

Tesis Doctoral

**EVALUACIÓN DE LA BIOFILTRACIÓN COMO TECNOLOGÍA DE
DESODORIZACIÓN EN EL TRATAMIENTO DE RESIDUOS
ORGÁNICOS**

**EVALUATION OF BIOFILTRATION AS DEODORIZATION
TECHNOLOGY IN THE TREATMENT
OF ORGANIC WASTE**

Javier Reyes Palomar



Directores: M^a Ángeles Martín Santos y José Ángel Siles López

**UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA
Biociencias y Ciencias Agroalimentarias**

Abril 2021

TITULO: *Evaluación de la biofiltración como tecnología de desodorización en el tratamiento de residuos orgánicos*

AUTOR: *Javier Reyes Palomar*

© Edita: UCOPress. 2021
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A
14071 Córdoba

<https://www.uco.es/ucopress/index.php/es/>
ucopress@uco.es



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química

*“Evaluación de la biofiltración como tecnología de desodorización en el
tratamiento de residuos orgánicos”*

*“Evaluation of biofiltration as deodorization technology in the treatment
of organic waste”*

Tesis Doctoral presentada por

Javier Reyes Palomar

Abril de 2021

*Evaluación de la biofiltración como tecnología de desodorización en el
tratamiento de residuos orgánicos*

LOS DIRECTORES,

Fdo.: Dra. María de los Ángeles Martín
Santos

Catedrática de Universidad.
Departamento de Química Inorgánica e
Ingeniería Química, Área de Ingeniería
Química, de la Universidad de Córdoba.

Fdo.: Dr. José Ángel Siles López

Profesor Titular de Universidad.
Departamento de Química Inorgánica e
Ingeniería Química, Área de Ingeniería
Química, de la Universidad de Córdoba.

Trabajo presentado para aspirar al grado de Doctor por la Universidad de Córdoba

EL DOCTORANDO,



Fdo.: Javier Reyes Palomar

Licenciado en Ciencias Ambientales por la Universidad de Córdoba



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química

Los Doctores: María de los Ángeles Martín Santos, Catedrática de Universidad, y José Ángel Siles López, Profesor Titular de Universidad,

CERTIFICAN:

Que la Tesis Doctoral: *“Evaluación de la biofiltración como tecnología de desodorización en el tratamiento de residuos orgánicos”*, se ha realizado bajo nuestra dirección en los laboratorios de este Departamento por el Licenciado D. Javier Reyes Palomar y reúne los requisitos vigentes, por lo que autorizamos su presentación y posterior defensa pública.

Córdoba, 26 de abril de 2021

Fdo.: Prof. Dra. M^a Ángeles Martín Santos

Fdo.: Prof. Dr. José Ángel Siles López



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química

Dr. Luis Sánchez Granados, Director del Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, de la Universidad de Córdoba,

CERTIFICA:

Que la Tesis Doctoral: “*Evaluación de la biofiltración como tecnología de desodorización en el tratamiento de residuos orgánicos*”, se ha realizado en el Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química de la Universidad de Córdoba por el Licenciado D. Javier Reyes Palomar y reúne los requisitos vigentes, por lo que autorizo su presentación y posterior defensa pública.

Córdoba, 26 de abril de 2021

Fdo.: Prof. Dr. Luis Sánchez Granados



TÍTULO DE LA TESIS: Evaluación de la biofiltración como tecnología de desodorización en el tratamiento de residuos orgánicos

DOCTORANDO: Javier Reyes Palomar

INFORME RAZONADO DE LOS DIRECTORES DE LA TESIS

(se hará mención a la evolución y desarrollo de la tesis, así como a trabajos y publicaciones derivados de la misma).

El doctorando Javier Reyes Palomar, viene participando desde el curso 2015/2016, en calidad de Colaborador Honorario, con gran interés y dedicación en las tareas propias del grupo de investigación. Durante este periodo ha desarrollado sus cualidades personales y laborales tanto de forma individual como con el equipo de trabajo con el que diariamente ha compartido éxitos y sin sabores de la investigación. Ha mostrado muy buenas cualidades tanto en investigación como en tareas docentes, ya que ha colaborado intensamente en la impartición de prácticas de laboratorio a alumnos de Grado (Ciencias Ambientales y Ciencia y Tecnología de los Alimentos), así como divulgación de la ciencia entre los alumnos de Bachillerato, con gran habilidad.

Desde su comienzo, abordó las etapas de: recopilación de información bibliográfica, toma de datos de laboratorio, discusión de los resultados y redacción de los informes correspondientes.

Los dos artículos incluidos en su Tesis Doctoral tienen un eje común, la evaluación del impacto a la atmósfera de emisiones procedentes del tratamiento de sustancias residuales y su mejora tras la implantación de un sistema de control de la calidad del aire denominado Biofiltro. Se ha concretado la investigación en la evaluación del impacto odorífero tras tener implantado un sistema de control de olores (en una planta de gestión de residuos municipales), y el impacto fotoquímico de dicha emisión. Como novedad se ha abordado la relación existente entre ambos impactos. La dificultad para poder modificar las condiciones de operación a escala industrial ha conducido a que en esta Tesis se aborde la evaluación del fundamento del funcionamiento de un biofiltro, a escala piloto, en su operación de degradación de compuestos orgánicos volátiles (COV). El descender a niveles moleculares mediante técnicas genómicas ha permitido estudiar la evolución de las distintas especies implicadas en el funcionamiento de un biofiltro de control de contaminación odorífera. La calidad de los artículos está contrastada con los indicios de calidad – índice de impacto, posición de la revista dentro de las diferentes categorías – situándose dentro del primer o segundo cuartil en las revistas del SCI. En la actualidad. Ambos artículos se encuentran ya publicados, como se detalla a continuación:

- Reyes, J., Gutiérrez, M.C., Toledo, M., Vera, L., Siles, J.A., Martín, M.A., 2020.

Environmental performance of an industrial biofilter: Relationship between photochemical oxidation and odorous impacts. Environmental research. 183, 109168. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109168>. (JCR Impact factor 2019: 5.715; Rank (Environmental Sciences): 47/242; Quartile: Q1).

• Reyes, J., Toledo, M., Michán, C., Siles, J.A., Alhama, J., Martín, M.A. 2020. **Biofiltration of butyric acid: Monitoring odor abatement and microbial communities.** Environmental Research. 190, 110057. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110057>. (JCR Impact factor 2019: 5.715; Rank (Environmental Sciences): 47/242; Quartile: Q1).

Dichos trabajos han podido realizarse gracias a la financiación recibida del Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España, a través de los proyectos de Investigación CTQ2014-60050-R y CTM2017-88723-R, aunque desde el año 2018 el doctorando fue adsorbido por el nicho de trabajo que como titulado superior con la formación adicional adquirida tras el estudio de su Licenciatura la ciudad de Córdoba ofrece, con lo que la finalización de la Tesis doctoral se ha realizado de forma más ralentizada en este último periodo.

La trayectoria científica del doctorando ha conducido a que consiga lograr incorporarse al mercado laboral en un puesto acorde a su formación y titulación. Durante el desarrollo de su Tesis doctoral, de forma paralela ha colaborado con el decanato de la Facultad de Ciencias en calidad de Coordinador ambiental y con la Cátedra Enresa en el desarrollo de contenidos de carácter ambiental y relacionados con los residuos.

Es destacable que el doctorando ha realizado una estancia de investigación de tres meses de duración en el **Department of Sustainable Organic Chemistry, Faculty of Bioscience Engineering, University of Ghent (Belgium)**, gracias a la concesión de una ayuda para la realización de estancias para la obtención de la Mención Internacional en el título de Doctor de la Universidad de Córdoba.

El desarrollo de los distintos estadios de los que ha estado compuesta la investigación, ha estado acompañado de dos **comunicaciones a congresos** (1 oral y 1 poster), en congresos nacionales relacionadas directamente con el trabajo de la Tesis o con la gestión y tratamiento de residuos sólidos y líquidos.

- Reyes, J., Siles, J.A., Martín, M.A. Evaluación del rendimiento ambiental en la gestión de olores de las plantas de tratamiento de RSU y aguas residuales. VI Congreso Científico de Investigadores en Formación de la Universidad de Córdoba. 18 y 19 de enero de 2020. Córdoba (España).
- Reyes, J., Toledo, M., Jiménez-Pastor, JM., Alhama, J., Michán, C., Siles, J.A., Martín, M.A. Seguimiento de la operación y microbiota en el funcionamiento de un sistema de biofiltración de COV. XXIII Congreso Español de Toxicología y VII Iberoamericano de la Asociación Española de Toxicología. 26 al 28 de junio de 2019. Sevilla (España).

Es importante resaltar que el gran trabajo realizado durante el tiempo de su formación como investigador ha posibilitado la inserción laboral del doctorando en una empresa cordobesa del sector industrial, desarrollando funciones en el campo del tratamiento y gestión de residuos y de la higiene industrial (formación que ha adquirido en su periodo como doctorando tras cursar los estudios que dieron acceso al Programa oficial de Doctorado: Licenciatura en Ciencias Ambientales, Máster en

Prevención de Riesgos Laborales y Máster en cambio global: recursos naturales y sostenibilidad).

En conclusión, dada la trayectoria del doctorando, los directores informamos muy favorablemente la labor realizada.

Por todo ello, se autoriza la presentación de la tesis doctoral.

Córdoba, 8 de marzo de 2021.

Firma de los directores

Fdo.: Prof. Dra. M^a Ángeles Martín Santos
Catedrática de Universidad.
Departamento de Química Inorgánica e
Ingeniería Química, Área de Ingeniería
Química, de la Universidad de Córdoba

Fdo.: Prof. Dr. José Ángel Siles López
Profesor Titular de Universidad.
Departamento de Química Inorgánica e
Ingeniería Química, Área de Ingeniería
Química, de la Universidad de Córdoba

Mediante la defensa de esta Memoria, se pretende optar a la obtención del Doctorado Internacional, habida cuenta que el Doctorando reúne los requisitos exigidos para tal mención:

1. Se cuenta con los informes favorables de dos Doctores pertenecientes a instituciones de reconocido prestigio, de países diferentes al país en el que se ha realizado la estancia.
2. En el Tribunal que ha de evaluar la Tesis Doctoral existe un miembro de un Centro de Enseñanza Superior o de Investigación de otro país.
3. Parte de la defensa de la Tesis Doctoral se realizará en la lengua oficial de otro país.
4. El doctorando ha realizado una estancia de investigación de tres meses de duración en el Department of Sustainable Organic Chemistry, Faculty of Bioscience Engineering, University of Ghent (Belgium), gracias a la concesión de una ayuda para la realización de estancias para la obtención de la Mención Internacional en el título de Doctor de la Universidad de Córdoba.
5. La Tesis consta de dos artículos aceptados definitivamente en revistas internacionales de reconocido prestigio y con índice de impacto.

El presente trabajo ha sido realizado gracias a la financiación recibida del Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España, a través de los proyectos de Investigación CTQ2014-60050-R y CTM2017-88723-R.



Agradecimientos/Aknowledgements

Si el doctorado se concibe como un camino a recorrer, la defensa de esta Tesis Doctoral supone la última etapa, la llegada a la meta que indica que el objetivo se ha cumplido. El trayecto, más largo de lo esperado, tuvo de todo, muchas más cosas buenas que malas, pero sobre todo lo han marcado todas las personas que, de una manera u otra, me han ayudado a recorrerlo y a las que quiero mostrar mi profundo agradecimiento.

A mis directores

Dña. M^a Ángeles Martín Santos y D. José Ángel Siles López por la confianza mostrada, por vuestra dedicación y esfuerzo, claves para alcanzar todos los objetivos. Especial mención a M^a Ángeles, que desde el primer día creyó en mí, tu gran capacidad de trabajo, de encontrar soluciones cuando los demás pensamos que todo está perdido y tu trato cercano, son todo un ejemplo para quienes trabajamos contigo; estoy convencido que no he podido tener mejor directora. De José Ángel me quedo con tus consejos y tu forma de transmitir, ambas fundamentales en muchos momentos en las que se deben tomar importantes decisiones.

A mi familia

A mis padres, Paco y Manoli, les debo todo lo que soy; mi formación y mi educación, de las cuáles me siento muy orgulloso, casi tanto como de ellos. A mis hermanos Francisco y Sergio, que siempre están ahí.

A Mary por aparecer, quedarte y hacer de todo algo mejor. Sé que mis alegrías son también tuyas.

A mis compañeros y amigos

Agradecer a todos los miembros del Área de Ingeniería Química que llenaron de buenos momentos el día a día e hicieron inolvidables los días especiales. A mis compañeros de grupo Aída y Javier Hungría, a Marisa e Inma, la jefa de todo y pilar esencial de ese laboratorio donde se han compartido tantas charlas. A mis compañeros de batalla Pedro y Manu; no pude encontrar mejores personas para trabajar codo con codo, esta Tesis tiene mucho de vosotros. A Mari por enseñarme el camino cuando todo empezaba. A mis compañeros “papeleros”: Isa, Edu, Juan, Rafa, Mónica y Esther.

Me siento afortunado de haber compartido tiempo y espacio con cada uno de vosotros durante este tiempo.

Mi agradecimiento a todas las personas que ejercieron como panelistas cualificados en olfatometría dinámica de forma desinteresada durante el desarrollo de esta Tesis. Han sido parte fundamental en el proceso de investigación.

Special thanks should be given to Herman Van Langenhove and Christophe Walgraeve for their help during my research stay in the Department of Green Chemistry and Technology, University of Ghent (Belgium).

ÍNDICE/INDEX

ÍNDICE

RESUMEN/SUMMARY	1
INTRODUCCIÓN/INTRODUCTION	6
1. Generación de residuos: impactos ambientales y situación actual.....	7
1.1. Economía circular y residuos.....	10
2. Residuos sólidos urbanos (RSU).....	13
2.1. Composición y tratamiento de los residuos sólidos urbanos	14
3. Tratamiento de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos	15
3.1. Compostaje	17
3.1.1. Sistemas de compostaje	19
3.1.2. Variables influyentes en la calidad del compost	20
4. Problemas ambientales asociados al proceso de compostaje	22
4.1. Emisión de gases de efecto invernadero (GEI).....	23
4.2. Emisión de olores.....	24
4.2.1. Conceptos asociados al olor	25
4.2.2. Clasificación de los focos de emisión. Concepto de inmisión	26
4.2.3. Percepción olfativa asociada al tratamiento de residuos urbanos.....	27
4.2.4. Normativa sobre emisión de olores	29
4.3. Oxidación fotoquímica	31
5. Técnicas de cuantificación de emisiones gaseosas: composición y concentración de olor	32
5.2. Nariz electrónica	34
5.3. Cromatografía de Gases – Espectrometría de Masas.....	34
5.4. Detección mediante ionización – Espectrometría de masas	35
6. Tecnologías de control de las emisiones derivadas de la gestión de residuos	36
6.1 Biofiltración	38
6.1.1. Biofiltros.....	39
7. Bibliografía.....	44
OBJETIVOS/OBJECTIVES	54
MATERIALES Y MÉTODOS/ MATERIALS AND METHODS.....	59
1. Consideraciones generales	60
2. Estudio a escala piloto.....	60
2.1. Sistema de biofiltración	60

2.2. Toma de muestras	62
2.2.1. Muestras gaseosas	62
2.2.2. Muestras sólidas	62
2.3. Análisis de las muestras	62
2.3.1. Caracterización físico-química	62
2.3.2. Olfatometría dinámica	62
2.3.3. Espectrometría de masas de tubo de flujo de iones seleccionado (SIFT-MS)	64
2.3.4. Respirometría en fase líquida	65
2.3.5. Análisis microbiológico.....	66
2.3.6. Análisis de la porosimetría	67
2.3.7. Análisis estadístico	68
3. Estudio a escala industrial	69
3.1. Planta de gestión de residuos	69
3.2. Toma de muestras	70
3.3. Análisis olfatométrico de las muestras	71
3.3.1. Olfatometría dinámica	71
3.3.2. Cromatografía de gases-espectrometría de masas con analizador TOF (GC- TOFMS)	71
3.3.3. Análisis quimiométrico.....	72
4. BIBLIOGRAFÍA.....	74
RESULTADOS Y DISCUSIÓN/ RESULTS AND DISCUSSION	75
BLOQUE I.....	76
EVALUACIÓN DE UN SISTEMA DE BIOFILTRACIÓN A ESCALA PILOTO: ELIMINACIÓN DE ÁCIDO BUTÍRICO.....	76
I. Resumen del Bloque	77
Bibliografía.....	81
I.1. Breve descripción del artículo: “Biofiltration of butyric acid: Monitoring odor abatement and microbial communities.”	83
Biofiltration of butyric acid: monitoring odor abatement and microbial communities	84
BLOQUE II	114
EVALUACIÓN DE UN SISTEMA DE BIOFILTRACIÓN A ESCALA INDUSTRIAL: ESTUDIO DEL RENDIMIENTO COMO SISTEMA DE CONTROL DE EMISIONES DE COV E IMPACTOS DERIVADOS	114

II. Resumen del Bloque.....	115
Bibliografía.....	117
II.1. Breve descripción del artículo: “Environmental performance of an industrial biofilter: Relationship between photochemical oxidation and odorous impacts.”	118
Environmental performance of an industrial biofilter: Relationship between photochemical oxidation and odorous impacts	119
CONCLUSIONES/CONCLUSIONS.....	158
NOMENCLATURA/NOMENCLATURE	163
PRODUCCIÓN CIENTÍFICA/SCIENTIFIC PRODUCTION	167
ANEXOS / ANNEXES	169
ARTÍCULO 1 / ARTICLE 1.....	170
ARTÍCULO 2 / ARTICLE 2.....	170

RESUMEN/SUMMARY

La industrialización, la superpoblación de grandes núcleos urbanos y el desarrollo de un modelo de sociedad de consumo son los principales factores que han dado lugar al incremento de la generación de residuos sólidos urbanos. Los problemas ambientales asociados a la generación de residuos amenazan la sostenibilidad ambiental del proceso de gestión y pueden llegar a provocar un problema de salud pública. Se hace necesario, por tanto, centrar los esfuerzos en las medidas de reducción de la cantidad de residuos generados y en la optimización de los procesos de gestión y tratamiento de los residuos sólidos urbanos.

La contaminación atmosférica, causada por las emisiones procedentes del tratamiento de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos, supone uno de los principales impactos ambientales en las plantas de tratamiento. La emisión de compuestos volátiles, tanto orgánicos como inorgánicos, se traduce en contaminación por olores desagradables y otras categorías de impacto ambiental asociadas a la contaminación atmosférica, como son la emisión de gases de efecto invernadero o la generación de ozono a nivel troposférico.

Con objeto de optimizar el rendimiento y la sostenibilidad ambiental del tratamiento de los residuos sólidos urbanos, se han evaluado diferentes sistemas de biofiltración a escala piloto e industrial, como tecnología de control de las emisiones de compuestos volátiles derivadas del proceso de tratamiento de residuos orgánicos.

Se ha diseñado y construido un biofiltro a escala piloto, que se ha sometido a diferentes condiciones de operación con la realización de diversos experimentos, con el objetivo de analizar las eficacias de eliminación de olor a través de la olfatometría dinámica. Al comienzo y al final de cada experimento se han realizado análisis microbiológicos que permiten cuantificar el número de unidades formadoras de colonias de microorganismos aerobios que sobreviven durante el experimento, así como la identificación taxonómica de la composición de las comunidades microbianas presentes en el relleno del biofiltro, con el objetivo de evaluar la evolución de las comunidades de microorganismos cuando se exponen a una corriente contaminante compuesta de ácido butírico. Se han obtenido eficacias de eliminación de hasta el 98-100%, mantenidas en periodos de tiempo prolongados, cuando se realizan periodos de aclimatación a un caudal de compuesto bajo y se mantienen condiciones de temperatura adecuadas. En cambio, cuando el biofiltro se ha sometido a cargas iniciales más altas y se aumenta la temperatura de la

corriente contaminante, el filtro biológico resulta menos eficaz. Se han identificado a los microorganismos pertenecientes al filo de las Proteobacterias como los microorganismos que mejor se adaptan a la degradación del ácido butírico como corriente contaminante. En paralelo a estos experimentos, se realizó una réplica de estos biofiltros en el *Department of Green Chemistry and Technology* (Universidad de Gante, Bélgica), con el objetivo de obtener eficacias de eliminación de compuesto a través del análisis de las muestras con SIFT-MS (Selected Ion Flow Tube-Mass Spectrometry), que permitía obtener datos de eliminación de compuesto en continuo a lo largo de todo el experimento.

A escala industrial se ha evaluado el rendimiento de un biofiltro industrial diseñado para tratar las emisiones gaseosas derivadas del proceso de compostaje en una planta de gestión de residuos ubicada en el municipio de Vacarisses (Barcelona). Este estudio ha sido realizado en colaboración con la empresa Odournet S.L. Los análisis realizados mediante olfatometría dinámica y cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-TOFMS) han permitido analizar las eficacias de eliminación obtenidas de numerosas familias de compuestos orgánicos volátiles (COV). Los resultados obtenidos en este estudio han permitido evaluar la viabilidad del sistema de biofiltración como tecnología de minimización de las emisiones de COV derivadas del proceso de compostaje y analizar dos de los principales impactos ambientales asociados a dichas emisiones: la generación de olores molestos y el potencial de creación de ozono fotoquímico (POCP). Así, se han realizado análisis quimiométricos que han permitido identificar las familias de compuestos que generan mayores impactos, observándose una correlación adecuada entre el POCP y el impacto oloroso en el compostaje de residuos orgánicos, bajo las condiciones del estudio. Destacan los aldehídos, cetonas, alifáticos, sulfuros, éteres y ésteres como las familias más influyentes en la correlación entre los impactos. Además, se han identificado a los sistemas de aireación utilizados como determinantes en el rendimiento ambiental del biofiltro y en la eficacia del propio proceso de compostaje.

Los resultados obtenidos en dichos trabajos de investigación, que se han desarrollado en esta Tesis Doctoral, suponen un avance respecto a la mejora de la biofiltración como tecnología sostenible de control de las emisiones. La aplicación de los resultados obtenidos podría contribuir a mitigar los diversos impactos (ambientales, sociales y de salud ocupacional) derivados del tratamiento de residuos orgánicos y optimizar el rendimiento, en términos de eficacia, de los sistemas de biofiltración.

Industrialization, overpopulation of large urban areas and the development of a consumer society model are the main factors that have led to the increase in the generation of urban solid waste. Environmental problems related to the generation of waste threaten the environmental sustainability of the management processes and may cause public health problems. Therefore, it is necessary to focus efforts on measures to reduce the amount of generated waste and optimizing management and treatment processes of such type of waste.

Air pollution, caused by emissions from the treatment of organic fraction of municipal solid waste represents one of the main environmental impacts in management plants. The emission of volatile compounds, both organic and inorganic ones, becomes polluting due to the generation of unpleasant odors and other categories of environmental impacts associated with atmospheric pollution, such as the emission of greenhouse gases or the generation of ozone at tropospheric level.

To optimize the performance and environmental sustainability of the management of urban solid waste, different biofiltration systems have been evaluated on a pilot and industrial scales, as a technology to control the emissions of volatile compounds derived from the organic waste treatment process.

A pilot-scale biofilter was designed, built and subjected to different operating conditions with the performance of various experiments, with the aim of analyzing the odor removal efficiency through dynamic olfactometry. At the beginning and at the end of each experiment, microbial analyzes were carried out, which allowed quantifying the number of colony-forming units of aerobic microorganisms that survive during the experiment. Furthermore, taxonomic identification of the composition of the microbial communities present in the biofilter filling was carried out with the aim of evaluating the evolution of the communities of microorganisms when exposed to a polluting stream composed of butyric acid. Removal efficiencies up to 98-100% were obtained and maintained over long periods of time when acclimatization periods were previously applied at low pollutant flow rate and adequate temperature conditions were also maintained. However, when the biofilter was subjected to higher initial loads and the temperature of the polluting stream was increased, the biological filter was less efficient. Microorganisms belonging to the phylum Proteobacteria were as the best adapted ones to the degradation of butyric acid as polluting agent. In parallel to these

experiments, a replica of such biofilter was carried out at the Department of Green Chemistry and Technology (Ghent University, Belgium), with the aim of quantifying pollutant removal efficiencies through the analysis of samples with SIFT-MS (Selected Ion Flow Tube-Mass Spectrometry). The experimental procedure allowed obtaining data on the elimination of polluting compound at real time throughout the entire experiment.

