

Influencia de las variables de operación en la composición de los Compuestos Orgánicos Volátiles generadores de olor emitidos en el compostaje de RSU

Main odourous Volatile Organic Compounds emitted in Municipal Solid Waste composting: Influence of process control parameters

M. Delgado-Rodríguez^a, Cabeza I.^c, M. Ruiz-Montoya^a, I. Giraldez^b, R. López^c,
E. Madejon^c and M J. Díaz*^a

^a Departamento de Ingeniería Química. Agrifood Campus of International Excellence (CeIA3). Campus de "El Carmen". Universidad de Huelva. 21071. Huelva. España.

^b Departamento de Química. Agrifood Campus of International Excellence (CeIA3). Campus de "El Carmen". Universidad de Huelva. 21071. Huelva. España.

^c Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, IRNAS-CSIC. Avda. Reina Mercedes 10, 41012, Sevilla. España.

* Autor para Correspondencia: Prof. M.J. Díaz. Departamento de Ingeniería Química. Campus de "El Carmen". Universidad de Huelva. 21071 Huelva. España. Teléfono: +34 959219990, Fax: +34 959219983, e-mail: dblanco@uhu.es

Palabras Clave: Compostaje, RSU, minimización, COV, compuestos orgánicos volátiles, olor.

Keywords: Composting, MSW, minimisation, VOC, odor.

Resumen

En el presente estudio se ha evaluado la influencia de los parámetros de control utilizados en el compostaje de Residuos Sólidos Urbanos (RSU), como son la aireación ($0.05-0.300 L_{\text{aire}} \text{ kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) y la humedad (40-70%) en la cantidad y composición de los gases y compuestos orgánicos volátiles olorosos generados en este proceso. Concretamente se ha estudiado la evolución de limoneno, α -pineno, 2-butanona, undecano, fenol, tolueno, sulfuro de dimetilo y disulfuro de dimetilo sulfuro de dimetilo. La mayor cantidad de gases generadores de olor se emitieron en la etapa mesófila inicial y en la termófila decreciendo la cantidad de éstos durante la etapa de maduración. Los cambios en la aireación presentaron, tras su análisis estadístico, una mayor influencia en la variación de la composición de los gases generados que la provocada por los cambios en la humedad. Altos niveles de aireación ($0.300 L_{\text{aire}} \text{ kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) provocaron altos niveles de emisión de los gases estudiados. Por otra parte, bajos niveles ($0.05 L_{\text{aire}} \text{ kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) dieron lugar a episodios de anaerobiosis provocando cierta emisión de compuestos de azufre.

Abstract

The relative statistical influence of control parameters, used in industrial composting of Municipal Solid Waste (MSW), such as aeration ($0.05-0.300 L_{\text{air}} \text{ kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) and moisture content (40-70%) on the amount and composition of the gases and odorous volatile organic compounds (COVs) generated in this process have been studied. Specifically the evolution of limonene, β -pinene, 2-butanone, undecane, phenol, toluene, dimethyl-sulfide and

dimethyl-disulfide has been studied. The greatest amount of odor-generating compounds was emitted into the initial mesophilic-thermophilic phase and, after that, a continuous decrease has been observed during the mesophilic phase. Aeration has higher statistical influence on the composition of the studied gases generated than that of moisture. A high level of aeration ($0.300 L_{\text{air}} \text{ kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) caused high emissions of the studied gases. Moreover under low aeration levels ($0.05 L_{\text{air}} \text{ kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) certain anaerobic stages have been found during the thermophilic phase.

1. Introducción

El compostaje ha demostrado ser una de las maneras más eficaces para la gestión de Residuos Sólidos Urbanos (RSU) (CE, 2008). A pesar de que existen normas de buena gestión, las emisiones de olores son inevitables debido a la insuficiencia de las medidas de control de olores o tiempo de actividad instalación (Bidlemaier y Musken, 2007). De hecho, el olor de emisión es quizás el problema más grande y más difícil de la industria del compostaje tiene que enfrentarse, al ser una molestia para el vecindario.

