrictament dels processos d'SSF, caldria tenir en compte que el procés s'aturaria una vegada assolit el màxim d'activitat enzimàtica, moment en què s'extrauria el producte d'interès, l'enzim. A la Taula 5.14 es presenten els factors d'emissió per als processos d'SSF calculats a partir de les emissions acumulades fins el dia en que es detecta la màxima activitat enzimàtica dins del reactor.

**Taula 5.14** Factors d'emissió dels processos d'SSF incloent només les emissions fins al màxim d'activitat enzimàtica (kg de compost emès ·Mg<sup>-1</sup> MS).

<b>Procés</b>	<b>COV</b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>N<sub>2</sub>O</b>	<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>Dies fins activitat màxima</b>
SSF-Taronja-I	13.375	0.010	0.001	-	13
SSF-Taronja-II	21.614	0.010	0.002	-	13
SSF-RW-I	0.184	0.003	0.001	0.195	5
SSF-RW-II	0.255	0.004	0.009	0.189	5
SSF-Pèl-I	0.155	0.003	0.001	0.999	4
SSF-Pèl-II	0.119	0.001	0.002	1.274	4

En aquest cas, també s'han calculat els percentatges que representen aquests valors dels factors d'emissió respecte als de tot el procés realitzat. Aquests percentatges es mostren a la Taula 5.15.

**Taula 5.15** Percentatge que representen els factors d'emissió calculats fins al màxim d'activitat enzimàtica respecte el factor d'emissió total.

<b>Procés</b>	<b>COV</b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>N<sub>2</sub>O</b>	<b>NH<sub>3</sub></b>
SSF-Taronja-I	100	62	100	-
SSF-Taronja-II	100	81	100	-
SSF-RW-I	81	43	86	48
SSF-RW-II	76	40	91	98
SSF-Pèl-I	73	69	93	35
SSF-Pèl-II	64	30	61	35

Tenint en compte l'emissió només fins al dia de màxima activitat enzimàtica, els factors d'emissió dels experiments SSF-RW i SSF-pèl es redueixen considerablement, ja que en aquests casos el pic d'activitat arriba en els dies 5 i 4 de procés, respectivament. En canvi en els processos d'SSF-Taronja, possiblement per l'alta concentració de limonè (discutit a l'apartat 4.4), la màxima activitat enzimàtica no arriba fins el dia 13. Així, les emissions que caldria tenir en compte en un possible procés d'SSF-Taronja on s'aturés el procés en aquest punt, serien gairebé les mateixes que es detecten fins que el procés s'atura per si sol. Per tant, l'alta emissió de COV seria un factor que caldria seguir tenint en compte a l'hora de dissenyar a escala industrial un possible procés d'obtenció de cel·lulases a partir de pela de taronja.

## 5.4 Consideracions sobre el mètode de preconcentració de la mostra per a l'anàlisi de COV en GCMS

En aquesta tesi doctoral s'ha desenvolupat un mètode per a l'anàlisi dels diferents COV emesos. Fins a l'inici d'aquesta tesi, en el grup d'investigació s'analitzaven COV totals, sense obtenir cap informació sobre quins COV o quines famílies de COV s'estaven emeten. La toxicitat, així com el llinar d'olor dels diferents COV són molt diversos, per això quan es disposa dels recursos (Projecte CMT2012-33663) s'adquireix un cromatògraf de gasos acoblat a un espectròmetre de masses. Aquest equip permet al grup ampliar a bastament el coneixement sobre les emissions de COV produïdes ja sigui a les plantes industrials de tractament mecànic biològic, com les emissions derivades dels processos realitzats a la planta pilot del grup. Així doncs, l'objectiu dels primers mesos de doctorat és desenvolupar el mètode cromatogràfic adient per realitzar correctament aquestes anàlisis. Gràcies a la bibliografia referent a l'anàlisi de COV per GCMS en processos similars, s'observa la necessitat de preconcentrar la mostra de forma prèvia a l'anàlisi cromatogràfica: a causa de la baixa concentració de la majoria de COV presents a les mostres de gasos procedents dels processos a estudiar, cal un element que els preconcentri per tal de poder detectar el màxim nombre de compostos possibles presents a la mostra. A grans trets, es poden trobar dos mètodes de preconcentració a la bibliografia: la Desorció Tèrmica (TD) i la Micro Extracció en Fase Sòlida (SPME).

La desorció tèrmica consisteix en la concentració de la mostra gasosa en tubs el rebliment dels quals sol ser una matriu de Tenax®. Aquest rebliment adsorbeix la totalitat dels COV presents en el corrent gasós que es fa passar pel tub, sempre i quan no s'arribi a la saturació de la matriu. D'aquesta manera, coneixent el cabal que ha passat a través del tub, es podrà obtenir directament la concentració dels compostos en el corrent gasós. Un cop la mostra ha estat carregada al tub, es duu a terme el procés de desorció tèrmica. Aquest procés consisteix en la congelació de la mostra per, posteriorment, escalfar-la ràpidament a elevada temperatura i així provocar la desorció de tots els compostos en el mateix moment. Després d'aquests canvis sobtats de temperatura, la mostra entra a la columna del cromatògraf gràcies al gas portador. Cal destacar que el desorbidor tèrmic és un equip d'alta tecnologia que requereix una inversió econòmica molt important.

En canvi, la preconcentració mitjançant SPME consisteix simplement en posar en contacte durant 30 minuts la mostra gasosa i la fibra SPME (com s'ha explicat al Capítol 3 d'aquesta tesi). D'aquesta manera la fibra adsorbeix els components de la mostra arribant a un teòric equilibri de concentracions. Passats els 30 minuts, la fibra s'introdueix a l'injector del cromatògraf durant 3 minuts. L'alta temperatura de l'injector provoca la

desorció dels compostos adsorbits prèviament a la fibra que entren a la columna per tal ser analitzats. La inversió que requereix aquesta tècnica és 100 vegades inferior a la que caldria per a l'equip de desorció tèrmica.

La investigació presentada en aquesta tesi s'ha dut a terme mitjançant la tècnica SPME-GCMS. Cal dir que les referències bibliogràfiques que utilitzen el mètode SPME són abundants i es poden trobar en diverses revistes. En concret, dins del camp del compostatge és una tècnica força utilitzada i acceptada dins de la comunitat científica (Davoli et al., 2003; Orzi et al., 2010; Scaglia et al., 2011).

No obstant, durant el desenvolupament del mètode cromatogràfic, sorgeixen una sèrie de qüestions sobre la relació d'equilibri entre al mostra gasosa i la fibra SPME. En primer lloc, segons el subministrador, la fibra es pot utilitzar per a 100 anàlisis, aproximadament. Durant el desenvolupament del mètode són moltes les vegades que se sotmet la fibra a altes temperatures a l'injector per tal de realitzar diferents proves i anar ajustant els paràmetres del mètode. Així doncs, sorgeix el dubte:

*És constant la capacitat d'adsorció de la fibra?*

El dubte sobre la pròpia degradació de la fibra es resol gràcies a la presència d'un patró intern (p-xilè, veure Capítol 3) que permetrà relacionar l'estat de la fibra amb l'àrea obtinguda per al patró intern en el cromatograma, i per tant amb la resta d'àrees obtingudes. Com que la concentració de patró intern és sempre la mateixa dins el col·lector de gas, l'àrea del patró intern obtinguda en l'anàlisi permet normalitzar la resta d'àrees dels diferents compostos presents a al mostra. Així l'efecte de degradació de la fibra es veu disminuït fins que, al voltant de les 100 anàlisis realitzades amb una mateixa fibra, s'observa com els pics del cromatograma disminueixen molt dràsticament. Aquest és el moment de canviar la fibra.