At industrial scale, the performance of an industrial biofilter designed to treat the gaseous emissions derived from composting processes was evaluated. The biofilter is located in a waste management plant in Vacarisses (Barcelona, Spain). This study was carried out in collaboration with the company Odournet S.L. The analyses carried out by means of dynamic olfactometry and gas chromatography-mass spectrometry (GC-TOFMS) made it possible to analyze the removal efficiencies of numerous families of volatile organic compounds (VOCs) derived from composting processes and the viability of the biofiltration system. Moreover, two of the main environmental impacts associated with such emissions were analyzed: the generation of annoying odors and the potential to create photochemical ozone (POCP). Thus, chemometric analyzes was carried out to identify the families of compounds that generate the highest impacts. Such analyzes allowed identifying an adequate correlation between POCP and the odorous impact derived from composting organic waste, under the study conditions. Aldehydes, ketones, aliphatic compounds, sulfides, ethers, and esters stand out as the most influential families in the correlation between both impacts. In addition, the aeration systems used in the management plant was identified as determining factor in the environmental performance of the biofilter and in the efficiency of the composting process itself.

The results obtained in this Doctoral Thesis represent an advance with respect to the improvement of biofiltration as sustainable technology to control odorous emissions. The application of the obtained results could contribute to mitigate various impacts (environmental, social, and occupational health) derived from the treatment of organic waste and to optimize the performance of biofiltration systems in terms of efficiency.

INTRODUCCIÓN/INTRODUCTION

1. Generación de residuos: impactos ambientales y situación actual

La Revolución Industrial iniciada en Reino Unido en el Siglo XVIII provocó una transformación económica, social y tecnológica sin precedentes. El acuciado aumento del consumo de materias primas, que ahora eran transformadas a través de procesos industriales, llevaba aparejado un mayor consumo de recursos y una descontrolada producción de desechos. La mayoría de estos desechos de producción eran vertidos a las aguas, dispuestos en el suelo y emitidos al aire sin ningún tipo de control, provocando la contaminación del agua, del suelo y de la atmósfera, causando enfermedades en la población y en el resto de los seres vivos (Hussain y Keçili 2020). De modo, que se podría considerar a la Revolución Industrial como el comienzo de la generación de los grandes impactos ambientales provocados por el hombre tal y como los conocemos hoy en día.

En la actualidad, el incremento de la población mundial, el desarrollo de grandes núcleos de población, la industrialización y la sociedad de consumo demandan una producción masiva de bienes y servicios, que son el origen de los problemas ambientales a los que nos enfrentamos hoy día. Como consecuencia de todo ello, la generación de residuos, su gestión, su reducción y la minimización de los impactos ambientales asociados, se han convertido en uno de los problemas ambientales más preocupantes a los que se debe enfrentar la sociedad actual (Hoornweg and Bhada-Tata, 2012).

Europa es consciente de la necesidad de desarrollar medidas de prevención y gestión de residuos, así como de establecer objetivos alcanzables, todo ello recogido ya en el año 2001 en el Sexto Programa Comunitario en Materia de Medio Ambiente, donde se instaba a una revisión profunda de la legislación sobre residuos y a hacer una distinción clara entre residuos y no residuos.

La promulgación de la Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 19 de noviembre de 2008, sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas que son integradas en una única norma «Directiva marco de residuos», supuso el establecimiento del marco jurídico de la Unión Europea para la gestión de residuos. El artículo 3 de la Directiva 2008/98/CE define residuo como *«cualquier sustancia u objeto del cual su poseedor se desprenda o tenga la intención o la obligación de desprenderse»*, centrándose el contenido de esta Directiva especialmente

en la prevención de la producción de residuos, es decir, en el conjunto de medidas adoptadas antes de que un producto se convierta en residuo, con el objetivo de reducir tanto la cantidad y el contenido en sustancias peligrosas, como los impactos adversos sobre la salud humana y el medio ambiente.

En España se transpone esta Directiva Europea a través de la vigente Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados, que sustituye a la anterior Ley 10/1998, de 21 de abril, de residuos. Esta Ley tiene por objeto regular la gestión de los residuos impulsando medidas que prevengan su generación y mitiguen los impactos adversos sobre la salud humana y el medio ambiente asociados a su generación y gestión, mejorando la eficiencia en el uso de los recursos.

Es destacable que la cantidad de residuos municipales generados en Europa se ha estabilizado en el tiempo. El último dato ofrecido por la Eurostat revela que en 2017 los países pertenecientes a la Unión Europea (UE) generaron 487 kg de residuos municipales por habitante y año (Fig. 1.1.), frente a los 473 kg que se generaron en 1995. En 2017 España se encuentra 25 kg/hab·año por debajo de la media de la Unión Europea, mientras que la cantidad de residuos municipales generados varía considerablemente en todos los Estados miembros de la UE, con cinco países que superan los 600 kg/hab·año: Dinamarca (781), seguida de Chipre (637), Alemania (633), Luxemburgo (607) y Malta (604); tres países generaron menos de 350 kg/hab·año: Rumanía (272), Polonia (315) y República Checa (344).

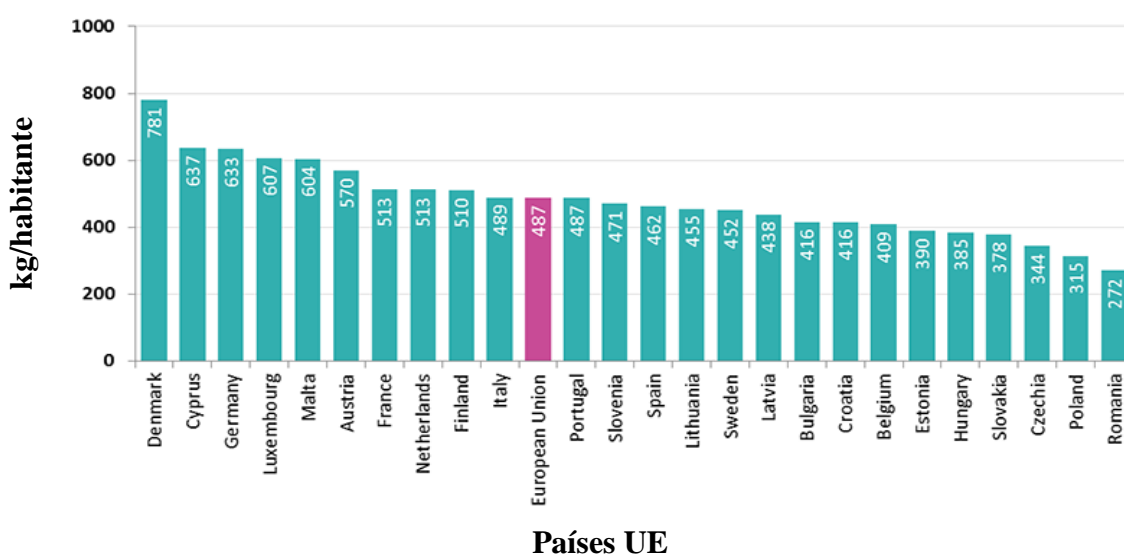


Figura 1.1. Generación anual de residuos municipales por habitante y año (Eurostat, 2017).

Los esfuerzos de la Unión Europea, en dicho contexto, se centran en prevenir la generación de residuos y optimizar su gestión. La disposición de los residuos sólidos urbanos (RSU) en vertedero provoca importantes impactos medioambientales, tales como la generación de olores desagradables, gases de efecto invernadero (GEI) o lixiviados de elevada carga contaminante. España está en el grupo de países donde más de la mitad de los desechos tiene como destino los vertederos, aunque lejos de Malta (92%), Grecia (82%), Chipre (81%), Rumanía (80%) y Croacia (78,4%). En el otro extremo, Bélgica, Holanda, Suecia, Dinamarca y Alemania prácticamente no depositan residuos en vertedero. Consciente de ello, la UE ha integrado la producción y gestión de residuos dentro de un modelo de economía circular, incluyendo esta problemática en el *“Nuevo Plan de acción para la economía circular por una Europa más limpia y más competitiva de marzo de 2020”*, en el que se anuncia una próxima revisión de la Directiva 2008/98/CE, que recogerá ambiciosas iniciativas con el objetivo de limitar en una medida significativa la generación total de residuos y reducir a la mitad la cantidad de residuos urbanos residuales (no reciclados) antes de 2030.

Según los datos publicados por el Ministerio de Transición Ecológica (MITECO) para el año 2017, la cantidad de residuos de competencia municipal recogidos en España fue de 22 millones de toneladas, de los que el 84% fueron residuos mezclados y sólo 16% fueron recogidos selectivamente. Además, más de 11 millones de toneladas fueron depositadas en vertedero, lo que supone aproximadamente un 50% de la cantidad total producida. En Andalucía se produjeron más de 4 millones de toneladas de RSU durante el mismo año, de los que 386 mil toneladas fueron residuos recogidos selectivamente, representando solamente el 9,6% del total (casi 7 puntos porcentuales por debajo de la media española). En España solo tres de las comunidades autónomas (Cataluña, Comunidad Valenciana y Navarra) cumplen el objetivo del 50% de preparación para la reutilización y reciclado de los residuos domésticos y similares en el año 2020 (Fig. 1.2).

La situación en España que reflejan los últimos datos suministrados por el MITECO, indica que queda mucho camino por andar, tanto en la optimización de la gestión de residuos como en la recogida selectiva de los mismos, encontrándose aún lejanos los objetivos planteados por Europa en ambos sentidos.

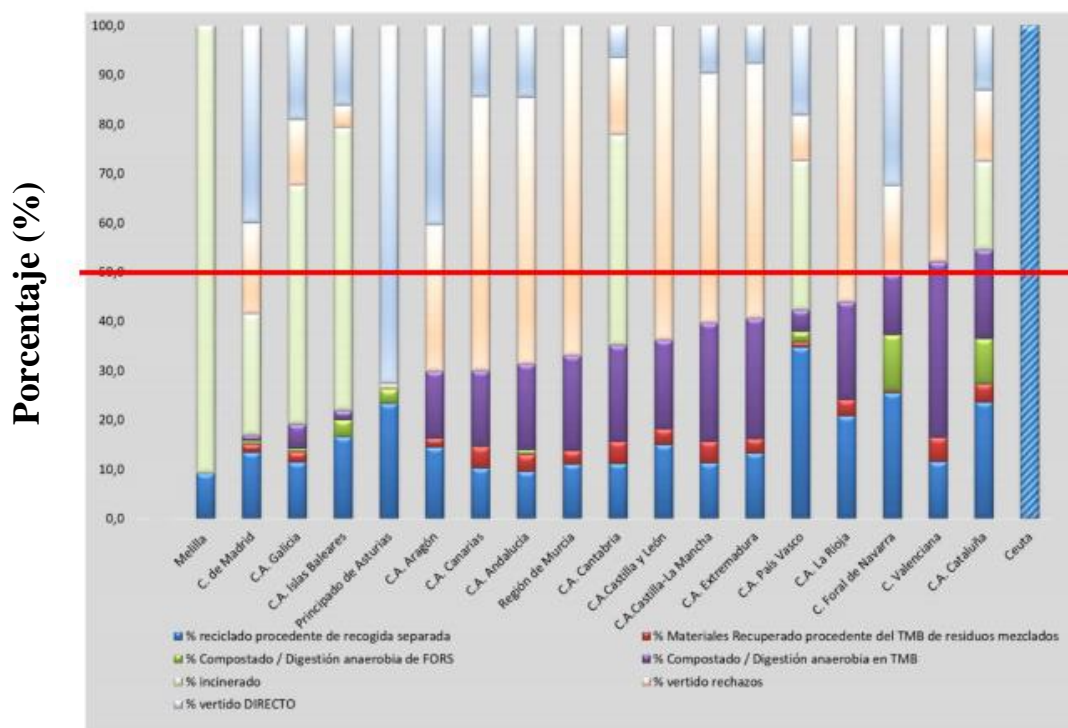


Figura 1.2 Gestión de residuos por comunidades autónomas en 2017 (MITECO).

1.1. Economía circular y residuos

La tendencia actual de las sociedades desarrolladas para llevar a cabo un desarrollo sostenible es la transición hacia modelos de economía circular, en los que los principales objetivos son devolver al planeta más de lo que toma de él, avanzar hacia el mantenimiento de un consumo de recursos dentro de los límites del planeta y, con tal fin, esforzarse por reducir la huella de consumo y duplicar la tasa de utilización de material circular en la próxima década (COM 2020 98 final).

Según la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE) el consumo mundial de materias como la biomasa, combustibles fósiles, metales y minerales se duplicará en los próximos cuarenta años. En consecuencia, el Banco Mundial estima que la generación anual de residuos se incrementará en un 70 % en 2050. El actual modelo de economía lineal, basado en el patrón “extraer-fabricar-usar-tirar”, en el que muchos de los productos están concebidos para un solo uso, ha demostrado ser ineficiente e insostenible en el tiempo. Vivimos en un planeta finito en el que los insumos (combustibles y materiales) son limitados, frente a la demanda de una población creciente; esta ecuación da como resultado un aumento de los impactos ambientales y en definitiva un modelo de desarrollo no sostenible. Por tanto, los esfuerzos deben focalizarse en conseguir productos eficientes en el uso de los recursos y

basados en un patrón circular, que permitan la reducción de los residuos y que garanticen la consecución de la sostenibilidad de una forma progresiva.

La Fundación Ellen MacArthur (2015) define la economía circular a partir de las siguientes características fundamentales (Fig. 1.1.1.):

a. Los residuos se eliminan del diseño. En una economía circular, los residuos no existen y se eliminan del diseño deliberadamente. Las materias biológicas no son tóxicas y pueden devolverse fácilmente al suelo tras el compostaje o la digestión anaerobia. Las materias técnicas –polímeros, aleaciones y otras materias artificiales– se diseñan para ser recuperadas, renovadas y mejoradas, minimizando la aportación de energía necesaria y maximizando la retención de valor (tanto en términos económicos como de recursos).

b. La diversidad genera solidez. Una economía circular valora la diversidad como forma de generar solidez. En muchos tipos de sistemas, la diversidad es un motor fundamental de versatilidad y resiliencia. En los sistemas vivos, por ejemplo, la biodiversidad es fundamental para sobrevivir a los cambios medioambientales. De forma similar, las economías precisan de un equilibrio de varias escalas de actividades para prosperar a largo plazo. Las empresas más grandes aportan volumen y eficiencia, mientras que las pequeñas ofrecen modelos alternativos cuando hay crisis.

c. Las fuentes de energías renovables impulsan la economía. La energía necesaria para impulsar la economía circular debería ser de carácter renovable, para reducir la dependencia de los recursos e incrementar la resiliencia de los sistemas (a las crisis del petróleo, por ejemplo). Esto será posible, además, por los menores umbrales de energía que se necesitan en una economía circular.

d. Pensar en «sistemas». En una economía circular, el pensamiento de sistemas se aplica de forma generalizada. Muchos elementos del mundo real, como empresas, personas o plantas, forman parte de sistemas complejos en los que las distintas partes están fuertemente vinculadas entre sí, lo que tiene algunas consecuencias sorprendentes. Para lograr una transición efectiva a una economía circular, estos vínculos y consecuencias se tienen en cuenta en todo momento.

e. Los precios u otros mecanismos de retroalimentación deben reflejar los costes reales. En una economía circular, los precios actúan como mensajes y, por consiguiente, deben reflejar los precios totales para ser efectivos. Los factores externos negativos de los costes totales se dan a conocer y se tienen en cuenta, eliminándose los subsidios perversos. La falta de transparencia sobre los factores externos actúa como una barrera para la transición a una economía circular.

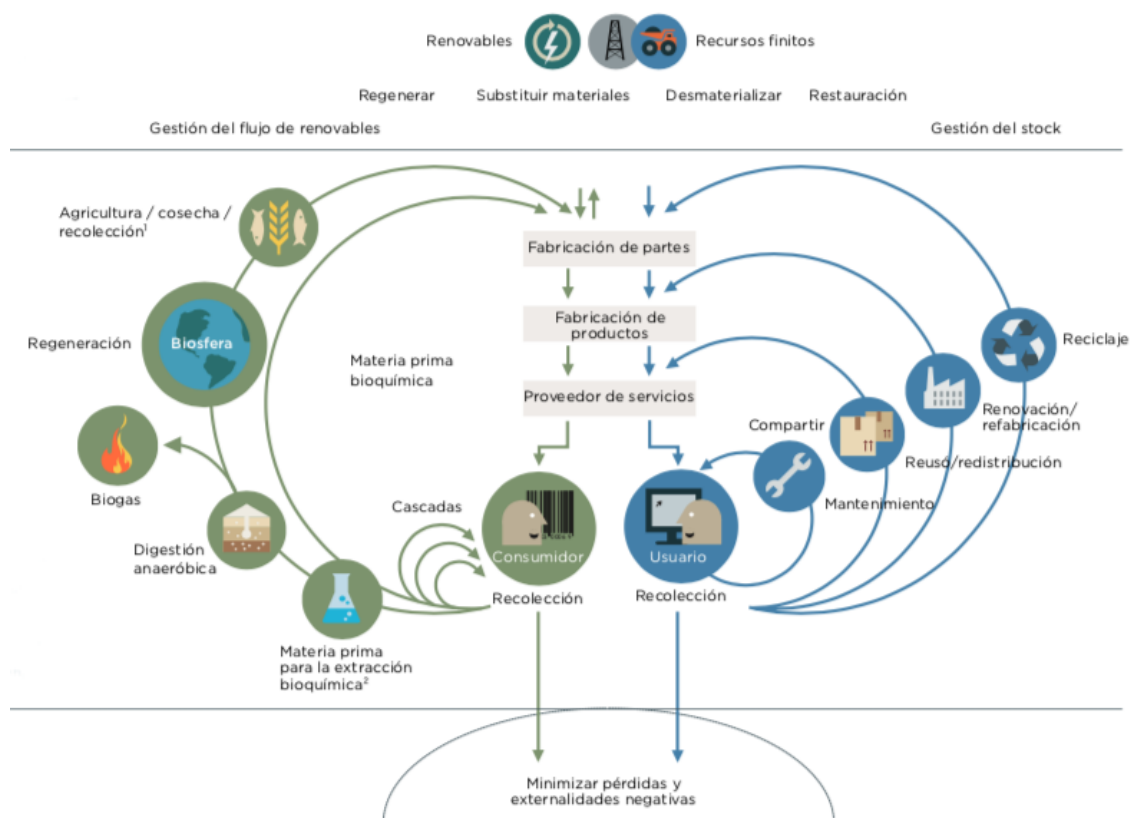


Fig. 1.1.1. Diagrama sistémico del modelo de economía circular (Ellen MacArthur Foundation, 2015).

Para la implantación de una economía circular se hace necesaria la implicación y un cambio de mentalidad tanto de productores como de consumidores. La adopción de iniciativas y nueva legislación que ordenen aspectos relacionados con la sostenibilidad de los productos, ya sea con carácter obligatorio o voluntario, debe ser el motor de cambio. En este sentido, la UE ya ha puesto en marcha diversas iniciativas, por ejemplo, con la Directiva 2009/125/CE, sobre diseño ecológico y con instrumentos como la etiqueta ecológica de la UE o los criterios de contratación pública ecológica de la UE. Vistos los resultados, en los que países como España están lejos de cumplir los objetivos propuestos para 2020 en materia de gestión y producción de residuos, las

obligaciones de los países miembros llegarán guiadas por una legislación más restrictiva, que desvincule el crecimiento económico del uso de recursos y que apoyen las iniciativas descritas anteriormente (COM 2020 98 final).

2. Residuos sólidos urbanos (RSU)

Existen diferentes formas de realizar una clasificación de residuos, que pueden estar basadas en su origen, peligrosidad o composición. Dentro de la Legislación Española se encuentra la clasificación recogida en la Ley 22/2011, que distingue los siguientes tipos de residuos:

- Residuos domésticos: aquéllos generados en los hogares como consecuencia de las actividades domésticas. Se consideran también residuos domésticos los similares a los anteriores generados en servicios e industrias.
- Residuos comerciales: residuos generados por la actividad propia del comercio, al por mayor y al por menor, de los servicios de restauración y bares, de las oficinas y de los mercados, así como del resto del sector servicios.
- Residuos industriales: residuos resultantes de los procesos de fabricación, de transformación, de utilización, de consumo, de limpieza o de mantenimiento generados por la actividad industrial, excluidas las emisiones a la atmósfera reguladas en la Ley 34/2007, de 15 de noviembre.
- Residuos peligrosos: residuos que presentan una o varias de las características peligrosas enumeradas en el anexo III de la mencionada Ley y aquéllas que pueda aprobar el Gobierno de conformidad con lo establecido en la normativa europea o en los convenios internacionales de los que España sea parte, así como los recipientes y envases que los hayan contenido.

Por otro lado el R.D. 1481/01, que regula la eliminación de los diferentes tipos de residuos mediante su depósito en vertedero, distingue los siguientes tipos de residuos:

- Residuos inertes: residuos sólidos o pastosos que una vez depositados en vertedero no experimentan transformaciones físico-químicas o biológicas significativas.
- Residuos no peligrosos: residuos que no se encuentran catalogados como peligrosos, por no presentar características de peligrosidad.

- Residuos biodegradables: derivados de jardines y parques, residuos alimenticios y de cocina procedentes de hogares, restaurantes, servicios de restauración colectiva y establecimientos de venta al por menor; así como, residuos comparables procedentes de plantas de procesado de alimentos.

2.1. Composición y tratamiento de los residuos sólidos urbanos

La composición de los RSU y su impacto odorífero dependen de tres factores fundamentales: el nivel de vida de la población generadora, la actividad desarrollada por ésta y de la climatología de la región donde se generan. Algunos autores relacionan directamente la composición de los residuos con el poder adquisitivo del lugar dónde se producen (Thitame y col., 2010).

Tener un completo conocimiento de la composición de los residuos resulta de vital importancia a la hora de planificar la gestión de los mismos. La fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos (FORSU) tradicionalmente ha sido la fracción mayoritaria, si bien durante los últimos años en España y en el conjunto de la UE esta tendencia ha ido cambiando y los residuos del tipo envases y embalaje han sufrido un gran repunte. Este aumento se ve reflejado en los últimos datos recabados en cuanto a la composición de los RSU en España, en la Figura 2.1.1.

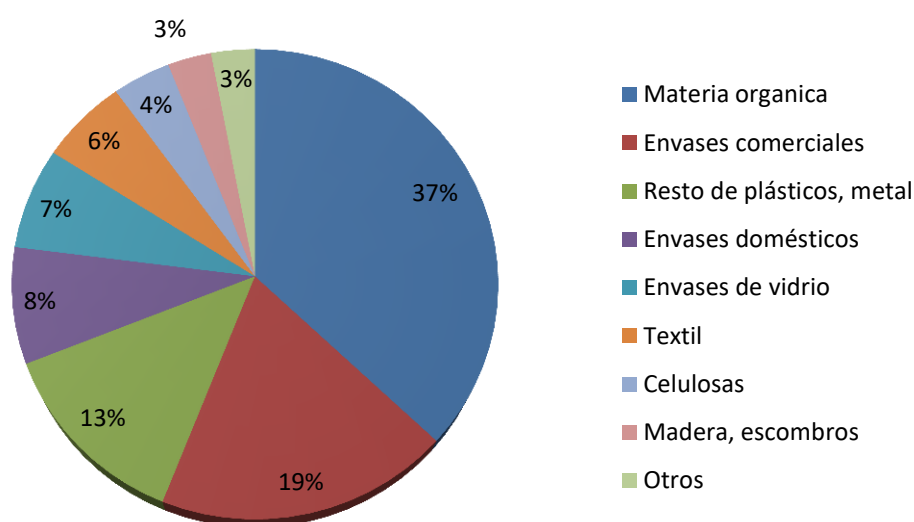


Figura 2.1.1. Composición de los RSU en España en 2017 (INE, 2019).

El aumento en la cantidad de residuos generados, debido a las razones expuestas anteriormente y las medidas acordadas para llevar a cabo procesos circulares más sostenibles, han derivado en que la gestión de los RSU sea un verdadero reto para las administraciones competentes.

El ciclo integral de la gestión de RSU se compone de diferentes etapas como son la generación, recogida, transporte y posterior eliminación o disposición. Todas las etapas son importantes y la evaluación del desempeño de cada una de ellas puede proporcionar más información para que los responsables políticos establezcan políticas y estrategias apropiadas (Chen, 2010). Una correcta gestión tiene consecuencias que redundan en la sociedad, como la mejora de la salud pública y de la calidad del medio ambiente, contribuyendo, además, a la conservación de los recursos naturales y al desarrollo de la economía. Actualmente el conocimiento sobre la gestión de los residuos es amplio, sin embargo, gran parte de los residuos sólidos siguen sin ser aprovechados y una gran cantidad de ellos acaban siendo dispuestos en vertederos (Fig. 2.1.2.).