Los olores se pueden producir durante las diferentes etapas del proceso de compostaje: recepción, transporte, procesamiento de la mezcla, compostaje, curado, o almacenamiento. La composición de olores emitidos depende de los componentes de materias primas, su grado de descomposición y la etapa de compostaje (Lasaridi y Stentiford, 1998). De acuerdo con estudios anteriores, cientos de compuestos orgánicos volátiles se emiten durante el proceso de biodegradación de la fracción orgánica de residuos municipales en las plantas de compostaje (Tolvanen et al., 2005) como amoníaco y sulfuros, aminas, compuestos fenólicos, aldehídos, tioles, cetonas y alcoholes (Kissel et al., 1992). En este sentido, Mao et al., (2006) y Tsai et al., (2008) identificaron seis compuestos productores de olor como más importantes en la degradación de los RSU.

Por otra parte, la dependencia de los compuestos orgánicos volátiles producidos en los sistemas de compostaje, se ha estudiado anteriormente (Delgado-Rodríguez, et al., 2010) y los compuestos orgánicos volátiles presentes en el compost se han correlacionado con la madurez (Lieberzeit et al., 2008). Por lo que el objetivo de este estudio fue evaluar la influencia relativa de los parámetros de control de compostaje (aireación y humedad) en la evolución y la emisión de compuestos orgánicos volátiles seleccionados durante el compostaje de RSU. En este sentido, este estudio trata de comparar los compuestos orgánicos volátiles producidos bajo distintas condiciones de compostaje y en sus distintas etapas: Etapa mesófila (<35-40°C); etapa termófila (>40°C) y etapa de maduración (<35°C hasta temperatura ambiente).

2. Materiales y métodos

2.1. Materiales

Los RSU (Tabla 1) se tomaron de la planta de tratamiento de residuos urbanos de SADECO, S.A (Córdoba, España; <http://www.sadeco.es/Recogida-de-residuos-solidos-urbanos/Recogida-de-Residuos-Solidos-Urbanos>). Esta planta procesa la fracción orgánica de los RSU procedentes de recogida selectiva. El tratamiento antes de compostaje consiste en la separación (8 cm) a través de una criba de bolsa-apertura, separación electromagnética de metales ferrosos y la separación manual de los materiales no ferrosos.

Tabla 1. Características (s.m.s.) de los RSU estudiados (media \pm desviación standard).

		RSU ¹
pH (1:5)		5.95 \pm 0.2
EC (1:5)	dS m ⁻¹	8.29 \pm 0.1
Materia Orgánica	g kg ⁻¹	690.6 \pm 8.3
N	g kg ⁻¹	21.29 \pm 1.03
C/N		17.1
Densidad Aparente	g L ⁻¹	290.6 \pm 33.5
¹ Determinado en la fracción <5 mm y libre de impurezas		

2.2. Muestreo de aire y procedimiento de análisis de cromatógrafo de gases

Las muestras de aire para la determinación de compuestos orgánicos volátiles se recogieron en bolsas de 2 L Tedlar (Supelco, Bellefonte, PA) con una bomba de vacío (KNF Micro) directamente conectadas a la espacio de cabeza del reactor y que funcionan a una velocidad de flujo de 31 ml s⁻¹. El caudal de la bomba se comprobó mediante un patrón primario. Las muestras de aire fueron conservadas a 4 °C, protegido de la exposición a la luz y se analizaron en 24 horas. Cada muestra fue tomada analizada por triplicado.

Los compuestos volátiles fueron pre-concentrados utilizando el método micro-extracción en fase sólida (SPME). Una fibra SPME, revestido con 75 micras Carboxen-polidimetil-siloxano (Supelco, Bellefonte, PA), fue empleado para capturar los VOCs en bolsas de Tedlar. La fibra de SPME se inserta manualmente en la bolsa durante 30 minutos. El revestimiento de fibra de SPME que contiene los compuestos volátiles se insertó en el puerto de inyección GC a 230 °C y se mantuvo durante 3 minutos para la desorción. Después de cada inyección de la muestra, la fibra se mantiene dentro de la aguja de SPME para evitar la posible contaminación y se acondicionó con helio a 250 °C durante 10 minutos antes de usarla nuevamente.