D'altra banda, s'observa que les àrees obtingudes en un cromatograma amb pocs pics, són força grans. En canvi quan la mostra és més complexa i s'observen molts pics en un cromatograma, les àrees es veuen lleugerament disminuïdes. Aquest fenomen s'observa sistemàticament, per això sorgeix un altre dubte al voltant del mètode SPME-GCMS:

*La complexitat de la mostra pot afectar les àrees obtingudes?*

Durant els experiments presentats a l'apartat 4.1 d'aquest treball i a Puyuelo et al. (2014), es pren mostra diària de les emissions dels diversos reactors que treballen amb diferents estratègies d'aeració i s'analitza al GCMS, sent el primer experiment en el que s'implementa el mètode cromatogràfic desenvolupat prèviament. És llavors quan es corrobora el que ja apuntaven les referències bibliogràfiques consultades, que les mostres

procedents d'un procés de compostatge són sempre força complexes. Les mostres obtingudes presentaven un mínim de 8 compostos al final del procés, però arribaven a superar els 120 compostos al principi i en l'etapa termòfila del procés de compostatge. Aquesta complexitat podria afectar a l'afinitat de la fibra SPME pels diferents compostos que es poden trobar en una mostra de gasos habitual d'un procés de compostatge.

Per simplificar el tractament de les dades obtingudes de l'anàlisi de les mostres i millorar la seva qualitat, es realitzen dues accions:

- D'una banda, s'agrupen els compostos orgànics volàtils detectats en cada mostra en les famílies químiques a les que pertanyen. En els diferents experiments realitzats les famílies que representen els compostos detectats són les següents: alcohols, esters, furans, cetones, hidrocarburs alifàtics, hidrocarburs aromàtics, compostos nitrogenats, compostos sulfurats, aldehids, compostos halogenats, àcids grassos volàtils i terpens. D'aquesta manera es poden observar tendències sobre quins són els compostos més emesos segons la tipologia de residu tractat, sense calcular les concentracions de cada compost o de la família de compostos ja que aquestes presentarien alguns dubtes sobre la seva fiabilitat. És per això que a l'apartat 4.1 d'aquesta tesi només es presenten els percentatges de les diferents famílies de COV.
- Més endavant, es decideix determinar el factor resposta de diferents compostos davant la fibra (explicat al Capítol 3 d'aquesta tesi). S'escullen 15 compostos habituals en les emissions de la majoria de processos de compostatge que són representatius de les diferents famílies en les que es classifiquen els COV. Així, amb aquests 15 compostos es desvetlla el dubte sobre les diferents afinitats dels compostos amb la fibra i es pot obtenir una concentració molt més fidedigne, podent expressar-ne el factor d'emissió ( $\text{kg compost emès} \cdot \text{Mg de residu}^{-1}$ ) i permetent la comparació de l'emissió d'un mateix compost en diferents processos.

Per millorar els resultats de les analítiques de COV, el grup ha adquirit finalment un equip de desorció tèrmica que facilitarà la quantificació dels compostos presents a les mostres gasoses.

Pel que fa al recompte del COV per famílies, en aquesta tesi s'han calculat els percentatges de cada família de COV continguts en una mostra, tenint en compte les àrees obtingudes diàriament per a cada família. Ara bé, altres autores com Gallego i Ribes, (Ribes et al., 2006; Gallego et al., 2009) no tenen en compte l'àrea obtinguda per a cada compost per tal de calcular el percentatge emès de la família, sinó que calculen els percentatges



segons el nombre de compostos emesos en cada família. Així doncs aquest seria una anàlisi exclusivament qualitativa, ja que no es tindria en compte l'àrea obtinguda per a cada compost sinó només la diversitat de compostos dins de cada família.

Per tal de comparar el mètode que proposen Gallego i Ribes i el que s'ha utilitzat en aquesta tesi per a l'anàlisi de dades, s'ha recalculat el percentatge de les famílies de COV per a dos experiments complets d'aquesta tesi segons el mètode de Gallego et al. (2009), de manera que es poden comparar amb els resultats obtinguts en els mateixos experiments segons el mètode desenvolupat en aquesta tesi. A la Taula 5.16 es comparen els percentatges i l'ordre de dominància de les famílies de COV detectades en els dos experiments amb FORM, segons els dos mètodes, el de semi-quantificació (Maulini) i el només qualitatiu (Gallego).

**Taula 5.16** Comparació del mètode de semi-quantificació emprat en aquesta tesi i del mètode qualitatiu de Gallego et al. (2009) en el cas de les emissions gasoses del compostatge de FORM.

Ordre de presència	FORM_I				FORM-II			
	Gallego Família	%	Maulini Família	%	Gallego Família	%	Maulini Família	%
1	Terpens	38.3	Terpens	58.6	Terpens	37.8	Terpens	72.3
2	Cetones	15.6	Alcohols	15.5	Cetones	12.1	Sulfurats	7.4
3	Sulfurats	11.5	Cetones	9.3	Aromatics	12.1	Cetones	7.1
4	Alcohols	9.3	Sulfurats	7.4	Sulfurats	9.9	Alcohols	5.2
5	Nitrogenats	8.2	Alifàtics	3.3	Nitrogenats	9.9	Aromàtics	3.2
6	Aromàtics	6.7	Aromàtics	3.1	Alifàtics	8.4	Alifàtics	2.5
7	Alifàtics	5.6	Nitrogenats	1.8	Alcohols	5.5	Furans	1.4
8	Furans	4.4	Furans	1	Furans	3.8	Nitrogenats	0.8
9	Esters	0.4	Esters	0	Esters	0.5	Esters	0.1

S'observa que segueixen sent els terpens els que s'emeten amb més quantitat així com les cetones també es mantenen a la part alta de la Taula 5.16, tot i que amb el mètode Gallego et al. (2009) representen percentatges més elevats. Els èsters i els furans continuen sent les famílies de compostos menys emeses, tot i que amb el mètode qualitatiu de Gallego et al. (2009) la representació dels furans augmenta fins a 3 punts percentuals. En canvi, en el cas dels compostos nitrogenats s'observa un important augment de la seva dominància quan s'empra el mètode d'anàlisi qualitativa proposat per Gallego et al (2009). La resta de famílies es comporten de formes força diferent en els dos processos analitzats. Parant atenció als percentatges, les diferències observades entre les diverses famílies en la semi-quantificació tal com s'ha realitzat en aquesta tesi, són molt més grans que les observades emprant el mètode qualitatiu de Gallego et al (2009).

Tot i que el mètode de Gallego et al. (2009) és només qualitatiu segons la diversitat de la mostra, finalment s'obté un gràfic de barres on s'expressen els percentatges de les diferents famílies, de la mateixa manera que es fa en aquesta tesi en la Figura 5.5. Així doncs, finalment es donen uns percentatges que donen informació sobre el tipus de COV emesos, de manera que no són quantitius però sí que s'extreu una informació que permet caracteritzar quantitativament aquesta emissió, tot i que sigui per famílies. D'altra banda, en el mètode emprat en aquesta tesi, s'ha demostrat que diferents compostos no es comporten igual amb la fibra SPME (Capítol 3), de forma que la suma de les àrees de diferents compostos agrupats en una mateixa família pot donar lloc a errors. Tot i això, el mètode desenvolupat en aquesta tesi dona una informació més profunda que el mètode de Gallego et al. (2009) ja que es tenen en compte les àrees obtingudes per a cada compost, permetent que s'apreciïn millor les diferències entre diferents mostres.