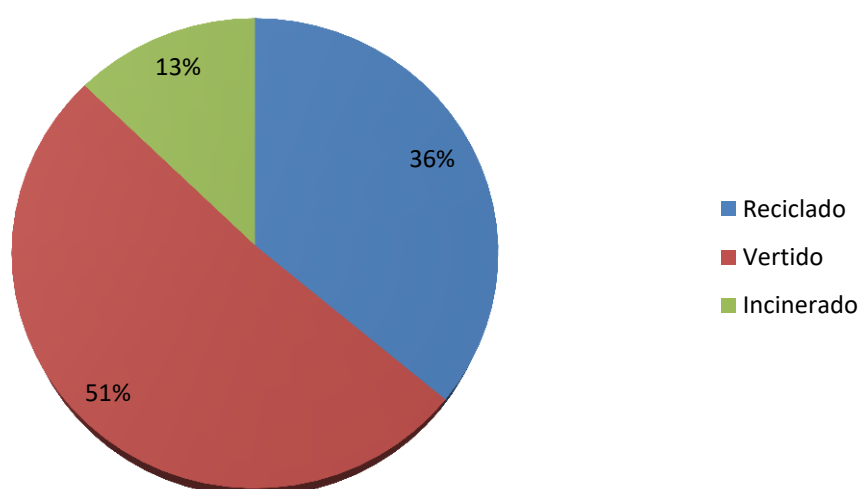


Figura 2.1.2. Distribución porcentual del tratamiento final de residuos urbanos por tipo de tratamiento en España en 2017 (INE, 2019).

3. Tratamiento de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos

Considerando las clasificaciones de residuos que recogen la Ley 22/2011 y el RD 1481/2001, los residuos orgánicos o la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos se considerarían como no peligrosos, englobándose dentro del grupo de los residuos

biodegradables. Así, la generación de residuos biodegradables lleva aparejada la aparición de importantes impactos ambientales, entre los que destacan:

- Contaminación de suelos.
- Contaminación de acuíferos por lixiviados.
- Contaminación de las aguas superficiales.
- Emisión de gases de efecto invernadero.
- Creación de focos infecciosos. Proliferación de plagas de roedores e insectos.
- Producción de malos olores.

Para evitar esta serie de impactos ambientales resulta prioritario reducir el vertido de residuos biodegradables y estudiar alternativas de tratamiento y gestión de estos residuos que maximicen su aprovechamiento. En este sentido, los procesos de tratamiento de residuos orgánicos más ampliamente utilizados son los procesos biológicos, en concreto la biometanización (proceso anaerobio) y el compostaje (proceso aerobio) (MARM 2013).

- Compostaje: el compostaje se define como la descomposición biológica y estabilización de sustratos orgánicos, bajo condiciones aerobias que permiten el desarrollo de temperaturas termófilas como resultado del calor producido biológicamente, con el fin de producir un producto final que es estable, libre de patógenos y semillas de plantas, el cual puede ser beneficiosamente aplicado al suelo (Haug, 1993).
- La biometanización o digestión anaerobia, es un proceso biológico degradativo (fermentativo) desarrollado en un ecosistema libre de oxígeno, en el cual, gracias a la acción de múltiples grupos de microorganismos, se logra la desintegración, transformación y estabilización de la materia orgánica biodegradable. Como resultado final del desarrollo de este proceso se obtiene un gas combustible. Este gas recibe el nombre de biogás por el hecho de producirse mediante un proceso biológico. Es rico en metano (60-70% CH₄) y dióxido de carbono (30-40% CO₂). Utilizando el proceso de digestión anaerobia es posible convertir gran cantidad de residuos vegetales, estiércoles, efluentes de la industria alimentaria y fermentativa en subproductos útiles (Flotats y col., 2008).

Actualmente la combinación de tratamientos mecánico-biológicos (TMB) o biológico-mecánicos (TBM) es la más utilizada para el tratamiento de los residuos o fracciones de residuos con contenido significativo de materia orgánica. Los TMB son la combinación de procesos físicos y biológicos y suelen estar constituidos por tres etapas: una etapa mecánica de reducción del tamaño del residuo y separación de materiales reciclables, una etapa biológica de biometanización o compostaje del residuo y una etapa de bioestabilización en la que se segregan los diferentes productos para diferentes aplicaciones. Los principales objetivos de este tipo de tratamiento son (MITECO, 2020):

- Extraer de los residuos de entrada, los materiales impropios voluminosos o que pueden producir problemas en los procesos posteriores de tratamiento.
- Separación y recuperación de materiales valorizables.
- Preparar y acondicionar los residuos para el tratamiento biológico posterior y finalmente estabilizar la materia orgánica. En el caso de la biometanización, obtener biogás que puede tener un aprovechamiento energético.
- Acondicionar los flujos de salida de los procesos para su destino final o valorización.
- Como consecuencia de los dos puntos anteriores, disminuir el rechazo saliente de planta y su biodegradabilidad.

3.1. Compostaje

El compostaje es un método de tratamiento de la fracción orgánica de los residuos relativamente sencillo y es considerado uno de los medios más frecuentes y adecuados para la eliminación de este tipo de residuos. Es capaz de incrementar la cantidad de materia orgánica que puede ser usada para restaurar y preservar el ambiente (Stentiford, 1996), evitando, además, los riesgos de contaminación que pueden provocar otras alternativas como la incineración y la disposición en vertedero. A pesar de su aparente sencillez, el compostaje resulta ser un complejo proceso en el que intervienen multitud de factores, los cuales deben ser bien entendidos para obtener un producto estable y beneficioso para suelo y cultivos (Elías y col., 2012).

El proceso de compostaje se divide en las siguientes etapas, en función de la temperatura alcanzada (Moreno y Moral, 2008):

- Etapa mesófila

Es la etapa más dinámica del proceso de compostaje, en la cual se produce un acusado incremento de la temperatura (de 10 a 40°C), así como, la degradación de los compuestos orgánicos más simples y de fácil degradación (azúcares y aminoácidos), como consecuencia de la actuación de bacterias y hongos mesófilos y termotolerantes. A su vez, se produce una disminución del pH, debido a la descomposición de lípidos y glúcidos en ácidos orgánicos y de las proteínas en aminoácidos. En esta etapa la relación C/N es de especial importancia, ya que el carbono es el aporte energético de los microorganismos y el nitrógeno es esencial para la síntesis de nuevas moléculas. Como resultado del elevado incremento de la actividad microbiana, la descomposición de compuestos orgánicos y la disminución del pH, también se produce un fuerte incremento de las emisiones de olor generadas durante el proceso.

- Etapa termófila

Se caracteriza por desarrollarse a elevadas temperaturas (45-60°C), que permiten únicamente la proliferación de bacterias termófilas, inhibiendo la actividad de bacterias mesófilas, hongos y levaduras. El decrecimiento de la actividad microbiana hace que el incremento de la temperatura no sea tan pronunciado como en la etapa anterior. La degradación de los ácidos obtenidos en la etapa anterior provoca el incremento del pH pasando aproximadamente desde 5,5 hasta 7,5, con la consiguiente alcalinización de la masa compostable. En esta etapa se alcanzan las mayores emisiones de olor generadas durante el proceso de compostaje.

- Etapa de enfriamiento y maduración

Se produce una disminución de la temperatura hasta temperatura ambiente. Es la etapa en la que el material se encuentra más estable y humidificado, por lo que proliferan de nuevo la comunidad mesófila de la fase inicial, hongos y actinomicetos capaces de degradar compuestos complejos. Estas bacterias realizan actividades importantes en la maduración del compost como la oxidación de la materia orgánica, hidrógeno, amonio, nitrito y sulfuros, fijación del nitrógeno, reducción de sulfatos, producción de exopolisacáridos y producción de nitritos a partir de amonio, bajo condiciones heterotróficas. Como consecuencia de esta actividad microbiológica, en esta etapa

decrecen de manera acusada las emisiones de olor y el compost va adquiriendo un aspecto similar al de un suelo, además ya no debemos reconocer los residuos iniciales.

3.1.1. Sistemas de compostaje

Existen diversos criterios a tener en cuenta para elegir el sistema de compostaje más adecuado a cada caso; los parámetros a destacar que influirán en esta decisión son:

- Costes de inversión
- Superficie requerida
- Control de aireación
- Control de olores
- Clima de la zona
- Capacidad de tratamiento

Para el correcto desarrollo de cualquier sistema de compostaje es necesario asegurar la presencia de oxígeno, ya que los microorganismos que en él intervienen son fundamentalmente aerobios. Una aireación insuficiente provoca la sustitución de los microorganismos aerobios por anaerobios, con el consiguiente retardo en la descomposición, la aparición de sulfuro de hidrógeno y metano, así como la producción de malos olores (Bidlingmaier, 1996). Por el contrario, un exceso de ventilación podría provocar el enfriamiento de la masa compostable y una alta desecación, con la consiguiente reducción de la actividad metabólica de los microorganismos (Zhu, 2006). Por tanto, uno de los parámetros más destacados y que va a influir en gran parte de los aspectos relacionados con la operativa del sistema de compostaje es la aireación del material a compostar. La aireación que puede recibir el material puede ser pasiva o forzada:

- Aireación pasiva: ocurre de manera natural, a través del aire que fluye en forma pasiva a través de la pila. La mayoría de los sistemas de compostaje en los que se lleva a cabo la aireación pasiva implican, normalmente, una agitación o volteo periódico de los materiales.
- Aireación forzada: se produce a través del suministro mecánico de aire, haciéndolo pasar a través del material con la ayuda de soplantes o bien mediante aspiración, absorbiendo el aire que pasa a través de los materiales desde el exterior. El aporte de aire puede ser continuo o intermitente.

A su vez, los sistemas de compostaje se pueden dividir en tres grandes grupos, dependiendo del aislamiento del exterior al que se someta al material a compostar, de forma que pueden ser sistemas abiertos, semi-cerrados o cerrados (Cegarra y col., 2006):

- **Sistemas abiertos:** son sistemas que comportan un menor coste y tienen un manejo e instalación más sencilla. Se basa en la realización de pilas, generalmente en forma triangular, que pueden ser sometidas a diferentes sistemas de aireación. El compostaje en pilas simples es un proceso muy versátil y con escasas complicaciones. Se ha usado con éxito para compostar estiércol, restos de poda, fangos y residuos sólidos urbanos. El proceso logra buenos resultados de una amplia variedad de residuos orgánicos y funciona satisfactoriamente mientras se mantienen las condiciones aerobias y el contenido de humedad.
- **Sistemas semi-cerrados:** a medio camino entre los sistemas abiertos y cerrados, se caracterizan por usar técnicas de ambos sistemas, normalmente relacionados con los sistemas de aireación. Para los sistemas semicerrados se construyen túneles, donde se introduce el material estático, pero que cuentan con mecanismos de volteo, mezcla, aireación forzada, etc., aumentando la velocidad del proceso y la posibilidad de trabajar en continuo.
- **Sistemas cerrados:** Estos sistemas permiten un mejor control de los distintos parámetros del proceso en la mayor parte de los casos, así como un menor tiempo de residencia y la posibilidad de realizar un proceso continuo. Se caracterizan por llevar a cabo el compostaje en reactores cerrados, siendo el principal inconveniente el elevado coste de inversión de las instalaciones. Se clasifican como reactores de flujo horizontal y de flujo vertical.

3.1.2. Variables influyentes en la calidad del compost

Como se ha mencionado anteriormente, el proceso de compostaje consiste en la degradación de la materia orgánica mediante su oxidación y la acción de diversos tipos de microorganismos presentes en los propios residuos. Además de la presencia de microorganismos y de la aireación a la que se somete al material a compostar, varios son los parámetros que influyen en el proceso. La influencia de estos repercutirá en mayor o menor grado dependiendo del tipo de materia prima o sustrato a tratar.

Diversos autores han concluido que los parámetros más importantes son: la temperatura, la humedad, la porosidad, el pH, la aireación y la cantidad de nutrientes (relación C/N) (Delgado-Rodríguez y col., 2010; Madejón y col., 2002; Petric y col., 2012; Yañez y col., 2010). En la Tabla 3.1.2.1 se muestra un resumen de la forma en que dichas variables pueden influir en la calidad del compost.

Tabla 3.1.2.1. Influencia de las variables de la calidad del compost.

PARÁMETRO	MODO DE INFLUENCIA
HUMEDAD	Un elevado grado de humedad desplazará al aire contenido en los espacios intersticiales dando lugar a reacciones de anaerobiosis, lo que además de reducir la velocidad del proceso, suele generar malos olores y producción de lixiviados. Los niveles óptimos de humedad están comprendidos entre 40 y 60%.
TEMPERATURA	Parámetro que varía ampliamente a lo largo del compostaje y resulta de gran importancia para el control de las poblaciones microbianas predominantes en las distintas fases del proceso. Es importante que en la fase termófila se alcancen temperaturas suficientemente altas (60 – 70 °C), capaces de reducir la población de microorganismos patógenos (higienización).
pH	Afecta a las reacciones enzimáticas, de ahí que sea un indicador importante de la evolución del proceso. Las reacciones que más influyen en el pH son las de liberación de CO ₂ , de ácidos orgánicos y de iones alcalinos. El compostaje se caracteriza por tener una etapa inicial a pH ácido y a medida que se produce la degradación de compuestos se basicifica el medio.
OXÍGENO	Dado que el compostaje es un proceso de oxidación, resulta imprescindible la presencia de un nivel adecuado de aire y por tanto de oxígeno.
RELACIÓN C/N	La relación inicial C/N es uno de los factores más importantes que influyen en la calidad del compostaje. Relaciones C/N altas hacen que el proceso sea lento. Relaciones C/N bajas ocasionan pérdida de nitrógeno. Se estima una relación óptima C/N entre 25 y 30.

4. Problemas ambientales asociados al proceso de compostaje

El compostaje está considerado como un proceso medioambientalmente sostenible y la opción de tratamiento de residuos orgánicos más respetuosa con el medio ambiente comparada con otras opciones como el vertido directo, la estabilización para vertido o la incineración (Hong y col., 2006). Además, diversas publicaciones han resaltado los principales beneficios ambientales del uso del compost para mejorar la calidad del suelo, como son (Favoio y Hogg, 2008; Martínez-Blanco y col., 2009):

- Incorporación de materia orgánica, nutrientes y electrolitos en el suelo.
- Reducción de la necesidad de fertilizantes, pesticidas y uso de turba.
- Mejoras en la estructura del suelo, densidad y porosidad, lo que aumenta la capacidad de retención de agua y reduce la erosión y la lixiviación de nutrientes.
- Mejora la capacidad de almacenamiento de carbono en el suelo, lo que reduce el calentamiento global.

Pero como cualquier proceso industrial, el compostaje conlleva una serie de impactos ambientales, como los derivados de las emisiones gaseosas y del consumo de recursos. Son las emisiones gaseosas producidas durante el proceso de degradación las que generan los mayores impactos y las responsables del rechazo social que, en ocasiones, generan las instalaciones destinadas al proceso de compostaje. Este rechazo está provocado, sobre todo, por la generación de malos olores que provocan las emisiones gaseosas liberadas durante las primeras etapas del tratamiento biológico.

Los olores producidos durante el compostaje están provocados principalmente por las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV), compuestos de azufre volátiles (CSV), compuestos nitrogenados (amoníaco y derivados) y otros compuestos volátiles (He y col., 2018; Schiavon y col., 2017). Las emisiones de COV, además de ser responsables de la generación de malos olores, son causantes de contaminación atmosférica producida por la oxidación fotoquímica. Los COV debidos a su volatilidad y a su capacidad para reaccionar con NO_x en la atmósfera generan efectos negativos en el medio ambiente, así como graves impactos en la salud y el bienestar humanos (Derwent y col., 1996; Altendsted y Pleijel, 1998). Así, la emisión de COV está regulada por la Directiva 1999/13 / CE del Consejo de la UE.

Se deben considerar también las emisiones de gases de efecto invernadero, principalmente metano y óxido nitroso, que se generan durante el proceso de degradación del material a compostar y que pueden contribuir al calentamiento global.

4.1. Emisión de gases de efecto invernadero (GEI)

Durante el proceso de compostaje se emite metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O) y dióxido de carbono (CO_2), compuestos considerados como gases de efecto invernadero (GEI). El CO_2 es el principal gas generado durante la degradación de materia orgánica, pero su potencial de calentamiento global no se considera para la evaluación del impacto de las prácticas de tratamiento de residuos, ya que estas emisiones de CO_2 son de origen biogénico (IPCC, 2006). Por lo que el estudio del impacto debido a las emisiones de gases de efecto invernadero se han centrado principalmente en el metano y óxido nitroso, ya que ambos compuestos tienen un gran potencial de calentamiento global, de aproximadamente 25 veces mayor para el metano y de 298 veces mayor para el óxido nitroso en comparación con el de CO_2 en un peso base (IPCC, 2006). La cantidad de compuesto emitido dependerá de varios factores durante las diferentes etapas de tratamiento, de modo que sus emisiones pueden contribuir fuertemente a la huella de carbono del proceso de compostaje.

El metano se produce principalmente en entornos estrictamente anaerobios, a través de la descomposición microbiana de compuestos orgánicos fácilmente degradables, como lípidos, carbohidratos, ácidos orgánicos y proteínas presentes en los desechos orgánicos (Husted, 1994; Khan y col., 1997), mientras que el N_2O se emite durante la eliminación biológica de nitrógeno mediante nitrificación y posterior desnitrificación (Sánchez Monedero y col., 2001). Tanto las emisiones de CH_4 como de N_2O procedentes de las pilas de compostaje dependen en gran medida de las características del material compostable y del material estructurante, que determinarán la tasa de degradación y, por lo tanto, la disponibilidad de C y N durante el proceso (Lou y Nair, 2009).

La mayor tasa de emisión de GEI se da durante las primeras 10 semanas de compostaje, caracterizadas por altas temperaturas y por consiguiente mayor actividad microbiana (Sánchez-Monedero y col., 2010). No obstante, se ha demostrado que el compostaje emite menos gases de efecto invernadero que el almacenamiento convencional de los residuos (Pardo y col., 2015).

4.2. Emisión de olores

El olor es definido como la propiedad de una sustancia química o mezcla de sustancias que, en función de su concentración, reacciona sobre el sentido del olfato y, por lo tanto, es capaz de causar una sensación olfativa (Bidlingmaier y Müsken, 2007).

Los malos olores son causados por actividades tales como:

- Actividades ganaderas y tratamiento de sus productos y residuos.
- Plantas depuradoras de aguas residuales.
- Plantas de gestión de residuos urbanos.
- Industria alimentaria.
- Producción de celulosas.
- Industrias de productos químicos, tratamiento y secado de vegetales, etc.

La generación de malos olores está considerada como un tipo de contaminación ambiental grave, ya que los compuestos químicos asociados a los mismos pueden ser tóxicos, provocar malestar social, afectación a la salud humana, etc. Para que se produzca contaminación ambiental por olores han de darse tres factores: emisión de compuestos olorosos, dispersión de los mismos y que exista una población receptora a la cual pueda causar molestias (Fig. 4.2.1.).

La consideración de la emisión de olores como contaminante ambiental ha conllevado a la toma de medidas para prevenir o corregir la contaminación odorífera a través de su regulación mediante normativa, muy escasa en la mayor parte de los contextos, y a desarrollar tecnologías específicas para la eliminación de este tipo de compuestos.

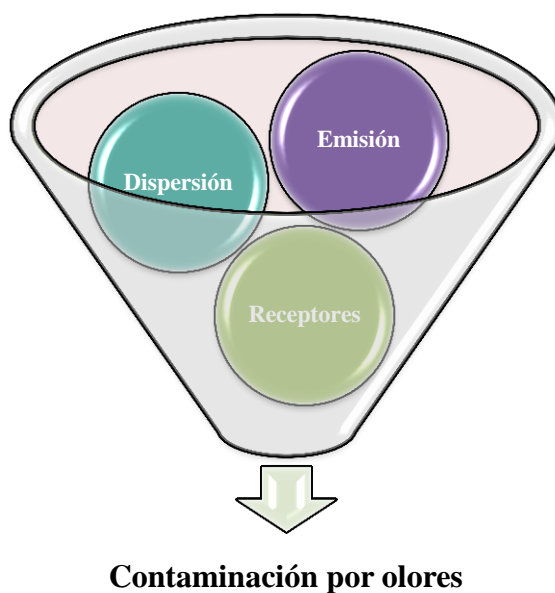


Figura 4.2.1. Factores influyentes en la contaminación ambiental por olores.

4.2.1. Conceptos asociados al olor

La manera en que es evaluada la respuesta humana a un determinado olor depende de la respuesta sensorial olfativa que se da como consecuencia de la recepción de un estímulo, de manera que, la percepción del olor dependerá de la respuesta de cada individuo y esa falta de objetividad se traduce en dificultad para su determinación y control. El estudio de esta problemática ha llevado a analizar qué parámetros son los que pueden determinar el grado de molestia que puede ser causado por la emisión de olores, entre los que destacan los siguientes:

- **Concentración de olor:** se define en la Norma EN 13725 (2004) como “*el número de unidades de olor europeas por metro cúbico a presión atmosférica y 25°C (ou_E/m³)*”. La concentración de olor es una unidad que se calcula a partir del número de veces que hay que diluir un gas para que pueda ser detectado por un grupo de personas seleccionadas o panel. Lo que se calcula es la media geométrica de los umbrales de olor individuales de cada panelista.
- **Umbral de olor:** El umbral de olor de cualquier odorante es la concentración de éste a partir de la cual una persona es capaz de olerlo.
- **Intensidad de olor:** es la fuerza con la que se percibe la sensación de olor. La relación entre la intensidad de olor (I) y la concentración (C), viene dada por la ley de Stevens:

$$I \text{ percibida} = k \cdot C^n$$

donde k es una constante que depende del tipo de compuesto oloroso. Para olores, n varía entre aproximadamente 0,2 y 0,8, dependiendo de la sustancia olorosa.

- **Carácter o calidad de olor:** El carácter de un olor o calidad del mismo es aquella propiedad que identifica un olor y lo diferencia de otros con la misma intensidad. La calidad de un olor es caracterizada mediante un método conocido como escalado multidimensional o perfilado. En este método, el olor se define por el grado de similitud a un conjunto de olores de referencia o el grado por el que se corresponde con una escala de varios términos descriptivos. El resultado de estos tests da lo que se llama el perfil del olor. St. Croix Sensory (1999) divide los caracteres de un olor en ocho categorías: floral, afrutado, vegetal, medicinal, químico, olor a pescado, olor ofensivo y olor a tierra húmeda.
- **Tono hedónico:** es la propiedad de un olor relativa a su agrado o desagrado, es decir, es un juicio de categoría del placer o no-placer relativo del olor.

4.2.2. Clasificación de los focos de emisión. Concepto de inmisión

Las emisiones derivadas los procesos industriales y las procedentes de diferentes focos de emisión como el tráfico, inciden en los núcleos de población, empeorando la calidad de vida y generando problemas de salud ambiental.

Los **principales tipos de emisión** que pueden producirse en una instalación generadora de olores pueden clasificarse en dos grupos (ISTAS, 2010):

1. *Emisiones puntuales:* Son aquéllas que tienen una salida a la atmósfera localizada. Es decir, suelen proceder de un punto concreto por donde pasan a la atmósfera, como puede ser una chimenea. Al estar localizadas, estas emisiones son fácilmente medibles y controlables. Se trata entonces de focos fijos cuando se hace referencia a aquellos puntos por donde salen las emisiones, generalmente de una industria, a la atmósfera.

2. *Emisiones difusas:* Son emisiones no localizadas (no salen por un foco puntual) y por ello son difíciles de controlar, como por ejemplo los vapores o emanaciones de gases ocasionados por fugas, derrames, manipulación de sustancias, etc., que antes de salir a la atmósfera se propagan por el interior de las instalaciones. Dentro de este tipo de emisiones se encuentran las *emisiones fugitivas*, más relacionadas con los escapes esquivos y de difícil identificación, que liberan cantidades indefinidas de sustancias

olorosas por la pérdida gradual de estanqueidad en los equipos o conductos de la instalación.

Por último, la **inmisión** se relaciona con la concentración de sustancias olorosas en el ambiente externo, causando impacto sensorial y generando olores que realmente se perciben por la población expuesta y que está íntimamente relacionada con la calidad del aire.

4.2.3. Percepción olfativa asociada al tratamiento de residuos urbanos

El tratamiento de la fracción orgánica de los residuos urbanos tiene numerosas ventajas vinculadas a la calidad de vida de la población, pero ciertos elementos asociados a los procesos de tratamiento pueden generar controversia si no son controlados. En este sentido la emisión de olores es el problema más difícil de controlar (Haug 1993).