La desorción de compuestos orgánicos volátiles se realizó con un sistema de gases Agilent 6890 cromatógrafo acoplado a un Agilent 5973 (70 eV, Agilent Technologies, Palo Alto, CA, EE.UU.) equipado con un capilar Agilent HP-5MS de sílice fundida columna. La temperatura del horno se programó de 40 °C (5 min) a 270 °C (20 min) y un aumento de temperatura de 5°C min⁻¹. La línea de transferencia se calentó a 280 °C. El gas portador fue helio con un flujo constante de 1 ml min⁻¹ (velocidad media 36 cm s⁻¹). El espectrómetro de masas fue operado en modo de exploración (35 a 550 uma). La identificación de compuestos orgánicos volátiles se obtuvo comparando los tiempos de cromatogramas de gases de retención y los espectros de masas con los de los compuestos puros estándar y con la biblioteca de datos del sistema (NIST 98). La cuantificación de muestras se realizó por el método estándar externo siguiendo el procedimiento de muestreo igual que para las muestras in situ.

2.3 Análisis Estadístico

Con el fin de relacionar las variables dependientes (COV) e independientes (humedad y aireación) con el número mínimo posible de experimentos se utilizó un diseño

factorial completo (Akhazarova y Kafarov, 1982). Estos niveles se denominan "alto" y "bajo" o "1" y "-1" respectivamente. Este diseño experimental (Tabla 2) permitió la construcción de polinomios de primer orden (Eq. 1) y la identificación de la significación estadística en las variables.

$$Z = a_0 + \sum_{i=1}^n b_i X_{ni} + \sum_{i=1; j=1}^n d_{ij} X_{ni} X_{nj} \quad (i < j) \quad (\text{Eq 1})$$

Z y X_{ni} indican las variables independientes y dependientes normalizadas respectivamente, y a_0 , b_i , y d_{ij} son constantes desconocidas obtenidas a partir de datos experimentales. Las variables independientes fueron previamente normalizadas.

Las variables independientes utilizadas en las ecuaciones que relacionan a ambos tipos de variables son los que tienen un coeficiente estadísticamente significativo (es decir aquellos que no excedan de un nivel de significación de 0,05 en la t de Student). La humedad y la aireación utilizada en el diseño factorial fueron 40, 55 y 70% para la humedad, 0,05, 0,175 y 0,3 $L_{\text{aire}} \text{ kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para la aireación (Tabla 2). La combinación central para el diseño experimental fue como sigue: La aireación 0,175 $L_{\text{aire}} \text{ kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ y la humedad 55%. El tiempo de compostaje se consideró como variable independiente en el modelo. Los COVs se consideraron como variables dependientes.

Tabla 2. Diseño Factorial utilizado y niveles de las variables independientes

Reactor	Niveles de Aireación y humedad	Aireación ($L_{\text{aire}} \text{ kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	Humedad (%)
1	-1, +1	0.050	70
2	+1, -1	0.300	40
3	+1, +1	0.300	70
4	-1, 0	0.050	55
5	+1, 0	0.300	55
6	0, -1	0.175	40
7	0, +1	0.175	70
8	0, 0	0.175	55
9	-1, -1	0.050	40

3. Resultados y discusión

Resultados anteriores (Elwell et al., 2001, Smyth y Rynk 2004, Delgado et al., 2010), han demostrado que la humedad, la aireación y C/N afectan a la composición de los gases emitidos por el compostaje. En este caso, el diseño experimental seleccionado permite una amplia gama de los parámetros operativos mencionados (Tabla 2). De este modo se puede obtener una amplia gama en la composición y la concentración de gases emitidos por el compostaje para su modelización. La identificación de la influencia relativa de las variables independientes, a partir de las ecuaciones obtenidas para la concentración

de los compuestos seleccionados, no es fácil ya que las ecuaciones contienen términos cuadráticos y otros que implican interacciones entre dos variables independientes. De esta forma, los diagramas de Pareto, también conocidos como diagrama de distribución de Pareto, puede ser utilizado para analizar cuáles son las variables independientes que tienen la mayor significación estadística ($p > 0,05$).

La Figura 1 muestra un diagrama de cada variable dependiente (compuesto) y su diagrama de Pareto para los efectos estadísticos (estandarizados como porcentajes) a partir de variables independientes.