## 5.5 Errors associats a l'obtenció dels factors d'emissió

Tots els experiments realitzats en aquesta tesi s'han dut a terme per duplicat a escala pilot (50 L). Un dels fets a tenir en compte en les dades aportades en aquest treball és l'error associat a les mesures de les emissions i la manca d'una anàlisi estadística dels resultats per facilitar les comparacions. No obstant, només amb dos reactors i per tant dues mostres a comparar en cada cas, no és possible fer una anàlisi estadística de qualitat. Observant les dades obtingudes de tots els experiments realitzats per als compostos analitzats amb el cromatògraf de gasos (Taula 5.10), l'error calculat a partir dels Factors d'Emissió obtinguts en els duplicats de cada experiment, es troba per sota del 45 % en 25 dels 32 valors calculats (8 residus, 4 compostos per residu)

Es podrien identificar 5 causes que contribueixen a l'error durant el procés: l'heterogeneïtat del residu, el desenvolupament del propi procés biològic, la presa de mostra, l'anàlisi al cromatògraf i el càlcul del factor d'emissió.

Començat per la darrera d'aquestes causes, el càlcul del factor d'emissió es realitza a partir de la concentració obtinguda de cada compost diàriament i el cabal d'aire entrant al reactor en el moment de la presa de mostra. Així es calculen els mil·ligrams de contaminant emesos en un dia i aquests s'afegeixen als produïts durant el dia anterior. Ara bé, només es fa una mesura cada dia i s'assumeix que l'emissió del dia  $n$  serà la mateixa fins que no s'obtingui una nova mesura. D'aquesta manera si hi ha un pic d'emissió entre la mesura del dia  $n$  i la del dia  $n+1$ , aquest pic no serà detectat. Tot i prendre les mostres al mateix moment en tots dos reactors, l'evolució de cada procés pot ser lleugerament diferent. Per tant, es podria estar detectant un pic en un dels reactors en el moment de

presa de mostra, però si el procés en l'altre reactor es desenvolupa més lentament, aquest pic es podria perdre i no detectar el moment de màxima emissió. Aquest error es podria reduir fent més d'una mesura al dia, o bé, implementant sensors en línia dels contaminants estudiats.

Pel que fa a l'anàlisi al cromatògraf, aquest es realitza per triplicat. La mitjana de l'error calculat en els diversos triplicats realitzats durant els experiments és de 9.3 % en l'anàlisi de COV, 9.4 % en l'anàlisi de metà i de 14.5 % en l'anàlisi de l'òxid nitrós. Així doncs, el cas dels COV i del metà els errors es troben per sota del 10 %, que es considera adequat pel tipus d'anàlisi emprada. En canvi, l'error calculat en les mesures d'òxid nitrós està 4.5 punts per sobre d'aquest 10 %, per tant caldria disminuir l'error en el mètode d'anàlisi de l'òxid nitrós. El considerable augment de l'error en l'anàlisi de l'òxid nitrós pot ser una conseqüència de la reduïda mida del pic que correspon al compost d'interès, com a conseqüència de la baixa concentració d'òxid nitrós detectada en gran part de les mostres que magnifica un petit solapament parcial, en algunes ocasions, amb un pic anterior. Aquest fet provoca que la integració hagi de ser manual, afegint doncs més error a la mesura. Es constata, per tant, que el mètode analític del N<sub>2</sub>O es pot millorar.

La presa de mostra consisteix en connectar l'entrada d'una bossa Tedlar® d'1 L al tub de sortida de gasos del reactor. Prèviament, la bossa Tedlar® s'omple amb nitrogen i es buida amb una bomba de buit. S'ha comprovat que mostrejant dos cops consecutivament en dues bosses diferents, l'error obtingut entre les mesures realitzades a partir d'una bossa i l'altra és el mateix error que entre diferents punxades al cromatògraf d'una mateixa mostra. Així doncs, la presa de mostra no contribueix de cap manera a l'error entre els duplicats d'un mateix procés.

D'altra banda, el cabal que s'aplica a través del sistema de control basat en l'OUR al procés afecta el factor d'emissió en tres aspectes. En primer lloc en el càlcul del factor d'emissió, ja que el cabal està directament inclòs en aquest càlcul. En segon lloc la pròpia emissió, perquè és sabut que alguns compostos en algun moment del procés s'emeten, en part, per arrossegament depenent de quins siguin els residus tractats (COV en el cas de la pela de taronja, per exemple). Així doncs, un augment del cabal podria suposar un augment de les emissions d'aquests compostos. L'últim punt (no en importància) en què el factor d'emissió es podria veure afectat pel cabal aplicat és el desenvolupament de l'activitat biològica del procés. D'una banda afectarà les pròpies emissions ja que aquestes van molt lligades a l'evolució del procés tal com es pot veure en tots els articles i en altres apartats d'aquesta discussió, per exemple, si es manté molt o poc la fase termòfila, si es creen o no zones anaeròbies... D'altra banda el cabal aplicat afecta la decisió del

controlador en el següent cicle (explicat al Capítol 3), per tant tota l'evolució del procés i la maximització de l'activitat biològica en depenen.

En els casos de tractament de residus municipals la heterogeneïtat del residu és un altre factor que pot donar variabilitat als duplicats. Tot i que abans d'introduir el residu a tractar dins del reactor s'ha procurat que el material que formarà la matriu d'un reactor sigui el més similar possible al material que formarà la matriu de l'altre reactor.

Així doncs, en un procés biològic amb materials heterogenis i una analítica i processat posterior de les dades complex, els errors obtinguts es poden justificar. Òbviament una anàlisi estadística permetria avaluar més acuradament els resultats, cal destacar, però, que per tal de realitzar aquesta anàlisi estadística de qualitat caldria adquirir i posar en marxa un altre reactor adiabàtic d'uns 50 L, una balança industrial, sonda de temperatura, sensor d'oxigen, cabalímetre màssic, etc. Més enllà del cost econòmic, l'augment de la càrrega de treball que implicaria la presència d'un tercer reactor de 50 L, faria molt difícil que una sola persona pogués operar i analitzar els tres reactors al mateix temps. Així doncs, l'escala del procés dificulta la presència d'un tercer reactor que permetria fer l'anàlisi estadística, però es considera més prioritària l'escala del procés per la representativitat de les diferents proves, que no pas la presència de triplicats. D'altra banda, probablement la millora del controlador per OUR (actualment en curs) disminuirà l'error en el factor d'emissió més que no pas la presència d'un tercer reactor, tot i que aquest permetés la realització d'una anàlisi estadística.



# Capítol 6: Conclusions

En aquest capítol es recullen les principals conclusions dels diferents articles recollits en el capítol de resultats, així com les conclusions extretes de la comparació de tots els experiments realitzats en aquesta tesi, explicada en el capítol 5 d'aquest treball.



En aquesta tesi s'han calculat els factors d'emissió dels compostos orgànics volàtils (COV), el metà, l'òxid nitrós i l'amoníac associats a processos de valorització material de diferents residus sòlids orgànics.

La determinació del perfil d'emissió d'aquests compostos ha permès relacionar-los amb l'evolució del procés biològic. D'aquesta manera es poden optimitzar els tractaments de les emissions gasoses provinents d'aquest tipus de processos en instal·lacions industrials. A més, les dades obtingudes seran d'utilitat en la realització d'Inventaris de Cicle de Vida per a l'estudi de l'impacte ambiental dels processos estudiats.

S'ha desenvolupat una metodologia per tal de poder identificar i quantificar els COV emesos durant aquests processos de tractament biològic. Aquesta caracterització dels COV amplia considerablement el coneixement sobre aquest tipus d'emissions permetent una anàlisi més acurada dels riscos ambientals i personals que se'n poder derivar.