Son los COV emitidos durante la degradación aeróbica del compostaje los principales responsables de la emisión de olores en las plantas de tratamiento, sobre todo durante las primeras etapas del proceso, pero son producidas desde el momento en el que se reciben los residuos. La identificación de los COV que son emitidos se hace indispensable para tener un conocimiento amplio del proceso y aportar soluciones que controlen la emisión de estos compuestos.

En la tabla 4.2.4.1. se muestra una relación de los principales COV que son emitidos durante el compostaje (Kissel y col., 1992; Gallego y col., 2012).

Tabla 4.2.4.1. Principales COV emitidos durante el proceso de compostaje (Kissel y col., 1992; Gallego y col., 2012).

FAMILIA DE COMPUESTOS	COV
Ácidos orgánicos volátiles	Ácido acético Ácido butírico Ácido propiónico
Alcoholes	Etanol Isopropanol 2-Butanol 1-Metoxi-2-Propanol
Aldehídos	Acetaldehído
Cetonas	Metiletilcetona
Ésteres	Acetato de etilo Propionato de etilo
Hidrocarburos alifáticos	n-Decano
Hidrocarburos aromáticos	Tolueno
Terpenos	α -Pino β -Pino D-Limoneno β -Mirceno

Existen otros focos de emisión de olores en las plantas de tratamiento de residuos, como las producidas en condiciones anaeróbicas durante la estabilización de material residual que finalmente va a vertedero o cuando no se lleva a cabo un correcto control de aireación del material compostable. En este caso se producen compuestos de azufre de olor intenso, también denominados CSV, entre los que destacan el sulfuro de hidrógeno (H_2S), metanotiol (CH_4S), mercaptanos (metil-SH, etil-SH, entre otros) y sulfuros orgánicos tales como el sulfuro de dimetilo (DMS) y disulfuro de dimetilo (DMDS) (Lebrero y col., 2013).

Por otro lado, se pueden dar emisiones de compuestos nitrogenados derivados de un incorrecto balance de nutrientes durante el proceso de compostaje, en los que la relación

C/N es menor a 20/1. Los compuestos nitrogenados olorosos que se van a emitir son el amoníaco (NH₃), así como distintas aminas e índoles (Zhou y col., 2018).

4.2.4. Normativa sobre emisión de olores

La regulación de las emisiones que generan olores es relativamente reciente y en general algo difusa, ya que no se imponen restricciones claras. En Europa la primera referencia normativa relativa al control de la contaminación atmosférica es la Directiva 96/62/CE, del Consejo del 27 de septiembre de 1996, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente, o directiva Marco, cuyo objetivo general se recoge en los siguientes puntos:

- Definir y establecer objetivos de calidad del aire ambiente en la Comunidad Europea para evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos para la salud humana y para el medio ambiente en su conjunto.
- Evaluar, basándose en métodos y criterios comunes, la calidad del aire ambiente en los Estados miembros.
- Disponer de información adecuada sobre la calidad del aire ambiente y procurar que el público tenga conocimiento de la misma, entre otras cosas mediante umbrales de alerta.
- Mantener una buena calidad del aire ambiente y mejorarla en los demás casos.

Esta directiva se traspone al ordenamiento jurídico español a través del Real Decreto 1073/2002, de 18 de octubre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono. Más concretamente traspone dos de sus directivas de desarrollo: la Directiva 1999/30/CE y 2000/69/CE.

Cabe mencionar la Directiva 96/61/CE del Consejo, de 24 de septiembre de 1996, relativa a la Prevención y al Control Integrado de la Contaminación (IPPC), que obliga a la cuantificación de las emisiones previstas y a la implantación de tecnologías de tratamiento para la minimización de las mismas. Esta directiva se traspone al ordenamiento jurídico español mediante la Ley 16/2002, de Prevención y Control Integrados de la Contaminación.

Aunque en España, a nivel nacional, la normativa específica de olores es prácticamente inexistente, algunas comunidades autónomas y entes locales han tomado medidas que regulan las emisiones de olores. A destacar el caso de Cataluña, donde se ha publicado el borrador de Anteproyecto de Ley contra la contaminación atmosférica, que recoge que el objetivo de la futura Ley será regular las medidas necesarias para prevenir y corregir la contaminación odorífera, que afecta a la población, y establecer su régimen de intervención administrativa.

En Andalucía está vigente el Decreto 239 de 2011, por el que se regula la calidad del medio ambiente atmosférico y que regula la emisión de olores. Este Decreto recoge los requerimientos necesarios en los que el órgano competente podrá requerir a los titulares de las instalaciones un estudio en el que se identifiquen y cuantifiquen las sustancias generadoras de olor y se implanten medidas correctoras.

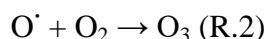
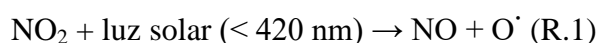
De reciente publicación es el proyecto de Decreto de protección de la atmósfera de Canarias, que incorpora la contaminación por olores. En este proyecto de Decreto se incluye una clasificación de actividades generadoras de olor dividida en tres categorías, de manera que en la categoría 1 se clasifican las actividades con un nivel de molestia alto, en las cuáles no estaría permitido sobrepasar las 3 unidades de olor Europeas por metro cúbico (ou_E/m^3) en inmisión; en la categoría 2 se clasifican las actividades con un nivel de molestia medio, en las cuáles no estaría permitido sobrepasar 6 ou_E/m^3 en inmisión, mientras que en la categoría 3 se clasifican las actividades con un nivel de molestia bajo, en las cuáles no estaría permitido sobrepasar 9 ou_E/m^3 , en inmisión.

Todo el marco normativo anteriormente citado se encuentra en estado de desarrollo o implantación; no obstante, un denominador común en cuanto a la cuantificación de la concentración de emisión de olor se encuentra en la *Norma UNE-EN 13725:2004 de calidad del aire. Determinación de la concentración de olor por olfatometría dinámica*. Esta norma ha sido elaborada con el objetivo de arrojar luz en cuanto a la metodología de cuantificación y determinación de las emisiones olorosas, unificando criterios en el ámbito de la Unión Europea.

4.3. Oxidación fotoquímica

La Directiva 75/2010 sobre las emisiones industriales define en su artículo 3 a los COV como: *“Todo compuesto orgánico, así como la fracción de creosota, que tenga a 293.15 K una presión de vapor de 0,01 kPa o más, o que tenga una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso.”* Directiva que también define a los compuestos orgánicos como: *“Todo compuesto que contenga carbono y uno o más de los siguientes elementos: hidrógeno, halógenos, oxígeno, azufre, fósforo, silicio o nitrógeno, salvo los óxidos de carbono, los carbonatos y bicarbonatos inorgánicos.”*

Estas propiedades hacen que los COV, además de ser responsables de las emisiones que generan malos olores, causen, directa o indirectamente, otros impactos en la atmósfera. Entre los efectos indirectos está la formación de oxidantes fotoquímicos troposféricos. Al mezclarse los COV con otros contaminantes atmosféricos como los óxidos de nitrógeno (NO_x), y reaccionar con la luz solar, pueden formar ozono a nivel del suelo (troposférico) y contribuir a la formación de smog fotoquímico. De hecho, los COV y NO_x se denominan contaminantes precursores del ozono (MITECO, 2020).



El radical hidroxilo es el precursor de otros radicales implicados en la transformación fotoquímica de los COV (Jenkin and Hayman, 1999).



Se debe tener en cuenta que todos los COV no poseen la misma reactividad química; ésta dependerá del tiempo de persistencia en la atmósfera, tasas de oxidación, tamaños y estructuras de los radicales generados por cada compuesto. En este sentido, la Agencia Europea de Medio Ambiente distingue entre COV metánicos y COV no metánicos (COVNM) (Directiva 2001/81/CE). En el grupo de los COV metánicos se clasifican algunos compuestos de carbono que tienen una reactividad fotoquímica que resulta despreciable, tales como metano, etano y algunos compuestos halogenados.

La contribución de los COV a la formación de ozono en el tratamiento de residuos orgánicos dependerá, por tanto, de la reactividad química que posee cada compuesto y del nivel de emisiones que puede alcanzar en dicho proceso. Se han llevado a cabo

diversos estudios para desarrollar un método cuantitativo que clasifique los COV por su nivel de contribución a la formación de ozono (Lam y col., 2015). Derwent y col., (1996) definieron el potencial de creación de ozono fotoquímico (POCP) como método de clasificación, asignando a cada compuesto un valor POCP según las condiciones atmosféricas de Reino Unido. Posteriormente otros autores han llevado a cabo estudios en diferentes regiones, con el objetivo de obtener un modelado de valores de POCP más amplio, como por ejemplo en EE. UU (Derwent y col., 2001), Asia (Delta del río Pearl, China) (Cheng y col., 2010), Hong Kong (Cheng y col., 2013) o Australia (Lam y col., 2015), presentando cada región diferentes emisiones y características de COV y NO_x.

La definición del factor POCP permite tener una comprensión cuantitativa de la aportación de los COV a la creación de ozono fotoquímico, lo que permite desarrollar estrategias de control de emisiones que mitiguen el impacto en la atmósfera derivado del mismo. En este contexto se plantea un estudio en esta Tesis doctoral de la relación del potencial de creación de ozono fotoquímico con la composición de una emisión, estableciendo relación de este impacto con el impacto odorífero.

5. Técnicas de cuantificación de emisiones gaseosas: composición y concentración de olor

Los métodos empleados para la cuantificación de emisiones gaseosas que generan olores, ya sean COV o compuestos inorgánicos, se dividen en métodos sensoriales o físico-químicos. Los métodos físico-químicos son adecuados cuando se desean obtener datos cuantitativos de compuestos conocidos. Entre estas técnicas destacan la cromatografía de gases, la espectrometría de masas o la nariz electrónica. Respecto a los métodos sensoriales destaca la olfatometría dinámica como el estándar para la medición de olores (Lucernoni y col., 2017).

A continuación, se describen las principales técnicas de cuantificación de olores:

5.1. Olfatometría dinámica

La olfatometría dinámica es una técnica consolidada de medición y cuantificación de los olores a través de su estandarización por la norma europea EN 13725 para la determinación de la concentración de olor expresada en términos de unidades de olor Europeas por metro cúbico (ou_E/m^3), en condiciones normales.

Esta técnica está basada en la medida del olor como respuesta sensorial de un panel de “evaluadores” humanos (panelistas), a través de un olfatómetro, que hacen la función de elemento sensor. Los evaluadores o panelistas son calibrados previamente y deben tener una capacidad olfativa que detecte entre 20 a 80 ppb de n-butanol en nitrógeno, utilizado como gas de referencia.



Figura 5.1.1. Olfatómetro y panel de evaluadores.

La técnica de medición se basa en la capacidad del olfatómetro para realizar diluciones progresivas de la muestra olorosa y determinar así el umbral de detección. El número de veces que la corriente olorosa es diluida con aire limpio es denominado factor de dilución. Cuando el panelista detecta de forma acertada dos diluciones consecutivas de la muestra olorosa, a la mayor dilución detectada se le denomina umbral de detección también conocido como ITE (Individual Threshold Estimate). Cuando el 50% de los panelistas percibe el olor de la corriente gaseosa, se dice que se ha alcanzado el umbral de detección para el factor de dilución correspondiente (ED50). El factor de dilución al cual el 50% de los panelistas han detectado el olor, se corresponde con la concentración de olor (ou_E/m^3) de dicha muestra. Esta concentración de olor es calculada como la media geométrica de al menos 8 ITE's de cada uno de los panelistas.

Una vez realizada la toma de muestras, éstas se deben analizar lo antes posible; atendiendo a la normativa el tiempo entre el muestreo y el análisis olfatómetrico no debe exceder las 30 horas. Además, se indica que las fluctuaciones de temperatura durante el proceso de medida deben ser inferiores a $\pm 3^\circ\text{C}$ y la temperatura máxima en la habitación donde se lleva a cabo el análisis olfatómetrico no debe superar los 25°C .

5.2. Nariz electrónica

Las narices electrónicas se basan en un mecanismo de detección química, que a través del procesado de la información química recibida es capaz de identificar olores imitando el sentido del olfato (Sohn y col., 2008). El principal objetivo de la aparición de las narices electrónicas es el de reemplazar a los paneles de expertos a la hora de clasificar o detectar olores y su aplicación se ha extendido a sectores como la agroindustria, el medio ambiente, la seguridad y la medicina (Moreno y col. 2009).

Esta tecnología se basa en un instrumento dotado de sensores químicos, capaces de detectar familias de compuestos, y de un programa quimiométrico capaz de reconocer y comparar olores. La nariz electrónica se compone de:

- Sistema de muestreo: mediante el método de espacio de cabeza se suele llevar a cabo la captación de la muestra. Los compuestos volátiles captados son calentados para aumentar la concentración en el gas, o bien son pre-concentrados sobre soportes absorbentes, por ejemplo: TENAX.
- Sistema de detección: los compuestos volátiles captados en el sistema de muestreo son llevados al sistema de detección que puede ser una matriz de sensores o un espectrómetro de masas; además el sistema de detección puede estar combinado con el análisis de componentes principales (PCA) aplicado a los principales picos cromatográficos.
- Procesamiento de la señal: la señal captada se introducirá en un ordenador que se encargará de procesar la información, proporcionando un gráfico que representa la huella digital de dicho olor.

La nariz electrónica reúne propiedades de la olfatometría y de los instrumentos analíticos, lo que le confiere un gran potencial, con aplicación a muchos sectores. La principal desventaja reside en la sensibilidad de los sensores para detectar bajas concentraciones de compuestos olorosos, la cual debería mejorarse para la monitorización de olores industriales (Deshmukh y col., 2015).

5.3. Cromatografía de Gases – Espectrometría de Masas

La cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) es la técnica de análisis químico más utilizada en la identificación y cuantificación de compuestos de las emisiones gaseosas.

La cromatografía de gases es una técnica que permite la separación de componentes de una mezcla gaseosa compleja. Una vez obtenida la separación, el cromatógrafo solo ofrece información de los tiempos de retención de cada compuesto expresada mediante picos cromatográficos. Para la identificación de compuestos es necesario acoplar la cromatografía de gases a una técnica como la espectrometría de masas, que es capaz de identificar cualquier sustancia pura de manera individual, por lo que previamente han debido ser separadas.

La técnica combinada GC-MS permite la separación e identificación de mezclas gaseosas, sin embargo no determina olores. Por tanto, mediante GC-MS se pueden obtener concentraciones de compuestos que componen una muestra olorosa, pero no siempre los compuestos que se encuentran en mayor concentración coinciden con los que más inciden en la generación de olores, ya que la GC-MS puede cuantificar e identificar compuestos que no aportan olor (Delgado-Rodríguez y col., 2012).

5.4. Detección mediante ionización – Espectrometría de masas

Los métodos de ionización son técnicas analíticas que permiten medir concentraciones de COV en tiempo real. Estos métodos han conseguido gran popularidad gracias a su simplicidad, su gran sensibilidad y el logro de una cuantificación absoluta sin necesidad de calibración, como resultado de que las constantes de velocidad de reacción son bien conocidas para la mayoría de los compuestos (Tejero, 2018).

Las técnicas más utilizadas son la espectrometría de masas de reacción de transferencia de protones (PTR-MS) y la espectrometría de masas de tubo de flujo de iones seleccionado (SIFT-MS).

Estas técnicas se desarrollaron inicialmente para su uso en el análisis del aliento humano y a continuación para el seguimiento fisiológico y el diagnóstico de ciertas enfermedades. Debido al potencial de la técnica, se ha ido aplicando a una amplia variedad de campos, particularmente en las ciencias de la vida, como la agricultura y la cría de animales, la investigación ambiental y la tecnología alimentaria. En su aplicación al seguimiento de eliminación de contaminantes en corrientes gaseosas, resultan técnicas de gran interés, ya que la capacidad de realizar mediciones en continuo y el contar con límites de detección a niveles bajos (ppbv), por ejemplo permiten una medición adecuada a tiempo real del rendimiento de biofiltros (Volckaert y col., 2016).

Así pues, la caracterización de las emisiones gaseosas resulta fundamental para el diseño e implantación de sistemas eficaces de tratamiento de emisiones olorosas.

6. Tecnologías de control de las emisiones derivadas de la gestión de residuos

Existen diversas tecnologías para el control de las emisiones olorosas. Todas tienen en común que se diseñan para solucionar un problema, por lo que a la hora de construir un sistema de control de olores el factor más importante a tener en cuenta es que no implique la generación de impactos añadidos; por ejemplo, la generación de otros olores o la generación de subproductos contaminantes, como puede ser una cantidad descontrolada de lixiviado.

Las tecnologías existentes se clasifican atendiendo a su naturaleza: físicas, químicas y biológicas (Fig. 6.1.):

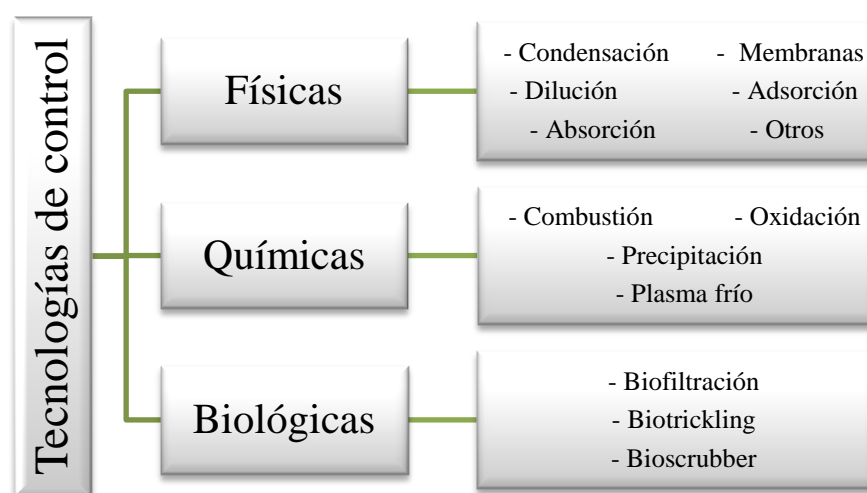


Fig. 6.1. Tecnologías de tratamiento de emisiones de olor (elaboración propia).

Para la elección de una determinada tecnología de tratamiento de las emisiones de olor, se deberán analizar varios factores como los caudales a tratar, la concentración de compuestos, la inversión inicial y los costes de mantenimiento o las características del espacio donde será instalado. En la Fig. 6.1 se muestra de manera gráfica cuáles son las tecnologías más adecuadas en función de la concentración y el caudal de la corriente gaseosa a tratar (Delhomenie y Heitz 2005).

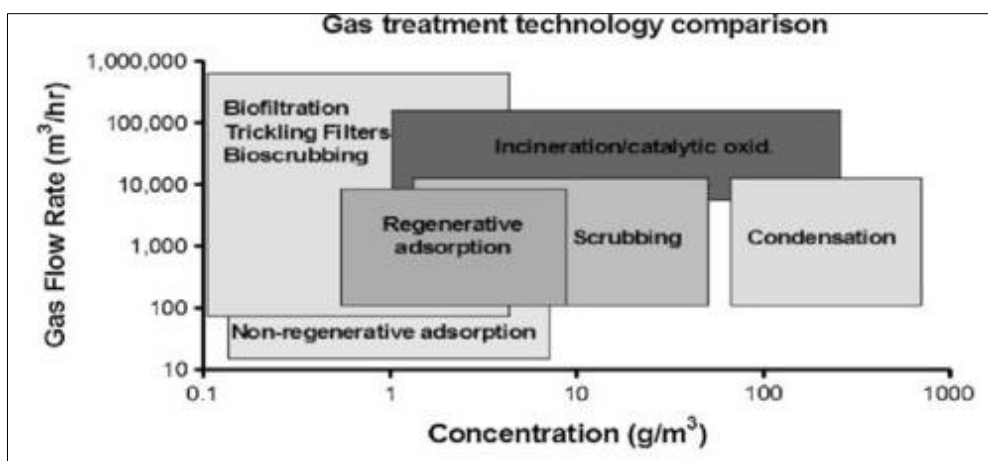


Fig. 6.2. Tecnologías de control de emisiones según concentración y caudal de compuestos (Delhomenie y Heitz 2005).

Actualmente los tratamientos mediante sistemas biológicos, comúnmente la biofiltración, son la tendencia para la degradación de compuestos volátiles, orgánicos e inorgánicos, que están presentes en una corriente gaseosa. Como muestra la Fig. 6.2 los sistemas biológicos presentan buenos resultados cuando se enfrentan a grandes caudales de gas a concentraciones moderadas. La biofiltración es considerada una tecnología limpia, ambientalmente sostenible y presenta una serie de ventajas que la hacen destacar sobre las tecnologías físicas y químicas, como son:

- Simplicidad operacional.
- Capacidad de degradar contaminantes a productos inocuos o menos contaminantes.
- Costes de inversión y operación moderados.
- Altos rendimientos de degradación en el tratamiento de mezclas de compuestos orgánicos e inorgánicos.

Los principales inconvenientes generales que pueden darse en este tipo de tratamientos proceden de la sensibilidad que pueda presentar la microbiota del lecho a cambios de temperatura, humedad o pH, lo que exige un estricto control de estos parámetros, y por otro lado la necesidad de un tiempo de acondicionamiento a la corriente de entrada hasta obtener altas eficacias de eliminación (Van Groenestijn y Liu, 2002).

La cantidad de ventajas que presentan los tratamientos mediante sistemas biológicos y el margen de mejora que presentan, ha conllevado que hayan sido ampliamente

investigados y desarrollados. Como resultado se concluye que estos sistemas son de gran utilidad para la mitigación de compuestos volátiles, orgánicos e inorgánicos, a concentraciones y flujos moderados/altos (López y col., 2011; Pagans y col., 2005).

6.1 Biofiltración

Los primeros usos de la biofiltración como tecnología de tratamiento de corrientes de gases contaminantes datan de los años 50 del pasado siglo, pero no es hasta 1980 cuando se produce la primera aplicación industrial de este tipo de tratamiento. Desde ese momento se fueron instalando progresivamente, siendo pioneros países como Alemania, Holanda y Estados Unidos (van Groenestijn, 2005).

El proceso general de la biofiltración se basa en la degradación de los contaminantes gaseosos como resultado de la actividad biológica de los microorganismos que habitan en el relleno poroso del biofiltro. Los contaminantes de la fase gaseosa son adsorbidos o absorbidos por la biopelícula que se genera en la superficie del relleno y son degradados. La corriente de aire tratado sale del biofiltro junto con la formación de CO₂, H₂O y productos de biodegradación.

Existen tres tipos de tratamientos biológicos de biofiltración, que se clasifican en función de la forma de operar (Kennes y col., 2013):

- Biolavadores (bioscrubber): sistemas recomendables cuando la corriente gaseosa a tratar está compuesta por contaminantes muy solubles en agua. Esto es debido a que la corriente gaseosa se absorbe en agua a través de una columna de aspersión y la corriente líquida generada es tratada en un reactor de lodos activos.
- Biofiltros de escurrimiento (biotrickling filter): el filtro creado se basa en un lecho biológico empaquetado en un soporte sintético sobre el que se forma una biopelícula (favorecida por la humectación), la cual es la responsable de la degradación de los compuestos contaminantes.
- Biofiltros convencionales: consisten en la generación de un filtro biológico relleno de un lecho orgánico (astillas de madera, compost, turba, etc.) que es colonizado naturalmente por microorganismos capaces de degradar contaminantes del aire. El gas contaminado se humidifica antes de ingresar al

biofiltro. Resulta muy adecuado para corrientes contaminantes formadas por compuestos poco solubles.

6.1.1. Biofiltros

El biofiltro convencional, o simplemente biofiltro, es la tecnología más extendida para el control de corrientes gaseosas contaminadas generadas en el tratamiento de los residuos orgánicos.

Los biofiltros son reactores biológicos de lecho fijo, debido a que el material filtrante se encuentra retenido en un recinto por el que se hace pasar a la corriente gaseosa. En el relleno biológico, que sirve de soporte para los microorganismos, se degradan los compuestos contaminantes a productos comunes como el agua, dióxido de carbono, sales inorgánicas, algunos compuestos orgánicos volátiles y biomasa microbiana. Este proceso se desarrolla en tres etapas: 1) transferencia del contaminante de fase gas a fase líquida, 2) absorción de los compuestos contaminantes por el lecho de biomasa y 3) metabolización de los compuestos contaminantes (Cox y Deshusses, 1998).

Se muestra un esquema general de un biofiltro en la Fig. 6.1.1.