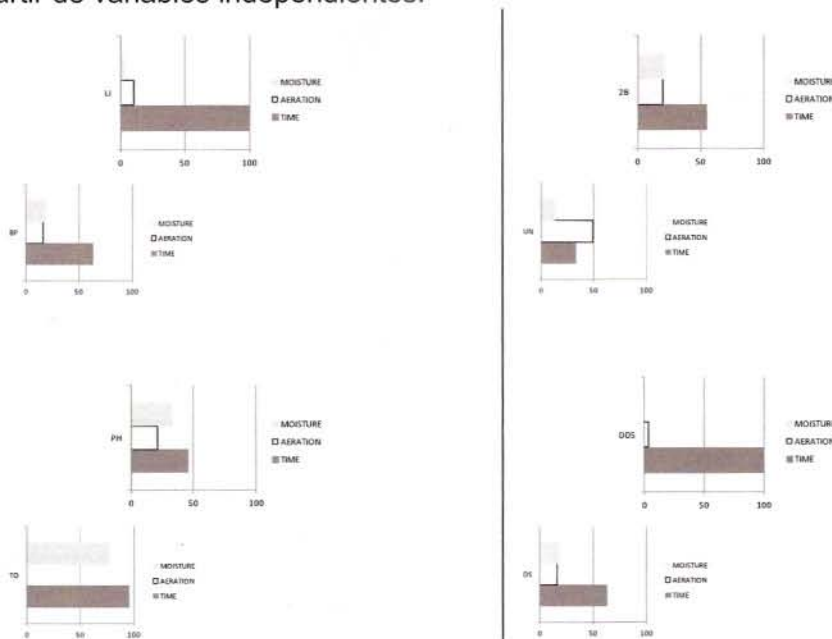


Figura 1. Diagrama de Pareto para las variables independientes, donde: LI= limoneno, BP= β -pineno, 2B= 2Butanona, UN= undecano, PH= fenol, TO= tolueno, DDS= disulfuro de dimetilo, DS= sulfuro de dimetilo

De acuerdo con la Figura 1, el tiempo es la variable más influyente ya que es la que posee la máxima área. La segunda variable con mayor peso estadístico es la humedad que muestra gran influencia en cinco de los ocho compuestos seleccionados. Por otra parte, la aireación se muestra como estadísticamente más significativa para el limoneno, disulfuro de dimetilo sulfuro de dimetilo y undecano. De esta forma, cada compuesto tiene una respuesta clara a las variables seleccionadas: limoneno es más altamente influenciado por aireación que por la humedad y el tiempo. 2-butanona, β -pineno y sulfuro de dimetilo muestran estadísticamente una influencia similar entre la aireación y la humedad.

Los diferentes modelos obtenidos se analizaron con el fin de determinar el rango de las variables operacionales que dan los valores óptimos de todas las variables dependientes y las superficies de respuesta para todas las variables dependientes se muestran en las Figuras 2-9.

El contenido limoneno (Figura 2) disminuyó de forma continua durante el proceso llegando a valores prácticamente nulos en la terminación del compostaje. Los terpenos tales como limoneno están presentes en el material vegetal y se emiten desde el comienzo del proceso de compostaje esto supone un descenso lineal y continuo similar a la de la degradación de la materia orgánica. La Figura 3 muestra la evolución del contenido del β -pineno. Esta evolución fue similar a la de limoneno (Figura 2) ya que ambos son terpenos. El intervalo de concentraciones para ambos compuestos en la partida de compostaje fue

similar pero para el β -pineno descomposición fue más pronunciada, con un contenido residual en el intervalo de 0,5 ppbv al final de compostaje (día 30).

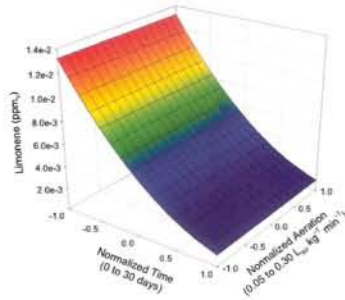


Figura 2. Evolución del Limoneno respecto al tiempo y la aireación

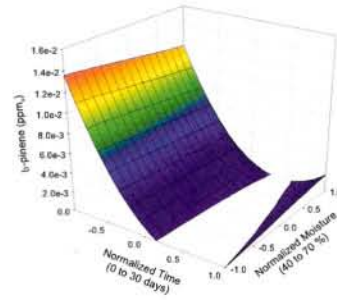


Figura 3. Evolución del β -pineno respecto al tiempo y la humedad

Como puede verse en la Figura 4, la concentración de 2-butanona disminuyó durante el compostaje en todos los reactores a valores cercanos a 0,1 ppm en volumen. El descenso fue menos marcado en la fase mesófila y de maduración (finales). El compostaje de la mayoría de los sustratos se caracteriza por un período inicial de degradación rápida seguida por un período más largo de baja degradación. Durante la degradación rápida inicial, los COVs microbianos tales como 2-butanona se generan intensamente y, después, su generación se reduce. Una tendencia similar a la encontrada para el 2-butanona se ha encontrado también para el undecano (Fig. 5). Ocasionalmente se han detectado altas concentraciones undecano en el RSU (Pierucci et al., 2005) pero en este caso los contenidos iniciales eran inferiores a 0,2 ppbv que lleva a una rápida desaparición de este compuesto.