## **6.1 Emissions de COV del procés de compostatge de FORM emprant diferents estratègies d'aeració**

S'ha avaluat l'emissió de COV i la seva composició durant el compostatge de FORM sota diferents estratègies d'aeració com són el control per feedback de concentració d'oxigen, el control per cicles o el control per OUR (veure Capítol 3). Les conclusions que es deriven d'aquest estudi són:

- L'evolució de l'emissió total de COV és força similar en les tres estratègies d'aeració aplicades, tot i que s'observa una reducció del consum d'aire en els processos sota control per OUR. Aquesta reducció donarà lloc a un estalvi energètic.
- La composició de COV mostra certes diferències segons l'estratègia d'aeració aplicada, tot i que la dispersió entre duplicats és important a causa de l'heterogeneïtat del residu tractat.
- Els experiments realitzats sota control d'OUR presenten un perfil d'emissió més estable, fet que facilitarà la implementació d'equips de tractament d'aquests efluent gasos.



- Pels motius exposats, s'escull el control per OUR per realitzar els següents experiments d'aquesta tesi, i com a sistema de control estàndard pels treballs del grup de recerca.

## **6.2 Estudi sistemàtic de les emissions gasoses del compostatge de biosòlids: Fangs d'EDAR frescos contra fangs d'EDAR digerits**

S'han comparat les emissions gasoses del procés de compostatge de fangs frescos d'EDAR amb les del procés de compostatge de fangs d'EDAR prèviament tractats per digestió anaeròbia. Les conclusions que se'n poden extreure són:

- Els factors d'emissió de CH<sub>4</sub> (F. Frescos= 0.02; F. Digerits =1.3) i N<sub>2</sub>O (F. Frescos= 0.008; F. Digerits =0.9) són més elevats durant el compostatge de fangs digerits. En canvi, els factors d'emissió de COV (F. Frescos= 0.3; F. Digerits =0.05) i NH<sub>3</sub> (F. Frescos= 1.0; F. Digerits =0.007) són més elevats en els processos de compostatge de fangs frescos. Aquests factors d'emissió estan expressats com a kg de contaminant per Mg de matèria seca processada (kg contaminant · Mg<sup>-1</sup> MS).
- El disulfur de dimetil és el compost orgànic volàtil que presenta un factor d'emissió més elevat entre els 15 compostos quantificats, tant pel fang digerit, com pel fang fresc. En el cas dels frescos la concentració d'aquest compost arriba a superar en algun moment el llindar d'olor.
- Aquest apartat posa de manifest les limitacions de caracteritzar l'emissió de COV mitjançant percentatges quan la quantitat i la diversitat de COV detectats és baixa, destacant la importància de realitzar, com a mínim, duplicats en aquest tipus d'experiments.

## **6.3 Emissions gasoses del procés de compostatge de residus municipals: Efecte de l'agent estructurant**

S'han determinat i comparat els factors d'emissió de COV, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O i NH<sub>3</sub> del procés de compostatge de la Fracció Orgànica de Residus Municipals (FORM) amb fusta com a agent estructurant, FORM amb tub de polietilè com a agent estructurant i Residus Sòlids Urbans (RSU) no separats selectivament. Les conclusions que se'n poden extreure són:

- Els processos de tractament de FORM estructurada amb tub han mostrat les emissions més baixes de COV, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O i NH<sub>3</sub> (0.7, 0.02, 0.02, 0.6, respectivament). En canvi, els factors d'emissió dels processos de tractament de FORM estructurada

amb fusta han estat de COV: 1.0 CH<sub>4</sub>: 1.3 N<sub>2</sub>O: 0.02 i NH<sub>3</sub>: 4.3. Ara bé, l'estabilització del residu assolida és més adequada en el cas de la FORM estructurada amb fusta que en el cas de la FORM estructurada amb tub de polietilè, ja que la fusta confereix unes característiques d'ajust de la humitat i d'inèrcia tèrmica que són importants per a l'òptim desenvolupament del procés de compostatge. Pel que fa a les emissions dels processos de tractament d'RSU els factors d'emissió han estat de COV: 1.1 CH<sub>4</sub>: 0.05 N<sub>2</sub>O: 0.03 i NH<sub>3</sub>: 1.0. Tots aquests factors d'emissió estan expressats com a kg de contaminant per Mg de matèria seca processada.

- El fet de no separar selectivament els residus pot donar lloc a emissions puntuals de compostos halogenats durant el procés de compostatge, com a conseqüència de la presència de piles o altres productes tòxics a la matriu. L'emissió d'hidrocarburs aromàtics en els processos de tractament d'RSU és més elevada (19.2 %), que en els processos de tractament de FORM (3.2 % en fusta i 1.6 % en tub). Els hidrocarburs aromàtics han estat descrits com a indicadors de compostos tòxics.
- El limonè i el disulfur de dimetil són els COV que ha presentat una emissió més elevada entre els 15 compostos quantificats per les tres mesclures estudiades.
- Malgrat la dominància dels terpens en tots els experiments realitzats, l'alfa pinè, s'ha detectat en concentracions clarament superiors en els experiments de FORM estructurada amb fusta (0.03 kg alfa pinè · Mg<sup>-1</sup> MS), respecte als altres residus tractats (RSU: 0.006 kg alfa pinè · Mg<sup>-1</sup> MS; tub: 0.0005 kg alfa pinè · Mg<sup>-1</sup> MS). El beta pinè també s'ha detectat en concentracions superiors en els experiments de FORM estructurada amb fusta (0.01 kg beta pinè · Mg<sup>-1</sup> MS), tot i que la diferència amb la FORM estructurada amb tub (0.001 kg beta pinè · Mg<sup>-1</sup> MS) o els RSU (0.004 kg beta pinè · Mg<sup>-1</sup> MS) no és tan elevada com per l'alfa pinè. S'ha identificat per tant, la fusta emprada d'agent estructurant, com a responsable de les emissions d'alfa i beta pinè, però no de limonè ni de la totalitat de terpens detectats.

#### **6.4 Emissions gasoses durant el procés de fermentació en estat sòlid de diferents residus per a la producció d'enzims a escala pilot**

S'han caracteritzat i determinat les emissions gasoses dels processos de fermentació en estat sòlid de pela de taronja, pèl i residu de winterització duts a terme per a l'obtenció de cel·lulases, proteases i lipases, respectivament. Les conclusions que se'n poden extreure són:

- Els processos d'SSF-Pèl s'han caracteritzat per una alta emissió d'amoniac (Pèl:  $3.2 \text{ kg NH}_3 \cdot \text{Mg}^{-1} \text{ MS}$ ; Taronja:  $0 \text{ kg NH}_3 \cdot \text{Mg}^{-1} \text{ MS}$ ; Residu de winterització:  $0.3 \text{ kg NH}_3 \cdot \text{Mg}^{-1} \text{ MS}$ ), com a conseqüència de la presència de queratina, component essencial del pèl, que té un alt contingut en nitrogen.
- Els processos d'SSF-Taronja s'han caracteritzat per una emissió de COV 100 vegades superior a la dels altres processos estudiats en aquest capítol. Concretament, els factors d'emissió de COV en aquest apartat són, sempre en  $\text{kg COV} \cdot \text{Mg}^{-1} \text{ MS}$ , 17.5 (taronja), 0.3 (residu de winterització) i 0.2 (pèl).
- Els factors d'emissió de metà (Taronja: 0.014; Residu de winterització: 0.008; Pèl: 0.004) i d'òxid nítrós (Taronja: 0.002; Residu de winterització: 0.006; Pèl: 0.002) són més homogenis (tots expressats en  $\text{kg contaminant} \cdot \text{Mg}^{-1} \text{ MS}$ ).
- En una possible implementació d'aquests processos de valorització material de residus a nivell industrial, caldria aplicar tractaments adequats per tal de limitar l'alliberament de COV a l'atmosfera en el cas de la pela de taronja, i d'amoniac en el cas de la valorització del pèl. Els propis factors d'emissió poden ser útils en el disseny dels equips de tractaments de les emissions.
- Durant els processos d'SSF-Pèl els compostos sulfurats representen un percentatge molt important del total dels COV emesos (Pèl: 26.3 %; Residu de winterització: 10.3 %; Taronja: 0 %), com a conseqüència de la degradació de cisteïna. De fet, el COV que presenta un factor d'emissió més elevat durant la valorització del residu de pèl és el disulfur de dimetil. Cal dir que els compostos sulfurats també estan relacionats amb la presència de fang fresc d'EDAR a la matriu, ja que en els processos realitzats amb el residu de winterització, SSF-RW, així com amb el fang sol, també es detecten percentatges considerables d'aquests COV i el disulfur de dimetil és també el COV quantificat que presenta un factor d'emissió més elevat.
- Caracteritzant els COV emesos durant els processos d'SSF-Taronja s'observa la concentració de limonè més elevada de les detectades en la resta d'experiments realitzats durant aquesta tesi ( $0.93 \text{ kg limonè} \cdot \text{Mg}^{-1} \text{ MS}$ ). Així es justifiquen els elevats factors d'emissió de COV detectats durant els experiments de valorització de la pela de taronja. De fet, l'alta concentració de limonè dins la matriu va provocar la inhibició parcial de l'activitat biològica, retardant el desenvolupament del procés de fermentació en estat sòlid.