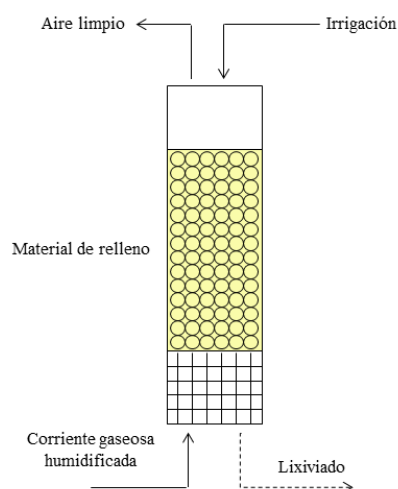


Fig. 6.1.1. Esquema general de un biofiltro (elaboración propia).

Diversos factores afectan al funcionamiento de los biofiltros; estos deben ser estudiados de manera previa a su puesta en marcha y deben ser controlados durante el proceso de degradación de los contaminantes. Estos factores son:

- Material filtrante: la selección del medio biológico filtrante con el que se va a rellenar el biofiltro será uno de los factores claves en la eficacia del mismo. En

términos generales este material, o mezcla de materiales, deberá tener una alta área específica, suficiente cantidad de espacio de aire libre y suponer un medio favorable para el desarrollo de los microorganismos. Las características que debe reunir el material filtrante son conocidas desde hace más de dos décadas, (Devinny, 1999), en la actualidad siguen siendo vigentes según otros autores (Barzgar y col.; 2017, Liu, 2017):

- Porosidad de entre 40% y 80%.
- Alta capacidad de retención de agua.
- Valores de pH cercanos a la neutralidad (6-8).
- Buena resistencia a la compactación.
- Presencia de nutrientes inorgánicos como N, P, K y S y alta concentración de microorganismos.
- Alto contenido de materia orgánica, entre 35% y 55%.
- Valores de concentración de olor en el rango 20-100 ou_E/m³.

Los materiales más utilizados para el relleno de los biofiltros son el compost, la turba, restos de poda triturados, virutas de madera o corteza. Estos medios orgánicos pueden tener un gran potencial de compactación, lo que se traduce en una pérdida de la porosidad y de la superficie específica; para evitar que esto ocurra se pueden incorporar materiales sintéticos en el lecho (Kennes y col., 2009).

Materiales como el compost o los restos de poda son materiales de relleno que proceden de residuos que han sido valorizados y que además son ricos en microorganismos. Esto supone un valor añadido respecto a otros materiales orgánicos y sobre todo respecto a materiales sintéticos.

- **Parámetros operacionales:** son diversos los parámetros físico-químicos y biológicos que han de tenerse en cuenta en el diseño de un biofiltro y durante el control de su rendimiento. Estos son (Datta y Grant-Allen, 2005):
 - **pH:** debe ser cercano a la neutralidad, lo que permite tener un medio propenso para la vida microbiana. La descomposición de ciertos compuestos

como el H_2S puede acidificar o basificar el medio de manera significativa. Se puede controlar o seguir con la disolución para la humidificación

- **Temperatura:** los microorganismos que llevan a cabo la degradación de los compuestos contaminantes necesitan temperaturas comprendidas entre 20-40°C para un correcto desarrollo de la población y para que su actividad resulte óptima. Temperaturas más bajas repercutirán en una menor actividad de los microorganismos, mientras que temperaturas más altas pueden afectar a la supervivencia de gran parte de la población.
- **Humedad:** el contenido en humedad óptimo para la degradación de contaminantes en el lecho filtrante se encuentra en el rango de 40%-60%. El control de la humedad en los valores óptimos resulta uno de los principales problemas en el control del rendimiento de un biofiltro. El exceso de humedad dará lugar a la aparición de zonas anaeróbicas que provocará problemas operacionales como caídas de presión. El déficit de humedad ocasionará la disminución de la biopelícula de microorganismos y por tanto del rendimiento del biofiltro.
- **Pérdidas presión:** se dan como consecuencia de la suma de varios parámetros que influyen en el correcto funcionamiento del biofiltro, como una baja porosidad del material de relleno, degeneración de la biopelícula o saturación por humedad. Es importante tener en cuenta las pérdidas presión a la hora de diseñar el biofiltro, ya que la altura que ha de tener el material de relleno también va a resultar determinante a la hora de controlar este parámetro. Alturas de lecho filtrante óptimas estarían en el rango de 0,5 a 2,0 m.
- **Tiempo de residencia en lecho vacío (EBRT):** se define como el tiempo que tarda el flujo de la corriente gaseosa en recorrer del volumen del lecho si éste estuviera desocupado. Diversos estudios de investigación sugieren que una EBRT más larga da lugar a mejores eficiencias de eliminación de COV (Detchanamurthy y Gostomski, 2012). El valor de EBRT también depende de otros parámetros operativos, como la concentración de contaminantes, su

nivel de biodegradabilidad y los volúmenes de lecho disponibles (Delhomenie y Heitz 2005).

- **Microorganismos:** son los encargados de la degradación de los contaminantes, por lo que todos los esfuerzos realizados en el diseño y mantenimiento de un biofiltro irán encaminados a obtener y mantener una población microbiana lo suficientemente activa. Los lechos orgánicos usados como material filtrante (compost, poda, turba, etc.) son la principal fuente de población microbiana, generalmente los microorganismos presentes en estos serán hongos, bacterias y actinomicetos (Ottengraf, 1987). A pesar de que estos lechos supongan una fuente de microorganismos, para la puesta en marcha del biofiltro se ha de estudiar la posibilidad de inocular el material de relleno, lo que puede favorecer la aceleración de los tiempos de aclimatación. El periodo de aclimatación es un parámetro muy importante a tener en cuenta al inicio del funcionamiento del biofiltro; durante este periodo los microorganismos presentes en el lecho desarrollan tolerancia a los compuestos tóxicos que deben degradar y los convierten en su fuente de carbono. El tiempo de aclimatación requerido por la población microbiana puede ser de unos días a algunas semanas, dependiendo de la biodegradabilidad de los compuestos (Li y Liu, 2006). Resulta de gran importancia conocer las comunidades microbianas que están involucradas en la biofiltración, lo que permite saber cuáles son las más eficaces para degradar los compuestos que componen la corriente contaminante. Las nuevas tecnologías de identificación como la electroforesis en gel de gradiente desnaturizante (DGGE) o la electroforesis en gel de gradiente de temperatura (TGGE), permiten una mejor comprensión de la dinámica de la población microbiana en sistemas de biofiltración abiertos y cerrados (Xie y col., 2009).

7. Bibliografía

Altenstedt, J., Pleijel, K. 1998. POCP for individual VOC under European conditions. IVL Rapport B-1305. IVL, Publikationsservice, Box 21060, S-100 31 Stockholm.

Banco Mundial 2018, What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050.

Barzgar, S., Hettiaratchi, J.P., Pearse, L., Kumar, S. 2017. Inhibitory effects of acidic pH and confounding effects of moisture content on methane biofiltration, *Bioresource Technology*, 245, Part A, pp. 633-640,

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

Bidlingmaier, W., Müsken, J. 2007. Odor emissions from composting plants. in: *Compost Science and Technology*, (Ed.) Elsevier, Vol.8. USA, pp. 380.

Cegarra, J., Albuquerque, J.A., González, J., Tortosa, G., Chaw, D. 2006. Effects of the forced ventilation on composting of a solid olive-mill by-product (“alperujo”) managed by mechanical turning, *Waste Management*, 26, pp. 1377-1383.

Chen, C.C. 2010. A performance evaluation of MSW management practice in Taiwan. *Resources, Conservation and Recycling*, 54(12), pp. 1353-1361.

Cheng, H.R., Guo, H., Saunders, S.M., Lam, S.H.M., Jiang, F., Wang, X.M., Simpson, I.J., Blake, D.R., Louie, P.K.K., Wang T.J. 2010. Assessing photochemical ozone formation in the Pearl River Delta with a photochemical trajectory model, *Atmospheric Environment*, 44, pp. 4199-4208.

Cheng, H.R., Guo, H., Saunders, S.M., Louie, P.K.K., Jiang, F. 2013. Photochemical trajectory modeling of ozone concentrations in Hong Kong, *Environmental Pollution*, 180, pp. 101-110.

Cheng, Y., He, H.J., Yang, C.P., Zeng, G.M., Li, X., Chen, H., Yu, G.L. 2016. Challenges and solutions for biofiltration of hydrophobic volatile organic compounds. *Biotechnology Advances*, 34, pp. 1091-1102.

Comisión Europea, Bruselas, 11.3.2020 COM (2020) 98 final: Nuevo Plan de acción para la economía circular por una Europa más limpia y más competitiva.

Cox, H., Deshusses, M.A. 1998. Biological waste air treatment in biotrickling filters. *Current Opinion in Biotechnology*, 9(3), pp. 256-262.

Datta, I., Grant-Allen, D. 2005. Biofilter Technology. in: *Biotechnology for Odor and Air Pollution Control*, (Eds.) Z. Shareefdeen, A. Singh, Springer-Verlag Berlin Heidelberg Germany.

Detchanamurthy, S., Gostomski, P.A. 2012. Biofiltration for treating VOCs: An overview. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 11(3), pp. 231-241.

Delgado-Rodríguez, M., Ruiz-Montoya, M., Giraldez, I., Cabeza, I.O., López, R., Díaz, M.J. 2010. Effect of control parameters on emitted volatile compounds in municipal solid waste and pine trimmings composting. *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering*, 45(7), pp. 855-862.

Delgado-Rodríguez M., Ruiz-Montoya M., Giraldez I., López R., Madejón E., Díaz M.J., 2012. Use of electronic nose and GC-MS in detection and monitoring some VOC. *Atmospheric Environment*, 51, pp. 278-285.

Delhomenie, MC., Heitz, M. 2005. Biofiltration of air: a review. *Critical Reviews in Biotechnology*, 25: pp. 53–72.

Derwent, R.G., Jenkin, M.E., Saunders, S.M. 1996. Photochemical ozone creation potentials for a large number of reactive hydrocarbons under European conditions, *Atmospheric Environment*, 30, No. 2, pp. 181-199.

Derwent, R.G., Jenkin, M.E., Saunders, S.M., Pilling M.J., 2001 Characterization of the reactivities of volatile organic compounds using a MCM, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 5,1 pp. 699-707.

Deshmukh, S., Bandyopadhyay, R., Bhattacharyya, N., Pandey, R.A., Jana, A., 2015. Application of electronic nose for industrial odors and gaseous emissions measurement and monitoring – An overview. *Talanta* 144, pp. 329–340.

Devinny J., Deshusses M., Webster T., 1999. "Biofiltration for air pollution control". Editado por CRC Press.

Directiva 96/61/CE del Consejo de 24 de septiembre de 1996 relativa a la prevención y al control integrado de la contaminación.

Directiva 96/62/CE del Consejo de 27 de septiembre de 1996 sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente (Directiva Marco de Calidad del Aire).

Directiva 1999/13/CE del Consejo de 11 de marzo de 1999 relativa a la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas actividades e instalaciones.

Directiva 2001/81/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre, sobre techos nacionales de emisión de determinados contaminantes atmosféricos.

Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 19 de noviembre de 2008 sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas.

Directiva 2009/125/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de octubre de 2009, por la que se insta un marco para el establecimiento de requisitos de diseño ecológico aplicables a los productos relacionados con la energía (DO L 285 de 31.10.2009, p. 10).

Directiva 2010/75/UE del Parlamento Europeo y del Consejo de 24 de noviembre de 2010 sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación) (versión refundida).

Elías, X., Campos, E., Flotats, X. 2012. Procesos biológicos: la digestión anaeróbica y el compostaje. Tratamientos y valorización energética de residuos. Ed.: Díaz de Santos, Madrid.

Ellen MacArthur Foundation, Hacia una economía circular: motivos económicos para una transición acelerada (2015). Disponible en: https://www.ellenmacarthurfoundation.org/assets/downloads/publications/Executive_summary_SP.pdf (Fecha de consulta: 28/03/2020)

Eurostat, 2017. European Commission – Statistics explained. Publications Office of the European Union. Disponible en: <https://ec.europa.eu/eurostat/statistics>

explained/index.php?title=Waste_statistics/es#Generaci.C3.B3n_total_de_residuos
(Fecha de consulta: 27/03/2020).

Favoino E. y Hogg D., 2008. The potential role of compost in reducing greenhouse gases *Waste Management & Research*, 26, pp. 61-69.

Flotats, X. y Sarquella, L. 2008. Producció de biogás per codigestió anaerobia. Institut català d'Energia. Generalitat de Catalunya.

Gallego, E., Roca, F.J., Sánchez, G., Esplugas, P., 2012. Determinación de COV en el ambiente interior de una planta TMB y su contribución a las unidades de olor y la calidad del aire. *Residuos* 129, pp. 14-19.

Van Groenestijn, J.W. Biotechniques for air pollution control: past, present and future trends. Proceedings of the international congress Biotechniques for Air Pollution Control: A Coruña, Spain, October 5-7, 2005. Disponible en: <https://ruc.udc.es/dspace/bitstream/handle/2183/11425/CC79%20art%201.pdf?sequence=1&isAllowed=y> (Fecha de consulta: 30/04/2020).

He, P., Wei, S., Shao, L., Lü, F., 2018. Emission potential of volatile sulfur compounds (VSCs) and ammonia from sludge compost with different bio-stability under various oxygen levels. *Waste Management*, 73, pp. 113–122.

Haug, R.T., 1993. *The Practical Handbook of Compost Engineering*. Boca Raton: Lewis Publishers.

Hong, R.J., Wang, G.F., Guo, R.Z., Cheng, X., Liu, Q., Zhang, P.J., Qian, G.R. 2006. Life Cycle Assessment of BMT based integrated municipal solid waste management: Case study in Pudong, China. *Resources, Conservation and Recycling*, 49 (2): pp. 129-146.

Hoornweg, D., Bhada-Tata, P., 2012. *What a Waste. A Global Review of Solid Waste Management*, vol. 15 *Urban Dev. Local Gov. Unit World Bank*.

Hussain, C.M., Keçili, R. 2020. Chapter 1 - Environmental pollution and environmental analysis. *Modern Environmental Analysis Techniques for Pollutants*. pp. 1-36.

Husted, S., 1994. Seasonal variation in methane emission from stored slurry and solid manures. *Journal of Environmental Quality*, 23, pp. 585– 592.

INE, 2017. Instituto Nacional de Estadística. España en cifras. Disponible en: https://www.ine.es/dyngs/INEbase/es/operacion.htm?c=Estadistica_C&cid=1254736176844&menu=ultiDatos&idp=1254735976612 (Fecha de consulta: 29/03/2020).

IPCC, 2006. IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Intergovernmental Panel on Climate Change. Disponible en: <http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/index.html> (Fecha de consulta: 10/04/2020).

ISTAS, 2010. Instituto Sindical de Trabajo, Ambiente y Salud. Emisiones. Disponible en: <https://risctox.istas.net/index.asp?idpagina=620> (Fecha de consulta: 04/04/2020).

Jenkin, M.E., Hayman, G.D., 1999. Photochemical ozone creation potentials for oxygenated volatile organic compounds: sensitivity to variations in kinetic and mechanistic parameters. *Atmospheric Environment*, 33, pp. 1275–1293.

Kennes, C., Montes, M., Estefanía López, M., Veiga, M.C. 2009. Waste gas treatment in bioreactors: Environmental engineering aspects. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 36(12), pp. 1887-1894.

Kennes, C., Abubackar, H.N., Veiga, M.C. 2013. Bioprocesos para la eliminación de contaminantes volátiles: estado actual de conocimientos y futuras tendencias.

Disponible en:

https://olores.org/index.php?option=com_content&view=article&id=254:bioprocesos-para-la-eliminacion-de-contaminantes-volatiles-estado-actual-de-conocimientos-y-futuras-tendencias&catid=90&Itemid=608&lang=es (Fecha de consulta: 10/05/2020).

Khan, R., Müller, C., Sommer, S., 1997. Micrometeorological mass balance technique for measuring CH₄ emission from stored cattle slurry. *Biology and Fertility of Soils*, 24, pp. 442– 444.

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

Lam, S.H.M., Saunders, S.M., Cheng, H.R., Guo, H. 2015. Examination of regional ozone formation: POCPs for Western Australia and comparisons to other continents. *Environmental Modelling and Software*, 74, pp. 194–200.

Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. BOE núm. 181, de 29/07/2011 (BOE-A-2011-13046).

Lebrero, R., Rangel, M.G.L., Muñoz, R. 2013. Characterization and biofiltration of a real odorous emission from wastewater treatment plant sludge. *Journal of Environmental Management*, 116, pp. 50–57.

López, R., Cabeza, I.O., Giráldez, I., Díaz, M.J. 2011. Biofiltration of composting gases using different municipal solid waste-pruning residue composts: Monitoring by using an electronic nose. *Bioresource Technology*, 102(17), pp. 7984-7993.

Li, L., Liu, JX. 2006. Removal of xylene from off-gas using a bioreactor containing bacteria and fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 58: pp. 60–64

Liu, T., Dong, H., Zhu, Z., Shang, B., Yin, F., Zhang, W., Zhou T. 2017. Effects of biofilter media depth and moisture content on removal of gases from a swine barn. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 67, pp. 1288-1297.

Lou, X.F., Nair J. 2009. The impact of landfilling and composting on greenhouse gas emissions – a review *Bioresource Technology*, 100, pp. 3792-3798.

Lucernoni, F. Capelli, L. Sironi, S. 2017. Comparison of different approaches for the estimation of odor emissions from landfill surfaces, *Waste Management*, 63, pp. 345-353.

Madejón, E., Jesús Díaz, M., López, R., Cabrera, F. 2002. New approaches to establish optimum moisture content for compostable materials. *Bioresource Technology*, 85(1), pp. 73-78.

Martínez-Blanco, J., Muñoz, P., Anton, A., Rieradevall J. 2009. Life cycle assessment of the use of compost from municipal organic waste for fertilization of tomato crops *Resources, Conservation and Recycling*, 53, pp. 340-351

MARM 2013. Gestión de biorresiduos de competencia municipal. Guía para la recogida separada y gestión de la fracción orgánica. Disponible en: https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/publicaciones/GUIA_MO_DEF_tcm30-185554.pdf (Fecha de consulta: 16/03/2020).

MITECO, 2017. Ministerio de Transición Ecológica. Memoria Anual de Generación y Gestión de Residuos de competencia municipal. Secretaría de Estado de Medio Ambiente. Disponible en: https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/publicaciones/memoriaanualdegeneracionygestionderesiduosresiduosdecompetenciamunicipal2017_tcm30-505953.pdf (Fecha de consulta: 01/04/2020).

MITECO, 2020. Ministerio de Transición Ecológica. Disponible en: <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujos/domesticos/gestion/sistema-tratamiento/Tratamientos-mecanico-biologicos.aspx> (Fecha de consulta: 02/04/2020).

Moreno, I., Caballero, R., Galán, R., Matía, F., Jiménez, A. 2009. La Nariz Electrónica: Estado del Arte, *Revista Iberoamericana de Automática e Informática Industrial RIAI*, 6, pp. 76–91.

OCDE (2018), *Global Material Resources Outlook to 2060*

Ottengraf, SPP. 1987. Biological-Systems for Waste-Gas Elimination. Trends Biotechnology 5: pp. 132–136.

Pagans, E.L., Font, X., Sánchez, A. 2005. Biofiltration for ammonia removal from composting exhaust gases. Chemical Engineering Journal, 113(2-3), pp. 105-110.

Pardo G., Moral R., Aguilera E., del Prado A. 2015. Gaseous emissions from management of solid waste: A systematic review. Global Change Biology. 21. (3) pp. 1313-1327.

Petric, I., Helić, A., Avdić, E.A. 2012. Evolution of process parameters and determination of kinetics for co-composting of organic fraction of municipal solid waste with poultry manure. Bioresource Technology, 117, pp. 107-116.

Reglamento (CE) n.º 66/2010 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 25 de noviembre de 2009, relativo a la etiqueta ecológica de la UE (DO L 27 de 30.1.2010, p. 1).

Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero.

Real Decreto 1073/2002, de 18 de octubre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono.

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. Bioresource Technology, 78, pp. 301-308

Sánchez Monedero, M.A., Serramia, N., Civantos, C.G., Fernandez-Hernandez, A., Roig, A. 2010. Greenhouse gas emissions during composting of two-phase olive mill wastes with different agroindustrial by-products. Chemosphere, 81, pp. 18-25

Schiavon, M., Martini, L.M., Corrà, C., Scapinello, M., Coller, G., Tosi, P., Ragazzi, M., 2017. Characterisation of volatile organic compounds (VOCs) released by the composting of different waste matrices. Environmental Pollution. 231, pp. 845–853.

Sohn, J.H., Hudson, N., Gallagher, E., Dunlop, M., Zeller, L., Atzeni, M. 2008. Implementation of an electronic nose for continuous odor monitoring in a poultry shed. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 133(1), pp. 60-69.

St. Croix Sensory, 2003. A detailed assessment of the science and technology of odor measurement. Lake Elmo, Minn.

Disponible en: <http://www.pca.state.mn.us/publications/p-gen2-01.pdf> (Fecha de consulta: 10/04/2020).

Stentiford, E. I. (1996). *Composting control: principles and practice. The Science of Composting*, pp. 49–59.

Tejero Rioseras, A. 2019. Determinación de vapores en tiempo real mediante ionización secundaria por electrospray (SESI) acoplada a espectrometría de masas: estudios mecanísticos y aplicaciones bioquímicas. Departamento de Química Analítica de la Universidad de Córdoba. UCOPress. Tesis Doctoral.

Thitame, S.N., Pondhe, G.M., Meshram, D.C. 2010. Characterisation and composition of Municipal Solid Waste (MSW) generated in Sangamner City, District Ahmednagar, Maharashtra, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 170(1-4), pp. 1-5.

UNE-EN 13725, 2004. Calidad del aire. Determinación de la concentración de olor por olfatometría dinámica. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR).

Van Groenestijn, J.W., Liu, J.X. 2002. Removal of alpha-pinene from gases using biofilters containing fungi. *Atmospheric Environment*, 36(35), pp. 5501-5508.

Volckaert, D., Heynderickx, P.M., Fathi, E., Van Langenhove H. 2016. SIFT-MS a novel tool for monitoring and evaluating a biofilter performance, *Chemical Engineering Journal*, 304, pp. 98-105.

Yañez, R., Bueno, P., Rivera, A., García-Barneto, A., Díaz, M.J. 2010. Selective organic compounds degradation under controlling composting conditions. *Waste Management*, 30(5), pp. 755-763.

Xie, B., Liang, S., Tang, Y., Mi, W, Xu, Y. 2009. Petrochemical wastewater odor treatment by biofiltration. *Bioresource Technology*, 100: pp. 2204–2209.

Zhu, N.W. 2006. Composting of high moisture content swine manure with corncob in a pilot-scale aerated static bin system. *Bioresource Technology*, 97 (15): pp. 1870-1875.

Zhou, H., Zhao, Y., Yang, H., Zhu, L., Cai, B., Luo, S., Cao, J., Wei, Z. 2018. Transformation of organic nitrogen fractions with different molecular weights during different organic wastes composting. *Bioresource Technology*, 262, pp. 221-228.

OBJETIVOS/OBJECTIVES

El objetivo general de esta Tesis Doctoral es la evaluación de la tecnología de biofiltración para el control de compuestos volátiles, orgánicos e inorgánicos, generados en el tratamiento de los residuos orgánicos. Esta evaluación se basa en:

- El análisis de la eficacia de la tecnología de biofiltración como sistema de control de las emisiones odoríferas generadas en el tratamiento de los residuos orgánicos, a través de técnicas olfatométricas y técnicas espectrométricas.
- El análisis de los parámetros operacionales de los sistemas de biofiltración, incidiendo en la identificación de poblaciones microbianas como factor clave de su rendimiento.
- El análisis de los principales impactos ambientales derivados de las emisiones de los compuestos volátiles.