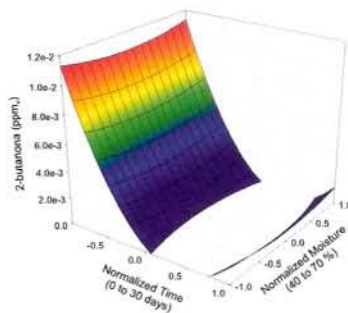


Figura 4. Evolución de la 2-butanona respecto al tiempo y la humedad

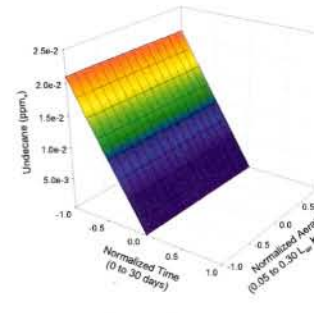


Figura 5. Evolución del undecano respecto al tiempo y la aireación

El fenol (Fig. 6) y tolueno (Fig. 7) son productos de degradación de la biomasa (Komilis et al. 2004), y a menudo se detectan en concentraciones relativamente altas en los procesos de compostaje (Bruno et al., 2007) aunque el tolueno también puede evolucionar a partir de fuentes antropogénicas. Sin embargo, se ha encontrado un comportamiento diferente entre sí para estos compuestos. La evolución del contenido de fenol fue similar al observado para el 2-butanona y undecano. Sin embargo, tolueno experimentó un aumento durante la fase termófila, con un pico de emisión en el día 18 y una disminución más pronunciada que la observada para el fenol.

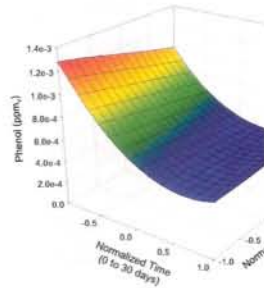


Figura 6. Evolución del fenol respecto al tiempo y la humedad

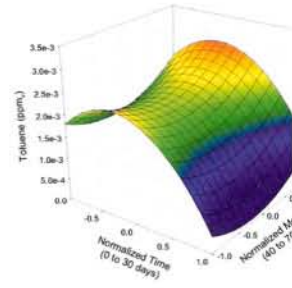


Figura 7. Evolución del tolueno respecto al tiempo y la humedad

En la Figura 8 se puede observar un descenso continuo de disulfuro de dimetilo durante las etapas iniciales mesófilas y termófilas de compostaje. Se han encontrado similares valores operando tanto a valores altos como bajos en la aireación. Sin embargo, el contenido final podría ser considerado como despreciable en ambos casos. La evolución de emitida sulfuro de dimetilo en las condiciones de compostaje diferentes se muestra en la Figura 9. Por otra parte, la concentración de sulfuro de dimetilo aumentó durante el compostaje termófilo (máximo en el día 10). Probablemente, la intensa actividad microorganismos provocó un empobrecimiento, al menos en cierta medida, del oxígeno en los reactores de compostaje que favorecen la producción de compuestos de azufre (Tsai et al., 2008). Después de este periodo se observó una disminución continua en la concentración de sulfuro de dimetilo a valores despreciables.