## 6.5 Discussió general

S'han relacionat de manera global les emissions detectades en els diferents experiments realitzats amb les característiques del residu tractat i el desenvolupament de cada procés. Les conclusions que se'n poden extreure són:

- Existeix una clara relació estadísticament significativa entre els mols d'oxigen consumits i la reducció d'IRD assolida durant els diferents processos de valorització material estudiats, independentment de la tipologia de residu valoritzat. Així doncs, a nivell industrial es podria emprar el càlcul d'oxigen consumit per tal d'aproximar el moment en què s'assoleix una reducció òptima de l'IRD i, per tant, una estabilització correcta del residu.
- Les emissions de tots els compostos estudiats (COV, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O i NH<sub>3</sub>) es detecten, majoritàriament, durant la fase termòfila del procés. Concretament, existeix una relació exponencial entre la temperatura màxima assolida durant un procés de valorització material i el factor d'emissió d'amoníac calculat durant aquest procés.
- Els factors d'emissió de COV dels diferents processos estudiats són més similars entre ells que els factors d'emissió de CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O i NH<sub>3</sub>. Per tant, l'emissió de COV és menys dependent de la tipologia de residu que la resta d'emissions.
- Les emissions de metà en el compostatge de Fangs Digerits anaeròbiament durant l'inici del procés, no són només conseqüència de l'arrossegament del metà generat durant la digestió anaeròbia i absorbit en el fang, sinó que també són causades, en bona part, per l'activitat biològica del procés.
- Les emissions d'òxid nítrós no s'inhibeixen com a conseqüència de les altes temperatures. No s'ha trobat cap relació entre la quantitat de nitrogen de la matriu a tractar i les emissions d'òxid nítrós.
- El factor d'emissió d'amoníac calculat en un procés de valorització material està relacionat linealment amb la quantitat de nitrogen inicial en la mescla i exponencialment amb la màxima temperatura assolida durant el procés.
- Els terpens són la família de COV més emesa en tots els experiments estudiats.
- Cal combinar la identificació dels COV per famílies avaluada en percentatges amb la quantificació d'alguns dels compostos més representatius de cada família. S'ha observat que una emissió global de COV baixa i amb poca diversitat de compostos, pot provocar que qualsevol compost que pugui aparèixer en alguna mostra,

representi un percentatge important dins de l'emissió total, donant lloc a una confusió que es pot aclarir a partir del factor d'emissió del compost obtingut gràcies a la quantificació.

- S'observa que l'emissió d'alfa-pinè és força similar en tots els experiments que contenen fusta com a agent estructurant i que han arribat a temperatures termòfiles, deixant clara la relació entre la presència de fusta en un procés de valorització material i l'emissió d'alfa-pinè durant aquest procés.
- La normalització dels factors d'emissió segons la reducció d'IRD assolida durant el procés de tractament pot ser útil quan es tracta de comparar residus amb biodegradabilitats similars. Aquesta normalització permet treure unes conclusions més acurades del procés, ja que es relativitzen les emissions detectades segons l'estabilització de la matèria orgànica aconseguida.
- El mètode emprat per a la caracterització del COV ofereix una informació més acurada que altres mètodes únicament qualitius amb els que s'ha comparat, ja que permet que s'apreciïn millor les diferències entre diferents mostres. Tot i això cal tenir present que es tracta d'un mètode semi-quantitatiu.





# Capítol 7: Bibliografia

Tot seguit es llisten les referències citades en els Capítols 1, 3 i 5 d'aquesta tesi. Les referències citades en el Capítol 4 es troben llistades al final de cada apartat del capítol, ja que els apartats corresponen als articles publicats.





- Abraham, J., Gea, T., Sánchez, A. 2013. Potential of the solid-state fermentation of soy fibre residues by native microbial populations for bench-scale alkaline protease production. *Biochemical Engineering Journal* 74, 15–19.
- Abraham, J., Gea, T., Sánchez, A. 2014. Substitution of chemical dehairing by proteases from solid-state fermentation of hair wastes. *Journal of Cleaner Production* 74, 191-198.
- Adani, F., Confalonieri, R., Tambone, F. 2004. Dynamic respiration index as descriptor of the biological stability of organic wastes. *Journal of Environmental Quality* 33, 1866-1876.
- Adani, F., Ubbiali, P., Genevini, P. 2006. The determination of biological stability of composts using the Dynamic Respiration Index: the results of experience after two years. *Waste Management* 26, 41-48.
- Adhikari, B.K., Trémier, A., Barrington, S., Martínez, J., Daumoin, M. 2013. Gas emissions as influenced by home composting system configuration. *Journal of Environmental Management* 116, 163-171.
- Agència Catalana de Residus (ARC). 2013. Balanç de les dades estadístiques de residus municipals de l'any 2012. Disponible on-line a: [http://residus.gencat.cat/web/.content/home/consultes\\_i\\_tramits\\_-\\_nou/estadistiques/estadistiques\\_de\\_residus\\_municipals/dades\\_2012.pdf](http://residus.gencat.cat/web/.content/home/consultes_i_tramits_-_nou/estadistiques/estadistiques_de_residus_municipals/dades_2012.pdf). Consultat l'octubre de 2014
- Agència Catalana de Residus (ARC). 2014. Programa general de prevenció i gestió de residus de Catalunya 2013-2020. PRECAT. Disponible on-line a: <http://www20.gencat.cat/docs/arc/Home/Ambits%20dactuacio/Planificacio/PROCAT20/PRECAT20.pdf>. Consultat l'octubre de 2014.
- Ahn, H.K., Mulbry, W., White, J.W., Kondrad, S.L. 2011. Pile mixing increases greenhouse gas emissions during composting of dairy manure. *Bioresource Technology* 102, 2904-2909.
- Akpınar, M. i Urek, R.O. 2012. Production of ligninolytic enzymes by *Pleurotus eryngii* through solid state fermentation using grape waste. *New Biotechnology* 29,

Supplement, 23–26, Page S104.

Amlinger, F., Peyr, S., Cuhls, C. 2008. Greenhouse gas emissions from composting and mechanical biological treatment. *Waste Management and Research* 26, 47–60.

Andersen, J.K., Boldrin, A., Christensen, T.H., Scheutz, C. 2010. Mass balances and lifecycle inventory for a garden waste windrow composting plant (Aarhus, Denmark). *Waste Management and Research* 28, 1010–1020.