Este objetivo general puede concretarse en los siguientes objetivos específicos:

- Evaluar el rendimiento de una mezcla de virutas de madera y restos de poda como material de relleno biológico en un sistema de biofiltración a escala piloto, con el fin de tratar una corriente que contiene un compuesto maloliente generado en la degradación de materiales orgánicos, como es el ácido butírico. (*Reyes y col. 2020. Biofiltration of butyric acid: monitoring odor abatement and microbial communities. Environmental Research 190, 110057*).
- Analizar la influencia de las variables operacionales en la concentración y biodiversidad de la microbiota del lecho biológico y en la eficacia del biofiltro, a escala piloto, al tratar una corriente gaseosa formada por ácido butírico. Para ello se han realizado diversos experimentos con las mismas características de diseño, sometiendo el relleno del biofiltro a distintos factores de carga de compuesto contaminante. (*Reyes y col. 2020. Biofiltration of butyric acid: monitoring odor abatement and microbial communities. Environmental Research 190, 110057*).
- Seguimiento de las comunidades microbianas presentes en el lecho biológico de los diferentes biofiltros a escala piloto, con el objetivo de encontrar las más abundantes y resistentes para la degradación del ácido butírico. (*Reyes y col.*

2020. *Biofiltration of butyric acid: monitoring odor abatement and microbial communities. Environmental Research 190, 110057).*

- Estudio de un biofiltro industrial como sistema de control de la emisión de compuestos orgánicos volátiles procedentes de una planta de tratamiento de residuos sólidos urbanos, incluyendo el compostaje entre sus actividades. (Reyes y col. 2020. *Environmental performance of an industrial biofilter: Relationship between photochemical oxidation and odorous impacts. Environmental Research 183, 109168).*
- Analizar la contaminación por olores y la generación de ozono troposférico como los principales impactos ambientales derivados de la emisión de compuestos orgánicos volátiles procedentes de una planta de compostaje. (Reyes y col. 2020. *Environmental performance of an industrial biofilter: Relationship between photochemical oxidation and odorous impacts. Environmental Research 183, 109168).*
- Definir las familias de compuestos más influyentes sobre la generación de olor y sobre la generación de ozono troposférico a través de análisis quimiométricos. (Reyes y col. 2020. *Environmental performance of an industrial biofilter: Relationship between photochemical oxidation and odorous impacts. Environmental Research 183, 109168).*
- Estudiar el potencial del uso de la olfatometría dinámica, combinada con la GC-MS y el SIFT-MS, como técnicas de seguimiento de las emisiones gaseosas y del rendimiento de los biofiltros, tanto a escala piloto como industrial. (Reyes y col. 2020. *Environmental performance of an industrial biofilter: Relationship between photochemical oxidation and odorous impacts. Environmental Research 183, 109168).*

The main objective of this Doctoral Thesis is the evaluation of biofiltration technology to control organic and inorganic volatile compounds derived from the treatment of organic waste. This evaluation is based on:

- The analysis of the efficacy of biofiltration technology as a control system for odorous emissions generated in the treatment of organic waste through olfactometric and spectrometric techniques.
- The study of the operational parameters of biofiltration systems, focusing on the identification of microbial populations as a key factor in their performance.
- The analysis of the main environmental impacts derived from the emission of volatile compounds.

Such general purpose can be segregated in the following specific objectives:

- To evaluate the performance of a mixture of wood chips and pruning debris as biological filling material in a pilot scale biofiltration system, in order to treat a stream containing a malodorous compound generated in the degradation of organic materials: butyric acid. (Reyes et al. 2020. Biofiltration of butyric acid: monitoring odor abatement and microbial communities. *Environmental Research* 190, 110057).
- To analyze the influence of the operational conditions on the concentration and biodiversity of the bed colonizing microbiota and on the efficacy of the biofilter, on a pilot scale, when treating a gaseous stream containing butyric acid. For this, several experiments were carried out under the same design characteristics, subjecting the biofilter filling to different load factors of the pollutant. (Reyes et al. 2020. Biofiltration of butyric acid: monitoring odor abatement and microbial communities. *Environmental Research* 190, 110057).
- Monitoring microbial communities present in the biological bed of the different biofilters at pilot scale, with the aim of finding the most abundant and resistant ones for the degradation of butyric acid. (Reyes et al. 2020. Biofiltration of butyric acid: monitoring odor abatement and microbial communities. *Environmental Research* 190, 110057).

- To study an industrial biofilter as a control system for the emission of volatile organic compounds from an urban solid waste treatment plant which includes composting among its activities. (Reyes et al. 2020. Environmental performance of an industrial biofilter: Relationship between photochemical oxidation and odorous impacts. Environmental Research 183, 109168).
- To analyze pollution by odors and the generation of tropospheric ozone as the main environmental impact derived from the emission of volatile organic compounds from a composting plant. (Reyes et al. 2020. Environmental performance of an industrial biofilter: Relationship between photochemical oxidation and odorous impacts. Environmental Research 183, 109168).
- To determine the families of the most influential compounds on the generation of odor and tropospheric ozone, through chemometric analyses. (Reyes et al. 2020. Environmental performance of an industrial biofilter: Relationship between photochemical oxidation and odorous impacts. Environmental Research 183, 109168).
- To study the potential of using dynamic olfactometry, combined with GC-MS and SIFT-MS, as techniques for monitoring gaseous emissions and biofiltration performance, both at pilot and industrial scale. (Reyes et al. 2020. Environmental performance of an industrial biofilter: Relationship between photochemical oxidation and odorous impacts. Environmental Research 183, 109168).

MATERIALES Y MÉTODOS/ MATERIALS AND METHODS

1. Consideraciones generales

La investigación realizada ha abordado la evaluación de los sistemas de biofiltración como tecnologías de desodorización del tratamiento de residuos sólidos orgánicos, tanto a escala piloto como a escala industrial.

A escala piloto se ha diseñado y construido un biofiltro, usando como relleno materiales residuales, como los restos de poda y virutas de madera, para la eliminación de ácido butírico. Con la realización de dos experimentos comparativos, se ha evaluado la eficacia de eliminación de dicho compuesto, la influencia de las variables operacionales y se han identificado las comunidades microbianas presentes en el lecho.

A escala industrial se ha evaluado el rendimiento de un biofiltro, instalado en una planta de gestión de residuos, ubicada en el municipio de Vacarisses (Barcelona), en términos de eliminación de compuestos volátiles generados durante el tratamiento de residuos sólidos urbanos; eliminación de contaminantes que generan malos olores, concentración y tasa de olor, así como eliminación de contaminantes generadores de ozono a nivel troposférico.

2. Estudio a escala piloto

2.1. Sistema de biofiltración

El biofiltro construido para llevar a cabo los experimentos a escala piloto consiste en una estructura cilíndrica de PVC en forma de columna de filtración. El biofiltro tiene una altura total de 86 cm y un diámetro interno de 16 cm. El material de relleno ocupa una altura de 49 cm y volumen total de 9,85 L. El espacio de cabeza tiene una altura de 20 cm, mientras que el espacio de cama es de 17 cm.

El sistema consta de cinco puertos de 8 mm de diámetro, que cumplen diferentes funciones: en la parte superior se encuentra la sección de irrigación, en la parte más baja la salida de lixiviados y en el cuerpo del biofiltro los tres puertos restantes: uno para el flujo de aire contaminado, otro para la corriente residual de salida y un último puerto que permite la realización de muestreos. Todas las juntas existentes en el biorreactor se han sellado con Teflón (Figura 2.1).

El material de relleno escogido para conformar el lecho filtrante biológico consiste en una mezcla de virutas de madera y restos de poda provenientes de la planta de gestión

de residuos municipales de Córdoba (España). La dimensión de los fragmentos de material de relleno oscila entre 5 y 50 mm de longitud, con objeto de favorecer su porosidad.

El sistema incluye la entrada de la corriente contaminante al sistema de biofiltración que se compone de un compresor de aire regulable conectado al borboteador relleno del compuesto seleccionado (ácido butírico), que a su vez se conecta a una columna de humidificación para saturar en humedad el caudal de gas influente. El caudal de entrada se controla con un medidor de flujo (TROTEC 400). Tanto la columna de humidificación como el borboteador de compuesto, se encuentran sumergidos en un baño de termostatación donde se regula una temperatura constante (en el rango entre 25 y 40°C), dependiendo de la programación de experimentos. La temperatura se registra de forma horaria mediante un datalogger (Testo 175).

En la figura 2.1. se ilustra la configuración del biofiltro.

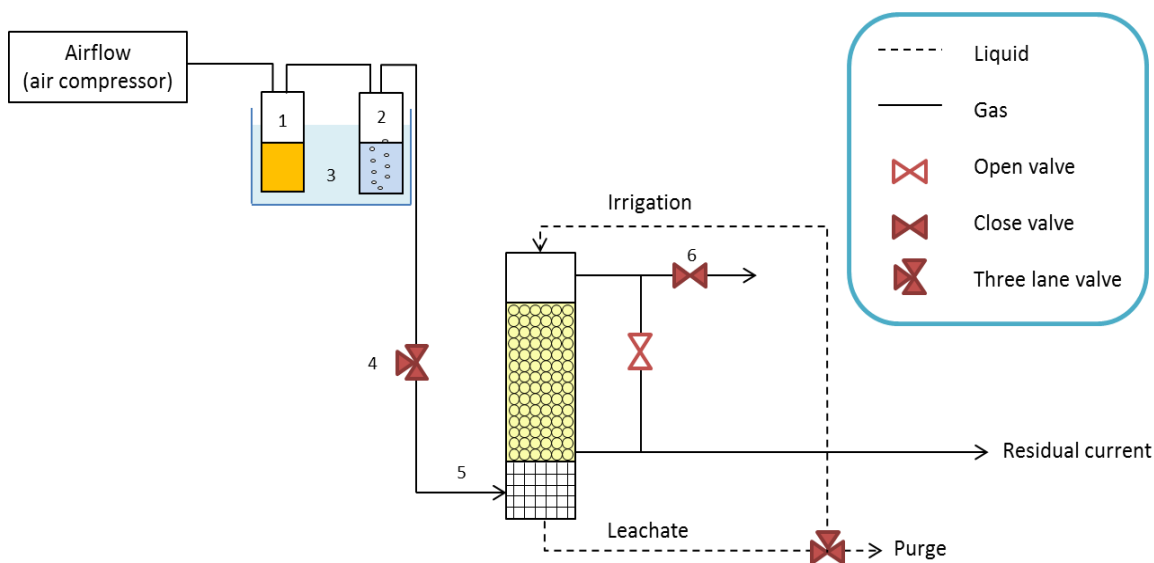


Figura 2.1. Sistema de biofiltración a escala piloto.

1. Compuesto contaminante; 2. Unidad de humidificación; 3. Baño termostático; 4.

Puerto de muestreo de la corriente de entrada; 5. Puerto de entrada; 6. Puerto de

muestreo de la corriente de salida.

2.2. Toma de muestras

2.2.1. Muestras gaseosas

Para el análisis olfatométrico, las muestras se han recogido en bolsas de 4L compuestas de Nalophan®, material adecuado para contener muestras olorosas según la normativa EN-13725:2003.

2.2.2. Muestras sólidas

Las muestras sólidas para los análisis microbiológicos y físico-químicos se han tomado al inicio y a la finalización de cada experimento.

2.3. Análisis de las muestras

2.3.1. Caracterización físico-química

Las muestras sólidas tomadas al inicio y a la finalización de los experimentos se han sometido a análisis físico-químicos de acuerdo con la metodología propuesta por el Departamento de Agricultura y el Consejo de Compostaje de los EE. UU. (2002). Las siguientes variables se han determinado por triplicado: humedad (%), sólidos volátiles (VS, %), sólidos fijos (FS, %), nitrógeno total Kjeldahl (N-TKN, %), nitrógeno amoniacal (N-NH₄⁺, %) y contenido de fósforo (P-P₂O₅, %) se analizaron en la fracción sólida, mientras que el pH y conductividad (μ S/cm) se han medido en el extracto acuoso (relación 1:25 entre muestra y disolvente, respectivamente).

2.3.2. Olfatometría dinámica

La olfatometría dinámica es la técnica de referencia para determinar la concentración, intensidad y calidad del olor de una muestra gaseosa, según lo establecido por la Norma Europea EN 13725 (2003).

La olfatometría dinámica utiliza un panel de expertos (panelistas) como “elemento sensor” y un olfatómetro que permite realizar diluciones precisas y eficientes. El olfatómetro utilizado (Fig. 2.3.2.1.) es un olfatómetro T08 de TO-Series, desarrollado a principios del año 2000 por la compañía Olfasene GmbH (Alemania).



Figura 2.3.2.1. Olfatómetro T08.

Este olfatómetro está basado en el método “Sí/No”, en el que los panelistas pulsan el botón para indicar que “Sí” han percibido el olor de la muestra. El momento en el cual el panelista pulsa el botón de forma acertada en dos series consecutivas es conocido como ITE (Individual Threshold Estimate), es decir, el límite de detección individual. La media geométrica de los ITE’s de un grupo de panelistas es tomada como la concentración de olor (ouE/m^3) de la muestra. Esta concentración de olor se calcula de forma automática por un software que, a su vez, permite calcular la concentración detectada por cada uno de los panelistas y crear una base de datos con los resultados obtenidos en cada medida. Este olfatómetro permite la medida de olor de cuatro panelistas simultáneamente en puertos separados, a los que se expone a una amplia gama de mezclas de la muestra problema con gas neutro (aire limpio) que van de mayor a menor dilución de la muestra problema. El número de veces que la corriente de muestra problema va diluida en el aire limpio recibe el nombre de factor de dilución. Cuando el 100% de los panelistas percibe olor de la corriente de muestra problema diluida en dos rondas consecutivas, se dice que se ha alcanzado el umbral de detección para el factor de dilución correspondiente. El umbral de detección puede determinarse tanto para olores simples como para olores compuestos.

El olfatómetro dispone de un compresor que le suministra el aire necesario para la dilución de las muestras de olor, que debe operar entre 4 y 5 bares de presión. El aire procedente del compresor se hace pasar por un filtro que permite eliminar humedad, compuestos orgánicos y partículas del aire antes de llegar al olfatómetro (Fig. 2.3.2.2.).

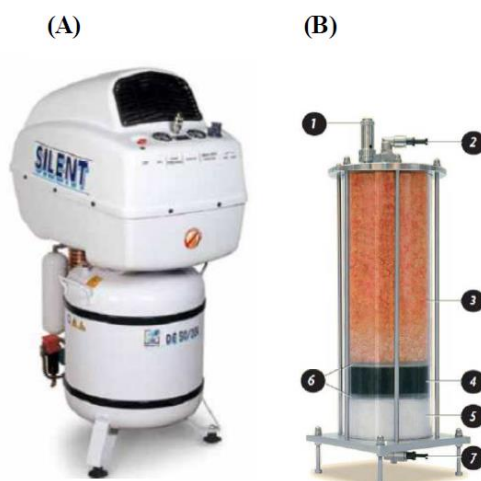


Figura 2.3.2.2. (A) Compresor de aire (B) Filtro de aire constituido por: (1) Válvula de limitación de presión, (2) Orificio de entrada de aire, (3) gel de sílice, (4) carbón activo, (5) fibra de algodón, (6) filtro extra-fino y (7) salida de aire hacia el olfatómetro.

Los análisis de olfatometría se han llevado a cabo en el laboratorio de olfatometría en condiciones ambientales (20°C y 1 atm). Todas las muestras gaseosas se han tomado por duplicado y se han analizado de manera inmediata a su recolección.

2.3.3. Espectrometría de masas de tubo de flujo de iones seleccionado (SIFT-MS)

La concentración de ácido butírico en el flujo de gas contaminante se ha cuantificado con un espectrómetro de masas de tubo de flujo de iones seleccionado (SIFT-MS) modelo Voice 200, comercializado por la empresa SYFT Technologies Ltd (Fig. 2.3.3.1.). Este equipo es propiedad del grupo de investigación EnVOC de la Universidad de Gante (Bélgica).



Figura 2.3.3.1. Syft Voice 200[®].

En este equipo, los iones precursores H_3O^+ , NO^+ y O_2^+ se generan en una fuente de iones de descarga, se selecciona una masa específica mediante un filtro de masa cuadrupolo y luego se inyecta como especie iónica seleccionada en gas portador de He de flujo rápido en un tubo de flujo. La determinación de los recuentos por segundo (CPS) de los iones precursores y los iones del producto resultante, como consecuencia de la reacción de los primeros con las moléculas de fase gaseosa, se realiza mediante un espectrómetro de masas de cuadrupolo descendente.

2.3.4. Respirimetría en fase líquida

Se han realizado test respirométricos con el propósito de evaluar la actividad microbiológica del relleno biológico. El equipo utilizado es un respirómetro estático en fase líquida patentado por el Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química de la Universidad de Córdoba, España (Publicación No. ES2283171 A1, del 16 de octubre de 2007) y desarrollado por Chica y col. (2003) (Fig. 2.3.4.1.). Las variables respirométricas determinadas han sido la Velocidad Específica de Consumo de Oxígeno (VECO, $\text{mg O}_2/\text{g SV}\cdot\text{h}$) y el Consumo Acumulado de Oxígeno (CAO_{20} , $\text{mg O}_2/\text{g SV}$).

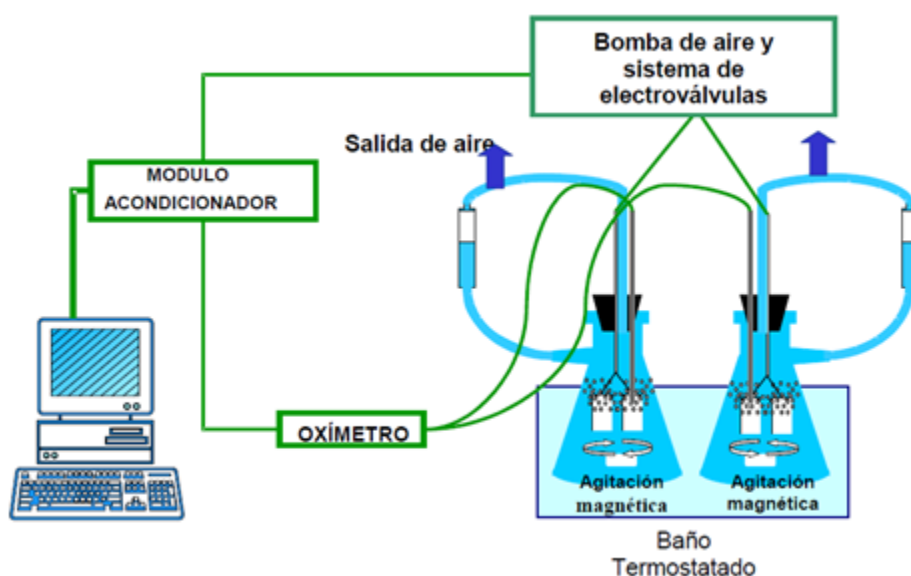


Figura 2.3.4.1. Esquema de respirómetro estático en fase líquida.

El sistema consiste en un baño termostático donde se introducen dos matraces Erlenmeyer o reactores biológicos (1 L de volumen útil cada uno), en los cuales se lleva a cabo el proceso de respiración. En dichos matraces, se introduce una cantidad de muestra determinada, en función de las características de la misma (muestra sólida 1 a 5

g; muestra líquida 100 a 200 mL, en función de su concentración en materia orgánica y materia mineral), junto con una serie de micronutrientes que favorezcan la actividad microbiológica:

- 10 mL de sulfato de magnesio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) con una concentración de 11 g/L.
- 10 mL de cloruro de hierro ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) con una concentración de 0,15 g/L.
- 10 mL cloruro de calcio (CaCl_2) con una concentración de 27,50 g/L.

Además, se añaden 30 mL de una solución de tampón fosfato (K_2HPO_4 (8,50 g/L), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (18,23 g/L) y NH_4Cl (1,70 g/L)) que permite tamponar el medio a pH 7,2 y 1 g de tiourea con la finalidad de inhibir el proceso de nitrificación, bloqueando el consumo de oxígeno por parte de las bacterias nitrificantes y, de esta manera, atribuir todo el consumo de oxígeno a la oxidación del carbono. Finalmente, se enrasa con agua destilada hasta 1 L. Para homogeneizar la disolución y favorecer la transferencia de oxígeno en el medio, las muestras se mantienen agitadas de forma constante a 300 r.p.m., utilizando agitadores magnéticos modelo Agimatic-S (Selecta). Adicionalmente, dado que la actividad microbiana depende de la temperatura, se dispone de un baño que permite que ésta se mantenga constante (30°C).

La concentración de oxígeno disuelto se mide con un electrodo Mettler, modelo IMPRO-6000, conectado a un oxímetro Mettler modelo 4200. El electrodo se calibra por saturación antes de cada experimento. Para el mantenimiento del sensor de oxígeno, se reemplaza la membrana y se sustituye el electrolito.

2.3.5. Análisis microbiológico

2.3.5.1. Recuento de microorganismos aerobios mesófilos

El recuento total de microorganismos aerobios mesófilos del material de relleno se ha realizado de acuerdo con la Organización Internacional de Normalización ISO4833-1 (2013) al principio y al final de cada experimento.

2.3.5.2. Extracción de ADN

Las determinaciones detalladas a continuación se han realizado en colaboración con investigadores del Departamento de Bioquímica Molecular de la Universidad de Córdoba.

Se ha realizado la extracción del ADN de las comunidades de microbiota que se encuentran en el lecho biológico, tanto al inicio como al final de cada experimento llevado a cabo en las dos réplicas.

Para ello el ADN se ha aislado siguiendo una modificación manual del protocolo de Dong y col. (2006), en el que se muele una porción de la muestra y se extrae en tampón fosfato, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y NaOH. Las células se lisan mediante vórtice durante 10 minutos con dodecilsulfato sódico (SDS) y NaCl, a intervalos de vórtice de 2 min y 2 min en hielo para evitar la degradación del ADN. Los restos se eliminan por centrifugación y el ADN precipita con isopropanol en los sobrenadantes. El sedimento de ADN se resuspende en tampón TE y se limpia con dos extracciones de fenol: cloroformo: alcohol isoamílico, seguido de una precipitación con isopropanol. El ADN final se resuspende en TE (10 mM Tris-Cl, pH 8.0 y 1 mM AEDT) y se cuantifica espectrofotométricamente. Finalmente, las muestras se visualizan en un gel de agarosa al 1% para verificar la integridad del ADN.

2.3.5.3. Secuenciación, predicción de genes y asignación de taxonomía

La amplificación y secuenciación del 16S rRNA se han realizado por el personal de la Unidad de Genómica del Servicio Central de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba. Esta metodología se ha realizado en un secuenciador Ion Torrent (PGM) utilizando su kit específico de metagenómica Ion 16S™ y siguiendo las recomendaciones del fabricante. Para identificar los microorganismos, las secuencias obtenidas se han analizado con el software de análisis Ion 16S™ Metagenomics del módulo Ion Reporter™ 5.0. Los cebadores V3 proporcionan el número máximo de identificaciones y, por lo tanto, sus ampliaciones se han seleccionado para las asignaciones de taxonomía.

2.3.6. Análisis de la porosimetría

Se ha utilizado un porosímetro de mercurio Autoscan-60 Quantachrome para la estimación de la distribución del tamaño de poros del material de relleno, que registra automáticamente la presión y el volumen de intrusión/extrusión de mercurio. Los valores de tensión superficial y ángulo de contacto utilizados en el programa computacional del porosímetro han sido $0,480 \text{ N m}^{-1}$ y 144° , respectivamente.

2.3.7. Análisis estadístico

Se ha aplicado como herramienta estadística multivariante el análisis de componentes principales (ACP) con el objetivo de detectar patrones, diferencias y similitudes entre los experimentos de biofiltración realizados y replicados; todo ello teniendo en cuenta el conjunto de datos obtenidos (físico-químicos y microbiológicos) en referencia a la eficacia de los biofiltros. Para ello, un gráfico de puntuaciones permite visualizar la proyección de datos en el subespacio (bidimensional), siendo útil para encontrar agrupaciones, similitudes o diferencias entre las distintas muestras. Además, la proyección de un gráfico de saturaciones permite mostrar la relación entre las variables originales, en función de su localización en el plano bidimensional. Finalmente, la evaluación de ambos gráficos de forma conjunta permite identificar el peso o relevancia de las variables analizadas sobre las muestras evaluadas.

El método de componentes principales tiene por objeto transformar un conjunto de variables, a las que se denomina originales, en un nuevo conjunto de variables denominadas componentes principales (CP). Estas últimas se caracterizan por estar incorreladas entre sí y, además, pueden ordenarse de acuerdo con la información que llevan incorporada. Como medida de la cantidad de información incorporada en una componente se utiliza su varianza. Es decir, cuanto mayor sea su varianza, mayor es la cantidad de información que lleva incorporada dicha componente. Por esta razón, se selecciona como primera componente aquélla que tenga mayor varianza, seguida de las componentes de menor varianza.

Es importante destacar que cuando las variables originales están muy correlacionadas entre sí, la mayor parte de su variabilidad se puede explicar con muy pocas componentes. Si las variables originales estuvieran completamente incorreladas entre sí, el análisis de componentes principales carecería por completo de interés, ya que, en ese caso las componentes principales coincidirían con las variables originales.

Las componentes principales se expresan como una combinación lineal de las variables originales:

$$Z_{1i}=u_{11}X_{1i}+u_{12}X_{2i}+\dots+u_{1p}X_{pi}$$

Donde Z_{ji} expresa cada una de las componentes principales, X_{ji} cada una de las variables del análisis estadístico multivariante y u_{ji} los parámetros de la combinación lineal de las variables.