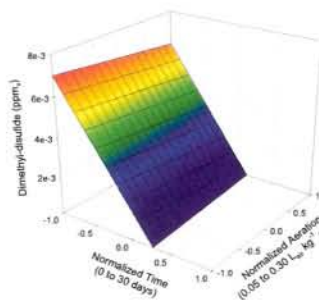


Figura 8. Evolución del disulfuro de dimetilo respecto al tiempo y la humedad

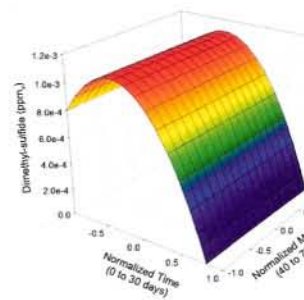


Figura 9. Evolución del sulfuro de dimetilo respecto al tiempo y la humedad

4. Conclusiones

La influencia relativa de aireación ($0,05-0,3 \text{ L}_{\text{aire}} \text{ kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) y humedad (40-70%) sobre la emisión de compuestos orgánicos volátiles seleccionados depende del compuesto considerado. Influencia aireación era más fuerte en la evolución del limoneno, undecano y dimetil-disulfuro, mientras que la evolución 2-butanona, α -pineno y sulfuro de dimetilo muestra una influencia estadística similar entre la aireación y la humedad.

Las mayores concentraciones de compuestos orgánicos volátiles se obtuvieron en los niveles de aireación de alta y durante las primeras fases mesófila-termófila. Las emisiones de compuestos orgánicos volátiles disminuyó durante las siguientes fases de compostaje a valores insignificantes en el final.

Para producir compost con mínimas emisiones de COV, es aconsejable utilizar una ventilación de mediano a bajo ($<0,1 \text{ kg L}_{\text{aire}} \text{ kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) y la humedad alta ($> 55\%$).

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de la CICYT (Comisión Interministerial Ciencia – Gobierno de España - cofinanciado FEDER), número de proyecto CTM2007-62117/TECNO. A SADECO S.A. por el material. Un agradecimiento especial al Fondo Social Europeo (VSG) y el Ministerio de Economía y Competitividad de España por la financiación de Cabeza I.O.

6. Referencias

Akhazarova S. y Kafarov V. 1982. Experiment Optimization in Chemistry and Chemical Engineering. Mir Publisher, Moscow.

Bidlingmaier W. y Müsken J. 2007. Chapter 11 Odor emissions from composting plants, En: Diaz LF, et al., (Eds.), Waste Management Series: Elsevier London. pp. 215-324.

Bruno P., Caselli M., De Gennaro G., Solito M. y Tutino M. 2007. Monitoring of odor compounds produced by solid waste treatment plants with diffusive samplers. Waste Management. 27, 539-44.

Delgado-Rodríguez M., Ruiz-Montoya M., Giraldez I., Cabeza I.O., López R. y Díaz M.J. 2010. Effect of control parameters on emitted volatile compounds in municipal solid waste and pine trimmings composting. J. Environ. Sci. Health, A. 45 (7), 855-62.

EC. Directive 2008/98/EC of the European parliament and of the council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives. Official Journal of the European Union 2008b L312(November), 3–30.

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

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

Komilis D.P., Ham R.K. y Park J.K. 2004. Emission of volatile organic compounds during composting of municipal solid wastes. Water Res. 38, 1707-14.

Lasaridi K.E. y Stentiford E.I. 1998. Biological parameters for compost stability assessment and process evaluation. Acta Horticulture. 469, 119-28.

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

Mao I.F., Tsai C.J., Shen S.H., Lin T.F., Chen W.K. y Chen M.L. 2006. Critical components of odors in evaluating the performance of food waste composting plants. Sci. Total Environ. 370, 323-329.

Perucci P., Corazzi E., Pardo Martinez M., Adani F., Carati C., Rubino F.M., Colombi A., Calcaterra E. y Benfenati, E. 2005. Volatile organic compounds produced

during the aerobic biological processing of municipal solid waste in a pilot plant. *Chemosphere*. 59 (3), 423-430.

Smyth B. y Rynk R. 2004. Can Composting BMPs Reduce Air Emissions? *BioCycle*. 45(3), 46-50.

Staley B.F., Xu F., Cowie S.J., Barlaz M.A. y Hater G.R. 2006. Release of trace organic compounds during the decomposition of municipal solid waste components. *Environ. Sci. Technol.* 40(19), 5984-91.

Tolvanen O., Nykänen J., Nivukoski U., Himanen M., Veijanen A. y Hänninen K. 2005. Occupational hygiene in a Finnish drum composting plant. *Waste Manage.* 25, 427-433.

Tsai C., Chen M., Ye A., Chou M., Shen S. y Mao I. 2008. The relationship of odor concentration and the critical components emitted from food waste composting plants. *Atmosph. Environ.* 42, 8246-51.