Annan, J. i White, R. 1998. Evaluation of techniques for measuring air filled porosity in compost of municipal biosolid and wood chips. *Proceedings of the 1998 Conference in Composting in the Southeast*, 88-96. Georgia (USA).

Baddi, G.A., Hafidi, M., Cegarra, J., Alburquerque, J.A., González, J., Gilard, V., Revel, J.C. 2004. Characterization of fulvic acids by elemental and spectroscopic (FTIR and  $^{13}\text{C}$ NMR) analyses during composting of olive mill wastes plus straw. *Bioresource Technology* 93, 285–290.

Bansal, N., Tewari, R., Soni, R., Soni, S.K. 2012. Production of cellulases from *Aspergillus niger* NS-2 in solid state fermentation on agricultural and kitchen waste residues. *Waste Management* 32, 1341-1346.

Barton, P.K., Atwater, J.W. 2002. Nitrous oxide emissions and the anthropogenic nitrogen in wastewater and solid waste. *Journal of Environmental Engineering* 128, 137-150.

Beck-Friis, B., Pell, M., Sonesson, U., Jönsson, H., Kirchmann, H. 2000. Formation and emission of  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{CH}_4$  from compost heaps of organic household waste. *Environmental Monitoring & Assessment* 62, 317–331.

Brown, S., Kruger, C., Subler, S. 2008. Greenhouse Gas Balance for Composting Operations. *Journal of Environmental Quality* 37, 1396–1410.

Boyd, R.F. 1984. *General microbiology*. Wirtz, VA: Time Mirror/Mosby College Publishing, St. Louis, MO.

- Büyüksönmez, F., Evans, J. 2007. Biogenic Emissions from green waste and comparison to the emissions resulting from composting part II: Volatile Organic Compounds (VOCs). *Compost Science Utilization* 15, 191-199.
- Cadena, E. 2007. Estudio de las cargas ambientales asociadas al proceso de compostaje: Desarrollo de la metodología y su aplicación al compostaje de FORM. Treball d'investigació del màster en Estudis ambientals. Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, Espanya.
- Cadena, E. 2009. Environmental impact analysis at full-scale OFMSW biological treatment plants. Focus on gaseous emissions. Tesi doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, Espanya.
- Clemens, J., Cuhls, C. 2003. Greenhouse gas emissions from mechanical and biological waste treatment of municipal waste. *Environmental Technology* 24, 745-754.
- Colla, L.M., Rizzardi, J., Pinto, M.H., Reinehr, C.O., Bertolin, T.E., Costa, J.A. 2010. Simultaneous production of lipases and biosurfactants by submerged and solid-state bioprocesses. *Bioresource Technology* 101, 8308-8314.
- Colón, J., Cadena, E., Pognani, M., Barrena, R., Sánchez, A., Font, X., Artola, A. 2012. Determination of the energy and environmental burdens associated with the biological treatment of source-separated Municipal Solid Wastes. *Energy Environmental Science* 5, 5731-5741.
- Comissió Europea. 1999a. Directiva 1999/31/CE relativa a l'abocament de residus. Disponible on-line a: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/HTML/?uri=CELEX:31999L0031&from=EN>. Consultat l'octubre de 2014.
- Comissió Europea. 1999b. Directiva 1999/13/CE relativa a la limitació de les emissions de compostos orgànics volàtils a causa de l'ús de dissolvents orgànics en determinades activitats i instal·lacions. Disponible on-line a: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/HTML/?uri=CELEX:31999L0013&from=EN>. Consultat l'octubre de 2014.
- Comissió Europea. 2008. Directiva 2008/98/CE sobre els residus i per la que es deroguen

determinades Directives. Disponible on-line a: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:312:0003:0030:Es:PDF>.

Consultat l'octubre de 2014.

Csizar, E., Szakacs, G., Koczka, B. 2007. Biopreparation of cotton fabric with enzymes produced by solid-state fermentation. *Enzyme and Microbial Technology* 40, 1765-1771.

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. *Science of the Total Environment* 402, 278-286.

Davoli, E., Gangai, M.L., Morselli, L., Tonelli, D. 2003. Characterisation of odorants emissions from landfills by SPME and GC-MS. *Chemosphere* 51, 357-368.

De la Hoz, R.E., Schlueter, D.P., Rom, W.N. 1996 Chronic lung disease secondary to ammonia inhalation injury: a report on three cases. *American Journal of Industrial Medicine* 29, 209-214.

Dhillon, G.S., Oberoi, H.S., Kaur, S., Bansal, S., Brar, S.K. 2011. Value-addition of agricultural wastes for augmented cellulase and xylanase production through solid-state tray fermentation employing mixed-culture of fungi. *Industrial Crops and Products* 34, 1160-1167.

Diaz, R., Warith, M. 2006. Life-cycle assessment of municipal solid wastes: Development of the WASTED model. *Waste Management* 26, 886-901.

Diggelman, C., Ham, R. K. 2003. Household food waste to wastewater or to solid waste? That is the question. *Waste Management and Research* 21, 501-514.

Direcció General de Qualitat Ambiental. Departament de Medi Ambient i Habitatge, Generalitat de Catalunya. 2005. Esborrany d'avantprojecte de llei de qualitat odorífera.

Direcció General de Qualitat Ambiental. Departament de Medi Ambient i Habitatge, Generalitat de Catalunya. 2009. Avantprojecte de llei de qualitat odorífera.

- Domingo, J.L., Nadal, M. 2009. Domestic waste composting facilities: A review of human health risks. *Environmental International* 35, 382-389.
- Eitzer, B.D., 1995. Emissions of volatile organic chemicals from municipal solid waste composting facilities. *Environmental Science and Technology* 29, 896-902.
- Eklind, Y., Kirchmann, H. 2000. Composting and storage of organic household waste with different litter amendments. II: nitrogen turnover and losses. *Bioresource Technology* 74, 125-133.
- El Kader, N.A., Robin, P., Paillat, J-M., Leterme, P. 2007. Turning, compacting and the addition of water as factors affecting gaseous emissions in farm manure composting. *Bioresource Technology* 98, 2619-2628.
- Emissions Database for Global Atmospheric Research (EDGAR). 2009a. Methane. Disponible on-line a: [http://edgar.jrc.ec.europa.eu/part\\_CH4.php](http://edgar.jrc.ec.europa.eu/part_CH4.php). Consultat l'octubre de 2014.
- Emissions Database for Global Atmospheric Research (EDGAR). 2009b. Nitrous Oxide. Disponible on-line a: [http://edgar.jrc.ec.europa.eu/part\\_N2O.php](http://edgar.jrc.ec.europa.eu/part_N2O.php). Consultat l'octubre de 2014.
- Environmental Protection Agency (EPA). 1999. Environmental regulations and technology.
- Europe Environment Agency (EEA). 1995. Europe's Environment: The Dobriss Assesment. Disponible on-line a: <http://www.eea.europa.eu/publications/92-826-5409-5>. Consultat l'octubre de 2014.
- Europe Environment Agency (EEA). 2003. Europe's Environment: The Third Assesment. Disponible on-line: [http://www.eea.europa.eu//publications/environmental\\_assessment\\_report\\_2003\\_1\\_0](http://www.eea.europa.eu//publications/environmental_assessment_report_2003_1_0) Consultat l'octubre de 2014.
- Europe Environment Agency (EEA). 2011. Trends and outlook for management of municipal waste in the EU-27 plus Norway and Switzerland (without Cyprus due to lack of data), baseline scenario. Disponible on-line a: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/trends-and-outlook-for->

management Consultat l'octubre de 2014.

Europe Environment Agency (EEA). 2012a. Generation of packaging waste and GDP in the EU 27. Disponible on-line a: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/generation-of-packaging-waste-and-gdp-in-the-eu-12-and-eu-2> Consultat l'octubre de 2014.