3. Estudio a escala industrial

3.1. Planta de gestión de residuos

Se ha evaluado un biofiltro industrial diseñado para la eliminación de olores generados durante la gestión de residuos urbanos. El biofiltro está instalado en una planta de gestión de residuos situada en el municipio de Vacarisses (Barcelona).

Se trata de un centro de tratamiento de residuos constituido por diversas áreas de actividad, que son: área de pre-tratamiento de la fracción resto, área de estabilización de la materia orgánica, área de afino de materia orgánica y un área de desodorización.

El proceso de descomposición de la MO tiene lugar en una única nave-reactor totalmente cerrada, de unos 10.000 m², donde el material se introduce a través de cintas transportadoras y es volteado, en función de su grado de madurez, de manera remota, a medida que avanza el proceso de descomposición. La nave consta de 6 zonas en las que el material tiene diferente grado de madurez.

Dentro de la nave se inyectan 130.000 m³/h de aire procedentes de otras zonas de la planta (pre-tratamiento) que, a la vez, son aspirados de la misma hacia los sistemas de desodorización. Para airear el material, dicho caudal se aspira por succión a través de la solera y del aire ambiente de la nave. La succión de aire se realiza mediante 4 ventiladores, con una capacidad máxima de 26.500 m³/h cada uno, que operan de manera intermitente y automática para ventilar las diferentes zonas de la nave según las necesidades del proceso. Asimismo, a través de 2 ventiladores con una capacidad máxima de 30.000 m³/h de aire, se aspira el aire ambiente de la nave de manera continua.

Los 6 ventiladores se regulan de forma automática para que siempre se aspiren 130.000 m³/h. Este caudal es pretratado mediante dos lavadores químicos, en paralelo, que utilizan una solución ácida para la eliminación del NH₃ y, posteriormente, dirigido hacia una nave común. A esta misma nave también se conducen las emisiones olorosas generadas durante las diferentes actividades de la planta (recepción, afino, etc.) para un posterior tratamiento por biofiltración. El aire contaminado procedente de la nave, se

hace pasar por cuatro humidificadores que conducen las emisiones de olor hacia un filtro biológico de virutas de brezo que consta de cuatro módulos independientes. El aire tratado por el biofiltro, a un caudal de aproximadamente 240.000 m³/h (ya que se unifican otras corrientes gaseosas de distintas partes de la planta), sale al exterior a través de una chimenea de unos 24,5 m de altura y 2,4 m de diámetro.

3.2. Toma de muestras

Para evaluar la eficacia del biofiltro en la eliminación de olores generados en la gestión de residuos urbanos, se ha realizado una campaña de recogida de muestras gaseosas durante dos meses. Las muestras se han recogido en la salida de los humidificadores, correspondientes a las cuatro entradas de aire en el biofiltro, y en la salida de la chimenea, es decir, en la salida del biofiltro.

El muestreo consiste en el llenado de bolsas inodoras, compuesta de Nalophan® y con una capacidad de 8L, con el aire contaminado procedente del foco emisor. En este caso, el muestreo se ha realizado en fuentes puntuales (humidificadores y chimenea), por lo que se necesita introducir la sonda en el interior del conducto por donde circula el aire que se pretende muestrear.

En condiciones de humedad elevadas (> 98%), como es el caso de estudio, las muestras deben ser pre-diluidas en el momento en que son introducidas en las bolsas, de esta forma se evitan condensaciones en el interior de éstas, que conllevarían alteraciones en el olor de la muestra. En este caso, la pre-dilución se ha realizado con nitrógeno (comercializado por Abelló Linde) con el uso de la sonda de dilución “GSP dilution probe” de la empresa Odournet GmbH.

Durante el muestreo, se realizan medidas que servirán para determinar la concentración de olor de la muestra en las condiciones estandarizadas. En general, los datos que se recogen durante el muestreo son:

- La temperatura de la muestra y del ambiente, las cuales han sido determinadas con el uso de termómetro Testo modelo 925.
- La presión atmosférica, medida con el uso de barómetro Testo modelo 511.
- La humedad relativa de la muestra y del ambiente calculadas a partir de la temperatura de bulbo seco y bulbo húmedo de la muestra.

- La sección del conducto donde se mide la muestra.
- La velocidad del flujo de aire de la tubería, determinada mediante la utilización de un pitot tipo L, acorde a la norma internacional ISO 3966.

La toma de muestra para una posterior determinación de COV mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-TOFMS), se ha realizado con la utilización un dispositivo, denominado Easy-VOCTM, comercializado por International Market Ltd. Se trata de una bomba de muestreo que permite introducir un volumen de muestra pequeño (50-500mL) en los tubos adsorbentes TENAX para su posterior análisis.

3.3. Análisis olfatométrico de las muestras

3.3.1. Olfatometría dinámica

La caracterización de muestras para determinar la concentración de olor (ou_E/m^3), se ha llevado a cabo mediante la utilización de un olfatómetro que pertenece al laboratorio olfatométrico, acreditado por ENAC, de la empresa Odounet S.L. Se trata de un respirómetro T08S comercializado por Odournet GmbH cuyo funcionamiento es similar al del olfatómetro T08 descrito en el apartado 2.3.2.

3.3.2. Cromatografía de gases-espectrometría de masas con analizador TOF (GC-TOFMS)

La desorción de los COV retenidos en el tubo adsorbente se ha realizado empleando un módulo de desorción térmica TD, Unity2, Markes International (Fig. 3.3.2.1.A). Este módulo de desorción se encuentra acoplado a un cromatógrafo de gases y espectrómetro de masas, modelo BenchTOF-dx, suministrado por Almsco International (Fig. 3.3.2.1B). Durante la etapa de desorción el tubo se calienta a 300°C durante 8 minutos. Durante el muestreo se mantiene la trampa interna fría, a una temperatura aproximadamente de 10°C. En el proceso de desorción, la temperatura se eleva rápidamente a 320°C. Se ha aplicado un split de 30:1, utilizando como gas transportador Helio (99,9999% pureza).

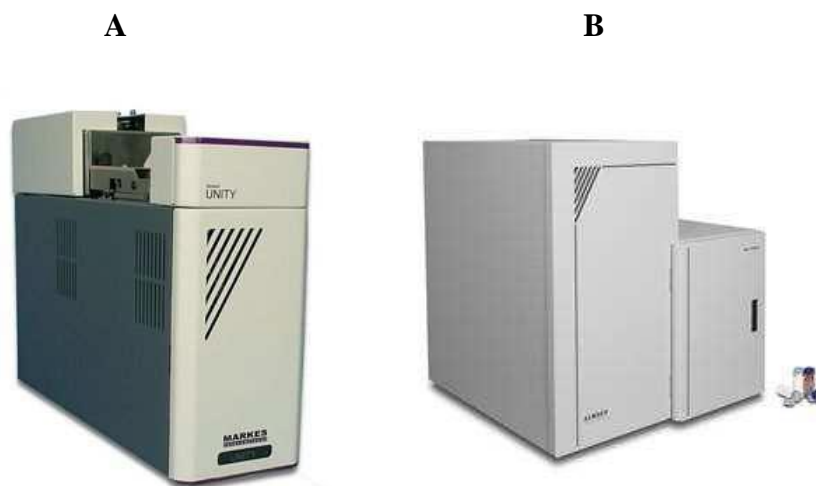


Figura 3.3.2.1. (A) Módulo de desorción TD, Unity2, Makes International. (B) GC-TOFMS, BenchTOF-dx, Almsco International.

La columna cromatográfica (DB-624) empleada tiene una longitud de 60 m, un diámetro interno de 0,25 mm y un grosor de capa de 1,40 μ m. Las condiciones de análisis del cromatógrafo de gases han sido: temperatura inicial 40°C (5min), rampa de temperatura de 5°C/min hasta una temperatura final de 230°C (mantenida durante 5 min). El rango de masas es de 33 a 330 unidades de masa atómica (uma).

La identificación de compuestos se ha realizado por comparación del espectro de masas obtenido con un espectro de referencia de la base de datos NIST2011 (National Institute of Standards and Technology, United States) y con el uso del software TargetView (Almsco International). Para la cuantificación de COV, se ha realizado la calibración con una sustancia patrón, preparada con la dilución de Tolueno-d8 (Neochema, GER) en metanol. Se ha realizado un análisis semi-cuantitativo.

3.3.3. Análisis quimiométrico

El análisis quimiométrico ha consistido en la selección mediante ACP de las variables más relevantes y regresión multivariante para establecer la influencia de las distintas familias de compuestos orgánicos volátiles en los impactos evaluados.

El análisis de componentes principales está diseñado para derivar un pequeño número de combinaciones lineales independientes de un conjunto de variables medidas a partir de un gran conjunto de datos. La participación de las variables originales en el ACP viene dada por las cargas y las observaciones individuales transformadas se denominan

puntajes. Esta aplicación estadística se ha realizado con el objetivo de detectar patrones de comportamiento en las diferentes familias de COV con respecto a las dos categorías de impacto evaluadas en este estudio: contaminación por olores y la generación de ozono troposférico.

Además, se ha realizado una regresión multivariante para predecir la posible correlación entre las variables evaluadas. Esta aplicación estadística predice la variable dependiente en función de las familias de compuestos, correspondientes a las variables independientes. La variable dependiente se ha estimado según a la ecuación:

$$y_{est} = \sum_{i=1}^n a_i \cdot x_i$$

donde y_{est} es la variable estimada, a_i es el coeficiente de influencia de cada familia de COV, n es el número de variables y x_i es el valor de la variable independiente.

El ACP y la regresión multivariante se han realizado con Statistica 10.0 Software (StatSoft Inc. Tulsa, Oklahoma, EE. UU.)

La importancia de cada familia de COV en la predicción del olor y el potencial de generación de ozono se ha evaluado considerando el valor de influencia expresado como porcentaje. El porcentaje de influencia de cada variable independiente, POCP y los valores de impacto de olor de cada familia de COV se han calculado de la siguiente manera (Toledo y col., 2018):

$$\text{Influencia (\%)} = \frac{|a_i \cdot x_i|}{\sum_{i=1}^n a_i \cdot x_i} \cdot 100$$

donde n es el número de variables predichas independientes, a_i es el coeficiente de influencia de cada variable predicha y x_i es la variable predicha.

4. BIBLIOGRAFÍA

Chica, A.F., Mohedo, J.J., Martín, M.A., Martín, A., 2003. Determination of the stability of MSW compost using a respirometric technique. *Compost Science and Utilization*, 12, pp. 119-129.

Dong, D., Yan, A., Liu, H., Zhang, X., Xu, Y., 2006. Removal of humic substances from soil DNA using aluminum sulfate. *Journal of Microbiological Methods*, 66, pp. 217–222.

EN-13725, 2003. Air Quality - Determination of Odor Concentration by Dynamic Olfactometry. Committee for European Normalization (CEN), Brussels, Belgium.

ISO 3966:1977 Measurement of fluid flow in closed conduits -- Velocity area method using Pitot static tubes.

Publication No.ES2283171 A1. Grupo de investigación RNM-271 Ingeniería química, 2007. Universidad de Córdoba. Patente de un Respirómetro automatizado en Fase Líquida; P2004-02908.

The US Department of Agriculture and The US Composting Council, 2002. Test methods for the examination of composting and compost (TMECC). Houston, TX: Edaphos International.

Toledo, M., Siles, J.A., Gutiérrez, M.C., Martín, M.A. 2018. Monitoring of the composting process of different agroindustrial waste: Influence of the operational variables on the odorous impact. *Waste Management*, 76, pp. 266-274.

UNE-EN ISO 4833-1:2013. Microbiología de la cadena alimentaria. Método horizontal para el recuento de microorganismos. Parte 1: Recuento de colonias a 30 ° C mediante la técnica de siembra en profundidad. (ISO 4833-1:2013).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN/ RESULTS AND DISCUSSION

BLOQUE I

**EVALUACIÓN DE UN SISTEMA DE BIOFILTRACIÓN A ESCALA PILOTO:
ELIMINACIÓN DE ÁCIDO BUTÍRICO**

SECTION I

***EVALUATION OF BIOFILTRATION SYSTEM AT PILOT SCALE: REMOVAL
OF BUTYRIC ACID***

Biofiltration of butyric acid: Monitoring odor abatement and microbial communities

I. Resumen del Bloque

La eficacia de los sistemas de biofiltración está condicionada por una serie de variables operacionales que deben ser tenidas en cuenta en el diseño de los mismos. Las principales variables, físico-químicas y biológicas, que van a condicionar el rendimiento del lecho biológico son, entre otras, la humedad del material de relleno, la humedad relativa de la corriente contaminante, la temperatura, el pH, la composición del material escogido como lecho filtrante y la microbiota presente, el tiempo de retención en lecho vacío (EBRT), la concentración en la corriente influente y la carga de contaminantes a eliminar o la porosidad del material filtrante (Morgan-Sagastume y Noyola, 2006; Streese y col., 2005).

El control y seguimiento de los parámetros operacionales de los sistemas de biofiltración tiene como objetivo asegurar la supervivencia de las comunidades microbianas presentes en el lecho, y su función metabólica, ya que son responsables de la eliminación de contaminantes a través de la degradación biológica de los mismos (Xiang y col., 2013). De manera que, la eficacia de los biofiltros estará condicionada por la actividad de los microorganismos y, por tanto, por las variables operacionales y físico-químicas descritas a continuación:

- pH: debe ser cercano a la neutralidad, lo que permite tener un medio adecuado para la vida y función microbiana.
- Temperatura: los microorganismos que llevan a cabo la degradación de los compuestos contaminantes necesitan temperaturas comprendidas entre 20-40°C para un correcto desarrollo de la población y para que su actividad resulte óptima. Temperaturas más bajas repercutirán en una menor actividad de los microorganismos, mientras que temperaturas más altas pueden afectar a la supervivencia de gran parte de la población.
- Humedad: el contenido en humedad óptimo para la degradación de contaminantes en el lecho filtrante se encuentra en el rango de 40-60%. El exceso de humedad dará lugar a la aparición de zonas anaeróbicas que provocará problemas operacionales como caídas de presión. El déficit de

humedad ocasionará la disminución de la biopelícula de microorganismos y por tanto del rendimiento del biofiltro.

- Pérdidas presión: se dan como consecuencia de la suma de varios parámetros que influyen en el correcto funcionamiento del biofiltro, como una baja porosidad del material de relleno, degeneración de la biopelícula o saturación por humedad. Es importante tener en cuenta las pérdidas de presión a la hora de diseñar el biofiltro, ya que la altura que ha de tener el material de relleno también va a resultar determinante a la hora de controlar este parámetro. Alturas de lecho filtrante óptimas estarían en el rango de 0,5 a 2,0 m.
- Tiempo de residencia en lecho vacío (EBRT): se define como el tiempo que tarda el flujo de la corriente gaseosa en recorrer el volumen del lecho si éste estuviera desocupado. Diversos estudios de investigación sugieren que una EBRT más prolongado da lugar a mejores eficiencias de eliminación de COV (Detchanamurthy y Gostomski, 2012). El valor de EBRT también depende de otros parámetros operativos, como la concentración de contaminantes, su cinética de biodegradabilidad y los volúmenes de lecho disponibles (Delhomenie y Heitz, 2005).

Además, el conocimiento de la comunidad microbiana presente en el biofiltro y su evolución es esencial para comprender y mejorar la eficiencia de eliminación de los compuestos que generan olores molestos.

El objetivo de este estudio ha sido evaluar la eficacia de la biofiltración en la eliminación de ácido butírico. El estudio se ha realizado a escala piloto, incluyendo un seguimiento de la emisión de olor mediante olfatometría dinámica y de la composición y evolución de las comunidades microbianas bajo diferentes condiciones experimentales. Para ello se han construido dos biofiltros, con las mismas características de diseño pero sometidos a condiciones de operación diferentes en la corriente influente para poder modificar la carga contaminante aportada. Para el diseño de los biofiltros se han escogido virutas de madera mezcladas con restos de poda como material de relleno, el cual no fue inoculado previamente. La propia microbiota natural, sumada a la

adquirida en la planta de tratamiento de RSU, le ha conferido al relleno del biofiltro suficiente población microbiana para realizar su función.

Se ha escogido el ácido butírico como corriente contaminante debido a que es uno de los principales ácidos orgánicos volátiles (AOV) generados en el tratamiento de residuos orgánicos mediante técnicas biológicas, cuando los carbohidratos se degradan a un número limitado de AOV (principalmente ácido acético, propiónico y butírico), y las proteínas se descomponen en aminoácidos en cadena (González y col., 2019; Luo y col., 2018). De modo que, la materia orgánica se descompone en condiciones anaeróbicas mediante un proceso llamado acidogénesis, en el que las bacterias transforman sustratos orgánicos en AOV (Shen y col., 2017; Stein y col., 2017). Entre las principales características del ácido butírico es importante resaltar su umbral de olor, que es muy bajo (0,00019 ppm, V/V), y su tono hedónico agrio y sudoroso que le confieren al compuesto una alta percepción olfativa (Nagata, 2003). Por estas razones, el ácido butírico es un compuesto fundamental para ser tratado y minimizado mediante el uso de técnicas alternativas como la biofiltración (Ramírez-Sáenz y col., 2009).

La olfatometría dinámica se ha utilizado para llevar a cabo el análisis sensorial y calcular las eficacias de eliminación de compuesto en los experimentos de biofiltración, mientras que las condiciones de operación se han controlado mediante la caracterización físico-química del material de relleno.

El seguimiento y caracterización de la microbiología de los biofiltros se ha llevado a cabo a través de varias técnicas:

- **Respirometría dinámica:** técnica para evaluar la actividad microbológica aerobia del material de relleno a través de la determinación de la tasa de consumo de oxígeno específico (SOUR, mg O₂/g SV·h) y la demanda acumulada de oxígeno (OD₂₀, mg O₂/g SV).
- **Recuento de microorganismos aerobios:** según ISO4833-1 (2013), determinación aplicada al relleno inicial y final de cada experimento.
- **Secuenciación genética:** amplificación y secuenciación del 16S rRNA, en un secuenciador Ion Torrent (PGM) utilizando su kit específico de metagenómica Ion 16S™. Para identificar los microorganismos, las

secuencias obtenidas se han analizado con el módulo de análisis Ion 16S™ Metagenomics del software Ion Reporter™ 5.0. Los cebadores V3 han proporcionado el número máximo de identificaciones y, por lo tanto, sus ampliaciones se han seleccionado para las asignaciones de taxonomía.

La diferente carga sobre el lecho del biofiltro se ha controlado, bien por elevación de la temperatura, incrementando la presión de vapor del ácido butírico, o bien elevando el caudal de aire influente para mayor arrastre de dicho compuesto.

La composición físico-química y microbiológica de los rellenos se ha evaluado estadísticamente mediante ACP, al inicio y al final de la etapa experimental. Este análisis ha permitido concluir que inicialmente ambos rellenos muestran similitudes en los parámetros evaluados, sin embargo, las condiciones a las que se han sometido cada uno de ellos modifican las características finales en ambos biofiltros. Se ha observado que en el biofiltro sometido a cambios de temperatura y por tanto, a mayores cargas de contaminante, se produce la acumulación de material soluble en forma de COT (carbono orgánico total). En cambio, el biofiltro sometido a variaciones de caudal en condiciones controladas se ve más influenciado por la relación C/N, por lo que las condiciones de operación del relleno han sido más estables en este último caso.

Es destacable que los resultados genómicos obtenidos han permitido identificar a las proteobacterias como el *phylum* más resistente para la eliminación de una corriente gaseosa contaminada con ácido butírico, bajo las condiciones experimentales ensayadas.

Bibliografía

Delhomenie, MC., Heitz, M. 2005. Biofiltration of air: a review. *Critical Reviews in Biotechnology*, 25: pp. 53–72.

Detchanamurthy, S., Gostomski, P.A. 2012. Biofiltration for treating VOCs: An overview. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 11(3), pp. 231-241.

González, D., Colón, J., Sánchez, A., Gabriel, D., 2019. A systematic study on the VOCs characterization and odor emissions in a full-scale sewage sludge composting plant. *Journal of Hazardous Material*. 373, pp. 733–740.

ISO4833-1, 2013. Microbiology of the food chain -- Horizontal method for the enumeration of microorganisms -- Part 1: Colony count at 30 degrees C by the pour plate technique.

Luo, H., Yang, R., Zhao, Y., Wang, Z., Liu, Z., Huang, M., Zeng, Q., 2018. Recent advances and strategies in process and strain engineering for the production of butyric acid by microbial fermentation. *Bioresource Technology*. 253, pp. 343-354.

Morgan-Sagastume, J.M., Noyola, A. 2006. Hydrogen sulfide removal by compost biofiltration: Effect of mixing the filter media on operational factors. *Bioresource Technology*, 97(13), pp. 1546-1553.

Nagata, Y., 2003. Measurement of Odor Threshold by Triangle Odor Bag Method. *Odor Measurement Review*. pp. 118–127.

Shen, D., Yin, J., Yu, X., Wang, M., Long, Y., Shentu, J., Chen, T., 2017. Acidogenic fermentation characteristics of different types of protein-rich substrates in food waste to produce volatile fatty acids. *Bioresource Technology*. 227, pp. 125–132.

Streese, J., Schlegelmilch, M., Heining, K., Stegmann, R. 2005. A macrokinetic model for dimensioning of biofilters for VOC and odor treatment. *Waste Management*, 25(9), pp. 965-974.

Xiang, H., Lu, X., Yin, L., Yang, F., Zhu, G., Liu, W., 2013. Microbial community characterization, activity analysis and purifying efficiency in a biofilter process. *Journal of Environmental Science (China)* 25, pp. 677–687.

Stein, U.H., Wimmer, B., Ortner, M., Fuchs, W., Bochmann, G., 2017. Maximizing the production of butyric acid from food waste as a precursor for ABE-fermentation. *Science of Total Environment*. 598, 9 pp. 93–1000.

I.1. Breve descripción del artículo: “Biofiltration of butyric acid: Monitoring odor abatement and microbial communities.”

El objetivo de este estudio es evaluar comparativamente la eficacia de eliminación de olores de dos biofiltros operados en diferentes condiciones e identificar taxonómicamente las comunidades microbianas responsables de la degradación del ácido butírico.

Ambos sistemas de biofiltración fueron rellenos con astillas de madera no inoculadas y se expusieron a corrientes de gas que contenían ácido butírico. Fueron evaluados bajo diferentes condiciones operativas (flujo de aire y temperatura del gas) desde el punto de vista físico-químico, microbiológico y olfatométrico.

La caracterización físico-química mostró la acidificación del material de empaque y la acumulación de ácido butírico durante el proceso de biofiltración (<60 días). Se encontró que la eficacia de remoción fue del 98% al 100% durante los primeros 20 días de operación, incluso a altas concentraciones de olor. Los cambios en la temperatura operativa aumentaron el factor de carga de olores de 400 a 1400 $\text{ou}_E/\text{m}^2\cdot\text{s}$, lo que provocó la reducción de la microbiota en el material de empaque y una caída drástica de la eficacia de eliminación de olores. Sin embargo, el aumento progresivo en el flujo de aire del gas mejoró la eficacia de biodegradación del ácido butírico hasta en un 88% con cargas de olor tan altas como $33.000 \text{ ou}_E/\text{m}^3$, mientras que también se encontró una relación lineal entre la carga de entrada de olor y la capacidad de eliminación.

El análisis de la comunidad microbiana mostró que Proteobacteria fue el filo más abundante a lo largo del tiempo de biofiltración (58-92%) e independientemente de las condiciones operativas.

Finalmente, el análisis de componentes principales aplicado al conjunto de datos físico-químicos y microbiológicos reveló diferencias significativas entre los dos biofiltros en estudio.



Biofiltration of butyric acid: monitoring odor abatement and microbial communities

Reyes, J.^{a, ϕ} , Toledo, M.^{a, ϕ} , Michán, C.^b, Siles, J.A.^a, Alhama, J.^b,
Martín, M.A.^{a,*}

^a Chemical Engineering Department, University of Cordoba,
Campus Universitario de Rabanales, Ctra. N-IV, km 396, building Marie Curie (C-3),
14071 Córdoba, Spain.

^b Department of Biochemistry and Molecular Biology, University of Cordoba, Campus
Universitario de Rabanales, Ctra. N-IV, km 396, building Severo Ochoa, 14071
Córdoba, Spain

ϕ Reyes, J. and Toledo, M. contributed equally to the work.