Europe Environment Agency (EEA). 2012b. Typical charge (gate fee and landfill tax) for legal landfilling of non-hazardous municipal waste in EU Member States and regions Disponible on-line a: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/typical-charge-gate-fee-and> Consultat l'octubre de 2014.

Europe Environment Agency (EEA). 2013. Bio-waste recycling as a percentage of municipal waste generation in 32 European countries, 2001 and 2010. Disponible on-line a: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/bio-waste-recycling-as-a> Consultat l'octubre de 2014.

Fukumoto, Y., Osada, T., Hanajima, D., Haga, K. 2003. Patterns and quantities of NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> emissions during swine manure composting without forced aeration-effect of compost pile scale. *Bioresource Technology* 89, 109–114.

Gallego, E., Roca, X., Perales, J.F. 2009. Determining indoor air quality and identifying the origin of odour episodes in indoor environments. *Journal of Environmental Sciences* 21, 333–339.

Gray, K.R., Sherma, K., Biddlestone, A.J. 1971a. A review of composting part 1. *Process Biochemistry* 6, 22-28.

Gray, K.R., Sherma, K., Biddlestone, A.J. 1971b. A review of composting part 1. *Process Biochemistry* 6, 32-36.

Grunditz, C., Dalhammar, G. 2001. Development of nitrification inhibition assays using pure cultures of nitrosomonas and nitrobacter. *Water Research* 35, 433-440.

de Guardia, A., Petiot, C., Rogeau, D., Druilhe, C. 2008. Influence of aeration rate on nitrogen dynamics during composting. *Waste Management* 28(3), 575–587.

Hamelers, H.V.M. 1992. A Theoretical Model of Composting Kinetics', in Hoitink H. A. J. and Keener, H. M. (eds.), *Science and Engineering of Composting: Design, Environmental.*

- Hamelers, H.V.M. 2004. Modeling composting kinetics: a review of approaches. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 3, 331–342.
- Hansen, R.C., Keener, H.M., Hoitink, H.A.J. 1989. Poultry manure composting - An exploratory study. *Transactions of the ASAE* 36, 2151–2157.
- Hao X.Y., Larney F.J., Chang C., Travis G.R., Nichol C.K., Bremer E. 2005. The effect of phosphogypsum on greenhouse gas emissions during cattle manure composting. *Journal of Environmental Quality* 34(3), 774-781.
- Haug, R. 1993. *The Practical Handbook of the Compost Engineering*. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, USA.
- He, Y., Ianmori, Y., Motoyuki, M., Kong, H., Iwami, N., Sun, T. 2000. Measurements of N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> from the aerated composting of food waste. *Science of the Total Environment* 254, 65-74.
- Hellmann, B. 1995. Occurrence of greenhouse gases from biomass aggregations. Abschlussbericht zum Förderprojekt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, Zeller Verlag, Osnabrück.
- Hoitink, H.A.J., Keener, H.M. 1993. *Science and engineering of composting: design, environmental, microbiological and utilization aspects*. Renaissance Publications, Worthington, OH.
- Husted, S. 1994. Seasonal variation in methane emission from stored slurry and solid manures. *Journal of Environmental Quality* 23, 585–592.
- IPCC, 2013. Contribution of Working Group Anthropogenic and Natural Radiative Forcing to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Myhre, G., Shindell, D., Bréon, F.M., Collins, W., Fuglestedt, J., Huang, J., Koch, D., Lamarque, J.F., Lee, D., Mendoza, B., Nakajima, T., Robock, A., Stephens, G., Takemura, T., Zhang, H. 2013. Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T.F., Qin, D., Plattner, G.K., Tignor, M, Allen, S.K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V., Midgley, P.M. (eds.)]. Cambridge University Press.



- Jiang, T., Schuchardt F., Li, G., Guo, R., Zhao, Y. 2011. Effect of C/N ratio aeration rate and moisture content on ammonia and greenhouse gas emission during the composting. *Journal of Environmental Science* 23, 1754-1760.
- Jiang, T., Schuchardt, F., Li, G.X., Guo, R., Luo, Y.M. 2013. Gaseous emission during the composting of pig feces from Chinese Ganqinfen system. *Chemosphere* 90, 1545–1551.
- Komilis, D.P., Ham, R.K., Park, J.K. 2004. Emission of volatile organic compounds during composting of municipal solid wastes. *Water Research* 38, 1707-1714.
- Król, S., Zabiegala, B., Namieśnik, J. 2010. Monitoring VOCs in atmospheric air I. On-line gas analyzers. *Trends in Analytical Chemistry* 29, 1092-1100.
- Liu, Y., Li, C., Meng, X., Yan, Y. 2013. Biodiesel synthesis directly catalyzed by the fermented solid of *Burkholderia cenocepacia* via solid state fermentation. *Fuel Processing Technology* 106, 303–309.
- Manios, T., Maniadakis, K., Boutzakis, P., Naziridis, Y., Lasaridi, K., Markakis, G., Stentiford, E.I. 2007. Methane and carbon dioxide emissions in a two-phase olive oil mill sludge windrow pile during composting. *Waste Management* 27, 1092–1098.
- Martínez-Blanco, J., Colón, J., Gabarrell, X., Font, X., Sánchez, A., Artola, A., Rieradevall, J. 2010. The use of life cycle assessment for the comparison of biowaste composting at home and full scale. *Waste Management* 30, 983–994.
- Ministerio de Presidencia. Real Decreto 506/2013, del 10 de julio, sobre productos fertilizantes. Disponible on-line: [http://www.boe.es/boe\\_catalan/dias/2013/07/10/pdfs/BOE-A-2013-7540-C.pdf](http://www.boe.es/boe_catalan/dias/2013/07/10/pdfs/BOE-A-2013-7540-C.pdf)  
Consultat l'octubre de 2014.
- Mukherjee, A.K., Adhikari, H., Rai, S.K. 2008. Production of alkaline protease by a thermophilic *Bacillus subtilis* under solid-state fermentation (SSF) condition using *Imperata cylindrica* grass and potato peel as low-cost medium: Characterization and

- application of enzyme in detergent formulation. *Biochemical Engineering Journal* 39, 353–361.
- Nigam, P., Singh, D. 1996. Processing of agricultural wastes in solid state fermentation for cellulolytic enzyme production. *Journal of Science and Industrial Research* 55, 457–467.
- Orzi, V., Cadena, E., D'Imporzano, G., Artola, A., Davoli, E., Crivelli, M., Adani, F. 2010. Potential odor emission measurement in organic fraction of municipal solid waste during anaerobic digestion: Relationship with process and biological stability parameters, *Bioresource Technology* 101, 7330-7337.
- Osada, T., Sommer, S.G., Dahl, P., Rom, H.B. 2001. Gaseous emission and changes in nutrient composition during deep litter composting. *Acta Agriculturae Scandinavica Section B-Soil and Plant Science* 51 (3), 137–142.
- Pagans, E., Barrena, R., Font, X., Sánchez, A. 2006. Ammonia emissions from the composting of different organic wastes. Dependence on process temperature, *Chemosphere* 62, 1534-1542.
- Pandey, A. 1992. Recent process developments in solid-state fermentation. *Process Biochemistry* 27 (2), 109–117.
- Pandey, A., Selvakumar, P., Soccol, C.R., Nigam, P. 1999. Solid-state fermentation for the production of industrial enzymes. *Current Science* 77, 149 - 158.
- Paredes, C., Bernal, M.P., Cegarra, J., Roig, A. 2002. Biodegradation of olive mill wastewater sludge by its co-composting with agricultural wastes. *Bioresource Technology* 85, 1–8.
- Pierucci, P., Porazzi, E., Martinez, M.P., 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, 423-430.

- Pognani, M. 2011. Organic matter evolution in solid-waste treatment plants. Wastes and compost characterization. Tesi Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra. Espanya.
- Pognani, M., Barrena, R., Font, X., Scaglia, B., Adani, F., Sánchez, A. 2010. Monitoring the organic matter properties in a combined anaerobic/aerobic full-scale municipal source separated waste treatment plant. *Bioresource Technology* 101, 6873-6877.
- Ponsá, S. 2010. Different indices to express biodegradability in organic solid wastes. Application to full scale waste treatment plants. Tesi doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, Espanya.
- Ponsá, S., Gea, T., Sánchez, A. 2010. Different Indices to Express Biodegradability in Organic Solid Wastes. *Journal of Environmental Quality* 39, 706–712.
- Predotova, M., Schlecht, E., Buerkert, A. 2010. Nitrogen and carbon losses from dung storage in urban gardens of Niamey, Niger. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 87(1), 10-114.
- Puyuelo, B. 2012. Estratègies per optimitzar el procés de compostatge. Desenvolupament d'un sistema de control de l'aeració i d'una nova metodologia per definir la relació de nutrients en termes de biodegradabilitat. Tesi Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra. Espanya
- Puyuelo, B., Gea, T., Sánchez, A. 2011. A new control strategy for composting process based on the oxygen uptake rate. *Chemical Engineering Journal* 165, 161-169
- Puyuelo, B., Gea, T., Sánchez, A. 2014. GHG emissions during the high-rate production of compost using standard and advanced aeration strategies. *Chemosphere* 109, 64-70.
- Ribes, A., Carrera, G., Gallego, E., Roca, X., Berenguer, M.A., Guardino, X. 2007. Development and validation of a method for air-quality and nuisance odors monitoring of volatile

- organic compounds using multi-sorbent adsorption and gas chromatography/mass spectrometry thermal desorption system. *Journal of Chromatography A* 1140, 44-55
- Richard, T.L. 1992. Municipal solid waste composting: Physical and biological processing. *Biomass and Bioenergy* 3 (3-4), 163-180.
- Rosenfeld, P. E., Suffet I.H. 2004. Understanding odorants associated with compost, biomass facilities and the land application of biosolids. *Water Science and Technology* 49 (9), 193-199.
- Ruggieri, L. 2008. Composting organic wastes. Determination, monitoring and evolution of air filled porosity by air pycnometry. Tesi Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra. Espanya.
- Ruggieri, L., Gea, T., Monpeó, M., Sayara, T., Sánchez, A. 2008. Performance of different systems for the composting of the source-selected organic fraction of municipal solid waste. *Biosystems Engineering* 101, 78-86.
- Ruggieri, L., Gea, T., Artola, A., Sánchez, A. 2009. Air filled porosity measurements by air pycnometry in the composting process: A review and correlation analysis, *Bioresource Technology* 100, 2655-2666.
- Rynk, R. 1992. On-farm composting handbook. Cooperative Extension, Northeast Regional Agricultural Engineering Services, Ithaca, NY.
- Salihu, A., Alam, Z., Abdulkarim, I., Salleh, H. 2012. Lipase production: An insight in the utilization of renewable agricultural residues. *Resources, Conservation and Recycling* 58, 36-44.
- Sánchez-Monedero M.A., Stentiford E.I., Urpilainen S.T. 2005. Bioaerosol generation at large-scale green waste composting plants. *Journal of AirWaste Management Association* 55, 612-618.
- Santis-Navarro, A., Gea, T., Barrena, R., Sánchez, A. 2011. Production of lipases by solid state fermentation using vegetable oil-refining wastes. *Bioresource Technology* 102 (21), 10080-10084.

- Scaglia, B., Orzi, V., Artola, A., Font, X., Davoli, E., Sánchez, A., Adani, F. 2011. Odours and volatile organic compounds emitted from municipal solid waste at different stage of decomposition and relationship with biological stability. *Bioresource Technology* 102, 4638–4645.
- Seinfeld, J. H., Pandis, S. N. 2006 *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1–1203.
- Shao, L-M., Zhang C-Y., Wu, D., Lü, F., Li, T-S., He P-J. 2014. Effects of bulking agent addition on odorous compounds emissions during composting of OFMSW. *Waste Management* 34, 1381-1390.
- Shen, Y., Chen, T.B., Gao, D., Zheng, G., Liu, H., Yang, Q. 2012. Online monitoring of volatile organic compound production and emission during sewage sludge composting. *Bioresource Technology* 123, 463-470.
- Skjøth, C. A., Geels, C. 2013. The effect of climate and climate change on ammonia emissions in Europe, *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 117-128.
- Smet, E., Van Langenhove, H., De Bo, I. 1999. The emission of volatile compounds during the aerobic and the combined anaerobic/aerobic composting of biowaste. *Atmospheric Environment* 33, 1295-1303.
- Soliva, M. 2001. *Compostaje y gestión de residuos orgánicos*. Estudios y monografías 21. Diputación de Barcelona, àrea de Medi Ambient.
- Spigno, C., Pagella, C., Fumi, M.D., Molteni, R., De Faveri, M.D. 2003. VOCs removal from waste gases: gas-phase bioreactor for abatement of hexane by *Aspergillus niger*. *Chemical Engineering Science* 58, 739–746.
- Steed, J., Hashimoto, A.G. 1994. Methane emissions from typical manure management systems. *Bioresource Technology* 50, 123–130.

- Suffet, I.H., Decottignies, V., Senante, E., Bruchet, A. 2009. Sensory assessment and characterization of odor nuisance emissions during the composting of wastewater biosolids. *Water Environmental Research* 81 (7), 670-679.
- Sutton, M. A., Nemitz, E., Erisman, J. W., Beier, C., Bahl, K. B., Cellier, P., de Vries, W., Cotrufo, F., Skiba, U., Di Marco, C., Jones, S., Laville, P., Soussana, J. F., Loubet, B., Twigg, M., Famulari, D., Whitehead, J., Gallagher, M.W., Neftel, A., Flechard, C. R., Herrmann, B., Calanca, P. L., Schjoerring, J. K., Daemmgen, U., Horvath, L., Tang, Y. S., Emmett, B. A., Tietema, A., Penuelas, J., Kesik, M., Brueggemann, N., Pilegaard, K., Vesala, T., Campbell, C. L., Olesen, J. E., Dragosits, U., Theobald, M. R., Levy, P., Mobbs, D. C., Milne, R., Viovy, N., Vuichard, N., Smith, J. U., Smith, P., Bergamaschi, P., Fowler, D., Reis, S. 2007. Challenges in quantifying biosphere-atmosphere exchange of nitrogen species. *Environmental Pollution* 150, 125–139.
- Tchobanoglous, G. 1994. *Gestión integral de residuos sólidos*. McGraw-Hill, Madrid, Espanya.
- The US Department of Agriculture and The US Composting Council. 2001. *Test Methods for the Examination of Composting and Compost*, Edaphos International, Houston.
- Thompson, A.G., Wagner-Riddle, C., Fleming, R. 2004. Emissions of N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> during the composting of liquid swine manure. *Environmental Monitoring Assessment* 91, 87-104.
- Tolvanen, O.K., Hänninen, K.I., Veijanen, A., Villberg, K. 1998. Occupational hygiene in biowaste composting. *Waste Management Research*, 16, 525-540.
- Yamulki S. 2006. Effect of straw addition on nitrous oxide and methane emissions from stored farmyard manures. *Agriculture Ecosystems and Environment* 112 (2-3), 140–145.

Yang, F., Xue Li, G., Yuan Yang, Q., Hai Luo, W. 2013. Effect of bulking agents on maturity and gaseous emissions during kitchen waste composting. *Chemosphere* 93, 1393-1399.