*Corresponding author: iq2masam@uco.es

Abstract

The objective of this study is to evaluate comparatively the odor removal efficacy of two biofilters operated under different conditions and to identify taxonomically the microbial communities responsible for butyric acid degradation. Both Biofiltration systems, which were filled with non-inoculated wood chips and exposed to gas streams containing butyric acid, were evaluated under different operational conditions (gas airflow and temperature) from the physical-chemical, microbiological and olfactometric points of view. The physical-chemical characterization showed the acidification of the packing material and the accumulation of butyric acid during the biofiltration process (<60 days). The removal efficacy was found to be 98–100% during the first 20 days of operation, even at high odor concentration. Changes in the operational temperature increased the odor load factor from 400 to 1400 ouE/m²·s, which led to the reduction of microbiota in the packing material, and a drastic drop of the odor removal efficacy.

However, the progressive increase in gas airflow improved the biodegradation efficacy of butyric acid up to 88% with odor loadings as high as 33,000 ouE/m³, while a linear relationship between odor inlet load and removal capacity was also found. The analysis of the microbial community showed that Proteobacteria was the most abundant phylum along the biofiltration time (58–92%) and regardless of the operational conditions. Finally, principal component analysis applied to the physical-chemical and microbiological data set revealed significant differences between the two biofilters under study.

Keywords: biofiltration system; butyric acid; microbial community; odor treatment; removal efficacy.

1. Introduction

Unpleasant odors generated by the management of organic waste are one of the main environmental issues associated with solid waste and wastewater treatment facilities. Population growth has led to an increase in social awareness of this problem and a consequent need for more efficient facilities to minimise nuisance odors.

Volatile fatty acids (VFAs) are among the main compounds responsible for the generation of unpleasant odors emitted in waste treatment facilities (Qamaruz-Zaman and Milke, 2012). VFAs derive from fermentative or anaerobic degradation of a wide variety of complex organic compounds. Specifically, butyric acid is one of the most abundant VFAs generated in the biotechnological management of organic waste, where carbohydrates are degraded into VFAs (mainly acetic, propionic and butyric acids), and proteins are broken down to amino acids (González et al., 2019; Luo et al., 2018). Thus, organic matter is decomposed under anaerobic conditions by a process called acidogenesis, in which bacteria transform organic substrates into VFAs (Shen et al.,

2017; Stein et al., 2017). Among the main characteristics of butyric acid, it is important to highlight its very low odor threshold (0.00019 ppm, V/V), and its sour and sweaty hedonic tone which leads to a high olfactory perception (Nagata, 2003). For these reasons, butyric acid is a pivotal compound to be treated and minimised by using efficient techniques (Ramírez-Sáenz et al., 2009).

Nowadays, biofiltration is recognized as an efficient technology for treating residual gas streams (Estrada et al., 2012). The most remarkable advantages of biofiltration include the low operating costs and its ability to treat large volumes of gas streams containing low concentration of odorous compounds (Dorado et al., 2010). Biofilters allow the transformation of nuisance compounds into common biological degradation products, such as carbon dioxide, water, and mineral salts (Cabeza et al., 2013). In the bioreactor, the contaminated air stream is conducted through a porous packing material, widely known as bed, where pollutants are adsorbed to the medium surface and degraded by microorganisms (Shareefdeen and Singh, 2005).

The operational performance of biofiltration depends on microbial communities and their metabolic function, which are mainly responsible for the degradation and removal of pollutants (Xiang et al., 2013). In this sense, the deep evaluation of the role that microbial communities play in biofilters is essential to understand and improve the removal efficiency of compounds that generate nuisance odors. For these reasons, the filler material and the activity of the microbiota are two of the most important parameters to consider in the transformation of odorous compounds by biofiltration.

Numerous laboratory scale studies have shown that biofiltration might be an adequate technology for mitigating the emission of VFAs (Otten et al., 2004; Ramírez-Sáenz et al., 2009; Sheridan et al., 2003). However, to the best of our knowledge, the evaluation

of the most efficient microbial families to degrade butyric acid by biofiltration has not been previously reported. Thus, the aim of this study is twofold: (1) to evaluate the odor removal efficacy of butyric acid in two biofilters operated at pilot scale under different operational conditions, and (2) to identify taxonomically the composition of microbial communities in both biofilters and to evaluate how these communities evolve when exposed to gas streams containing butyric acid under different operational conditions. Furthermore, this analysis will broaden the knowledge about how to improve the potential of bacterial communities to biodegrade smelly toxic compounds.

2. Materials and methods

2.1. Biofiltration system

The biofiltration experimental set-up consisted of two pilot-scale biofilters with the same constructive characteristics but operated under different experimental conditions of gas temperature and flowrate. As can be seen in Figure 1, each experimental set-up consisted of a cylindrical biofiltration column made of polyvinylchloride (PVC) (total volume 17.29 L). The biofilters dimensions were 86 cm high and 16 cm in inner diameter, with 49 cm high of packing material. Furthermore, headspace accounted for 20 cm, while 17 cm were left as bed space at the bottom of the system, while the total packing volume was 9.85 L. Wood chips, which were collected from the urban waste management plant of Cordoba (Spain), were used as packing material for both biofilters. Its particle size ranged from 5 to 50 mm in length, which favored the porosity of the packing material.

An air compressor supplied air to the biofiltration systems, which was controlled by a flow meter (TROTEC 400). A thermostatic bath (3) with two bubblers where temperature was controlled and measured continuously by a datalogger (Testo 175) was

connected between the compressor and biofiltration system. The airflow passed through the first bubbler (1) containing butyric acid (PANREAC, chemical purity $\geq 99\%$). Subsequently, the polluted gas was humidified using a second bubbler (2) placed in series and filled with distilled water, before being introduced into the biofilter.

Five connection ports of 8 mm with different applications were connected to the biofilter: one port at the top of the system to facilitate the irrigation of the packing material, another port in the bed space of the biofilter to collect leachate, and three ports at different highs of the biofilter body which were used as inlet point of polluted gas located in the bed space (5), residual current output located in the bottom area of the packing material and gaseous sampling point at the top of the biofilter (6).

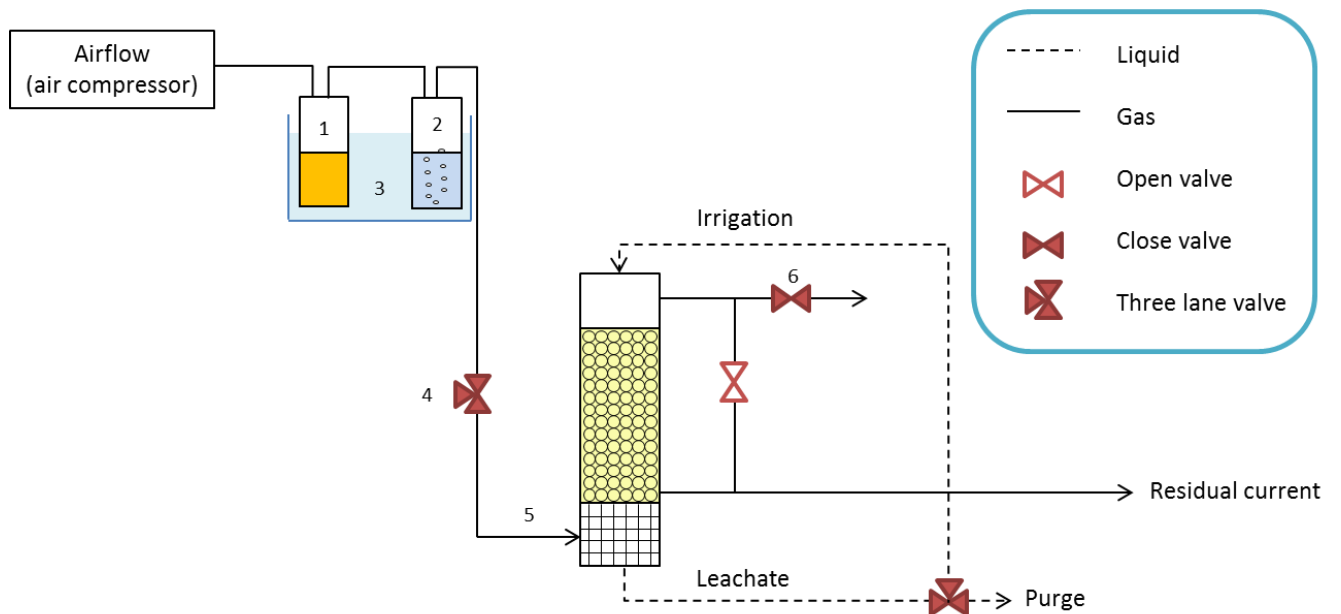


Figure 1. Schematic diagram of the biofiltration system: 1. Bubbler containing butyric acid; 2. Humidifier; 3. Thermostatic bath; 4. Gas sampling port at the inlet; 5. Inlet port; 6. Gas sampling port at the outlet.

2.2. Operational conditions

Two biofilters were performed with the same packing material, using butyric acid as pollutant and a maximum operational time of 60 days. The packing material was not inoculated, whereas supplementary micronutrients were neither added during biofiltration process. Moisture of the biofilters bed was controlled with leachate recirculation and by adding distilled water at the top of the system using a 100 mL syringe. Moreover, a perforated tube was designed to introduce water at different heights of the bed. The moisture level was maintained between 40–50 % throughout the experimentation by measuring the difference in weight between the complete biofilter bed and its initial weight. It is important to highlight that higher moisture levels (> 60 %) lead to anaerobic death zones in the biofilter be and limitation in gas transfer (Dhamodharan et al., 2019). In contrast, lower moisture levels (< 40 %) limit the activity and growth of microorganisms and reduce the removal efficacy of the biofiltration system (Cabeza et al., 2013).

The two biofilters were operated under different operational conditions: Biofilter “A” was subjected to temperature changes in the thermostatic bath where bubblers containing butyric acid and water were located, while in biofilter “B” a progressive increase of the inlet gas flowrate was carried out (Table 1). In this sense, crucial parameters such as operational temperature, empty bed residence time (EBRT) and gas flowrate were different for biofilter A and biofilter B in order to conduct a comprehensive research study.

It is important to highlight that each biofilter was operated in down-flow mode to allow easy addition of water to the packing, because air with low relative humidity can result

in rapid loss of biodegradation activity, as the incoming gas steadily removes water from the bed by convection and even dries out the biofilm (Sheridan et al., 2003).

Table 1. Operational conditions of biofilters A and B

	Biofilter A	Biofilter B
Airflow (L/min)	20	from 7 to 35
EBRT (s)	52	from 30 to 148
Temperature (°C)	from 25 to 40	25 ± 1

2.3. Sample collection

For the olfactometric analysis, the samples were collected in 4 L Nalophan® sampling bags and subsequently, characterized in terms of odor concentration by dynamic olfactometry. The gaseous samples were taken every 24 h and analyzed by 4 panelists immediately after the sample collection to prevent the permeability through the Nalophan bag (Toledo et al., 2019a). Moreover, solid samples from the packing material were collected for the microbiological and physical-chemical characterization at the beginning (A1 and B1) and at the end (A2 and B2) of the biofiltration process.

2.4. Analytical techniques

2.4.1. Physical-chemical characterization and respirometry

The initial and the final solid samples collected from biofilter A and B were analyzed from the physical-chemical point of view following the methodology proposed by The US Department of Agriculture and The US Composting Council (2002). The following variables were determined in triplicate in each sample: moisture (%), volatile solids (VS, %), fixed solids (FS, %), total Kjeldahl nitrogen (N-TKN, %), ammoniacal

nitrogen (N-NH₄⁺, %) and phosphorus content (P-P₂O₅, %) were analyzed in the solid fraction. pH, conductivity (μS/cm), soluble total carbon (TC, %), soluble total organic carbon (TOC, %), soluble inorganic carbon (IC, %) and soluble total nitrogen (TN_s, %) were measured in the aqueous extract (1:25 v/v ratio).

Additionally, the microbiological activity of the packing material was evaluated for both biofilters by respirometry using a static respirometer in liquid phase at laboratory scale. This equipment was patented by the Department of Inorganic Chemistry and Chemical Engineering of the University of Cordoba (P2004-02908) and developed by Chica et al. (2003). All solid and liquid samples were evaluated in order to determine biological oxygen consumption under standardized conditions such as temperature (30°C), pH (neutral value), inhibition of nitrification (by adding thiourea) and the addition of macronutrients (ferric chloride, magnesium sulfate and calcium chloride) to promote the mineralization of organic matter. The device operated with discontinuous aeration according to the requirements of aerobic microbial metabolism, which allowed determining the specific oxygen uptake rate (SOUR, mg O₂/g VS·h) and the cumulative oxygen demand at 20 h (OD₂₀, mg O₂/g VS).

2.4.2. Microbial analysis

2.4.2.1. Mesophilic aerobic microorganisms count

The total mesophilic aerobic microorganisms count of the packing material was carried out according to the International Standard Organization ISO4833-1 (2013) at the beginning and at the end of each biofilter operation. The analysis of mesophilic aerobic microorganisms was performed by the Agricultural laboratory of Cordoba (LABACO).

2.4.2.2. DNA extraction

Two samples, at the beginning and at the end of the operation, of both biofilters (A and B) were collected and kept at -20°C before being analysed. DNA was isolated following a manual protocol modified from Dong et al. (2006). Briefly, approximately 700 mg were grounded in a mortar in the presence of sand, and extracted in phosphate buffer, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and NaOH. Cells were lysed with SDS and NaCl by vortexing three times, at intervals of 2 min vortexing and 2 min on ice to prevent DNA degradation. Debris was removed by centrifugation, and DNA in the supernatants was precipitated with isopropanol. DNA pellet was resuspended in TE buffer (Tris HCl 10 mM, EDTA 1 mM, pH 8.0) and cleaned by two phenol:chloroform:isoamyl alcohol extractions, followed by an isopropanol precipitation. Final DNA was resuspended in TE and spectrophotometrically quantified. Finally, samples were visualized on a 1 % agarose gel to check DNA integrity.

2.4.2.3. Library construction, sequencing, gene prediction and taxonomy assignment

Amplification and sequencing of the 16S rRNA were performed by the staff at the Genomic Unit of the Central Service for Research Support (SCAI) of the University of Cordoba (Spain). The methodology was performed in an Ion Torrent sequencer (PGM) using their specific Ion 16S™ Metagenomics Kit. To identify the microorganisms, the sequences obtained were analysed with the Ion Reporter™ 5.0 software Ion 16S™ Metagenomics analyses module. Primers V3 provided the maximal number of identifications and thus, their amplicons were selected for the taxonomy assignments.

2.4.3. Mercury intrusion porosimetry

A mercury porosimeter Autoscan-60 Quantachrome was used for the estimation of the pores size distribution corresponding to the packing material, which registers pressure

and mercury intrusion/extrusion volume automatically. The values of surface tension and contact angle used in the computational program of the porosimeter were 0.480 N m^{-1} and 144° , respectively. Thus, the pore size distribution was quantified as macropores and mesopores, obtaining a pore diameter of $5.516 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}$ with 97.94 % of total volume intruded and $2.156 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}$ with 2.06 % of total volume intruded, respectively.

2.4.4. Olfactometric analysis

Dynamic olfactometry is the reference technique to determine the odor concentration of gaseous samples, as it was established by the European Standard EN 13725 (2003). This method measures the total odor impact in terms of European odor units per cubic meter (ou_E/m^3) and represents the dilution ratio of the odorous sample in odor-free air, which corresponds to the odor perception threshold averaged for a panel of 4 assessors. The samples of this study were analysed in a TO8 olfactometer based on the ‘Yes/No’ method, which was developed by Odournet GmbH (Germany).

2.5. Statistical analysis

The statistical analysis of the experimental results obtained consisted of a principal component analysis (PCA). PCA is designed to derive a small number of independent linear combinations from a set of measured variables from a large data set. The participation of the original variables in the PCA is given by the loadings, and the individual observations transformed are called scores. This statistical application was carried out with the objective of detecting patterns, differences, and similarities between both biofilters, taking into account the data set obtained (physical-chemical and microbiological results) in reference to the efficacy of the biofilters.

3. Results and discussion

3.1. Physical-chemical characteristics of the packing material

The physical-chemical characteristics of the packing materials were evaluated to find significant differences in the behavior of each biofilter during the biofiltration process, and between the two biofilters evaluated. In this sense, Table 2 shows the most relevant physical-chemical characteristics of the packing material used in both biofilters (A and B), at the beginning (A1 and B1) and at the end (A2 and B2) of the experimentation. The joint evaluation of both biofilters showed similarities in the physical-chemical and respirometric parameters at the beginning of the process; however, pH, nitrogen and TOC showed differences between them at the end of the biofiltration processes. It is worthy to note that the independent evaluation of both biofilters revealed the acidification of the packing material and loss of nitrogen and phosphorous throughout the process, the accumulation of soluble matter, and the decrease in microbial activity.

Table 2. Physico-chemical characterization and respirometric variables of the packing material at the beginning (A1 and B1) and at the end (A2 and B2) of the biofiltration system (mean values \pm standard deviation).

	A1	A2	B1	B2
pH	5.42 \pm 0.01	4.50 \pm 0.08	5.17 \pm 0.03	3.38 \pm 0.01
Conductivity (μ S/cm)	153 \pm 12	549 \pm 35	255 \pm 14	495 \pm 25
Moisture (%)	48.52 \pm 1.05	42.54 \pm 0.75	45.95 \pm 0.42	42.20 \pm 0.47
FS (%)	1.70 \pm 0.01	2.39 \pm 0.48	1.63 \pm 0.27	1.38 \pm 0.07
VS (%)	98.30 \pm 0.05	97.61 \pm 0.49	98.37 \pm 0.34	98.62 \pm 0.27
N-TKN (%)	1.02 \pm 0.02	0.61 \pm 0.05	0.90 \pm 0.01	0.71 \pm 0.01
N-NH ₄ ⁺ (%)	0.05 \pm 0.01	0.01 \pm 0.01	0.10 \pm 0.01	0.07 \pm 0.01
TC (%)	0.67 \pm 0.03	2.84 \pm 0.02	0.76 \pm 0.01	4.26 \pm 0.04
IC (%)	0.03 \pm 0.01	0.01 \pm 0.01	0.02 \pm 0.01	0.01 \pm 0.01
TOC (%)	0.64 \pm 0.05	2.83 \pm 0.04	0.74 \pm 0.03	4.25 \pm 0.06
TN _S (%)	0.06 \pm 0.01	0.02 \pm 0.01	0.10 \pm 0.01	0.08 \pm 0.01
C/N	96 \pm 2	160 \pm 14	109 \pm 2	108 \pm 1
P-P ₂ O ₅ (%)	0.72 \pm 0.02	0.51 \pm 0.03	0.68 \pm 0.04	0.46 \pm 0.02
SOUR _{max} (mg O ₂ /g VS·h)	3.00 \pm 0.20	0.50 \pm 0.01	3.00 \pm 0.20	0.10 \pm 0.02
OD ₂₀ (mg O ₂ /g VS)	9.80 \pm 0.50	1.20 \pm 0.24	9.50 \pm 0.40	0.80 \pm 0.07

C/N, carbon/nitrogen ratio expressed as VS/N-TKN; FS, fixed solids; IC, soluble inorganic carbon; N-NH₄⁺, ammoniacal nitrogen; N-TKN, total Kjeldahl nitrogen; OD₂₀, cumulative oxygen demand at 20 h; P-P₂O₅, phosphorus content expressed as P₂O₅; SOUR_{max}, maximum specific oxygen uptake rate;

TC, soluble total carbon; TN_s, soluble total nitrogen; TOC, soluble total organic carbon; VS, volatile solids.

Variables such as pH and moisture play an essential role to achieve a good performance of the biofiltration unit (Ramírez-Sáenz et al., 2009). Previous studies highlighted that some microorganisms can grow under highly acidic conditions. Specifically, pH values of 4.5–8.0 might be the most adequate range to the bacteria growth (Kennes and Veiga, 2001). Nevertheless, pH values lower than 3.2 could lead to the inactivation of the microbial population and therefore, the odor removal efficacy would decrease progressively (Elías et al., 2000). Moreover, the microbial activity is highly related to the moisture content of the packing material, as this modulates the activity of microorganisms, although the operating range is wide. Yang and Allen (1994) reported biofiltration efficiencies of 99.9 % under a moisture range between 30–62 %. Thus, moisture content was maintained in a range of 40–50 % throughout the biofiltration processes under study.

As can be seen in Table 2, the packing material showed an acidic pH at the beginning of the experiments in both biofilters (A1 and B1), within a range between 5.2–5.4, which is an adequate pH range to carry out the biofiltration process. However, the polluted gas stream caused a decrease in pH until reaching values of 4.5 and 3.4 at the end of the experiments (A2 and B2, respectively). This fact might lead to a loss of microorganisms responsible for the biodegradation process and therefore, a decrease in the efficacy of the biofiltration system. In this sense, the respirometric variables such as SOUR and OD₂₀ revealed the microbial activity in the packing material. Both variables suffered a sharp drop at the end of the experiments, regardless to the operational conditions, with 0.50 mg O₂/g VS·h and 1.20 mg O₂/g VS for biofilter A and 0.10 mg O₂/g VS·h and 0.80 mg O₂/g VS for biofilter B, respectively. Thus, the microbial activity was reduced by 97 % for biofilter A and 83 % for biofilter B from the beginning of the process.

These results demonstrate a reduction in the respiration rate and consequently, a loss of microorganisms in the packing bed material.

Other important variables to take into account in the packing material include nitrogen, phosphorous and soluble carbon, which are essential nutrients for the growth of microorganisms and the stability of the biofilm (Cheng et al., 2019). In the case of nitrogen and phosphorous, a reduction in the concentration of N-TKN, $N-NH_4^+$ and $P-P_2O_5$ was observed throughout the biofiltration process, which might be attributed to consumption by microorganisms. Moreover, the acidic nature of the gas stream could generate the acidification of the packing material and therefore, the loss of nitrogen in the form of $N-NH_4^+$ or TN_S by leaching. In contrast, a saturation of soluble organic matter in the form of TOC took place in the packing material, which might be caused by the accumulation of non-degraded butyric acid throughout the biofiltration process. As shown in Table 2, the concentration of TOC increased upto 2.83 % for A2 and 4.25 % for B2. Thus, changing the gas flowrate in biofilter B favored a higher accumulation of this type of soluble matter at the end of the biofiltration process. Moreover, the conductivity of the packing material also increased in both biofilters due to the recirculation of the leachate, where some nutrients such as nitrogen, phosphorous and metal ions were slowly released from the packing material.

3.2. Evaluation of the operational conditions and treatment efficacy

Gas flowrate and temperature of butyric container are important variables to control the stability of the biofiltration system as they influence the load factor and cause fluctuations in the removal efficacy/biodegradation of the target compound (Moussavi et al., 2009). Figure 2A shows the variation in the load factor ($ou_E/m^2 \cdot s$) when it is influenced by the butyric bath temperature (biofilter A) and the gas flowrate (biofilter

B) during the experimental time. As can be observed, changes in temperature had a higher influence on the load factor than the progressive change in gas flowrate. Specifically, the load factor increased from 400 to 1400 $\text{ou}_E/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ in biofilter A and from 180 to 800 $\text{ou}_E/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ in biofilter B. To determine the effect of both operational conditions on the performance of the biofiltration systems, Figure 2B shows the removal efficacy of the biofilters with regard to the load factors evaluated previously. In this case, the sharp increase in the load factor in biofilter A shows that temperature and consequently vapor pressure of butyric acid, is a variable which needs to be controlled carefully during the biofiltration system as this caused a marked drop in the odor removal efficacy (< 20 %). This fact might be a consequence of the high concentration of butyric acid and the low residence time to be degraded by microorganisms. Conversely, the gradual regulation of the gas flowrate in biofilter B was found to be the best operational condition in the biodegradation of butyric acid under the study conditions. This helped fixing a wide range of residence times and achieving 67 % removal efficacy with a load factor of 800 $\text{ou}_E/\text{m}^2 \cdot \text{s}$.

Once known that biofilter A operated under less suitable conditions, not only is it important to know the influence of the load factor on the removal efficiency during the biofiltration time, but also on the packing material. Thus, the odor load referred to total mass of the packing material was analyzed to extrapolate the results to larger scale. Figure 3 shows the variation of the removal efficacy of the biofiltration system in terms of odor abatement during the experimental time and the odor load referred to the mass of the packing material. As can be observed, the highest removal efficacy occurred during the first 20 days of experimentation, within a range of 98-100 %, while the odor load remained constant. After 20 days, the efficacy decreased progressively until the end of the experimental time (60 days), reaching a removal percentage of butyric acid

contained in the gas stream of 65 % with respect to the biofilter inlet. An increase in the odor load was also observed from 20 days probably due to the gradual changes of temperature in the thermostatic bath, which modifies the vapor pressure of the target compound, increases the concentration of butyric acid at the biofilter inlet and leads to progressive inhibition of the microbial activity. Therefore, as the odor load increased, the removal efficacy decreased in a parallel way.

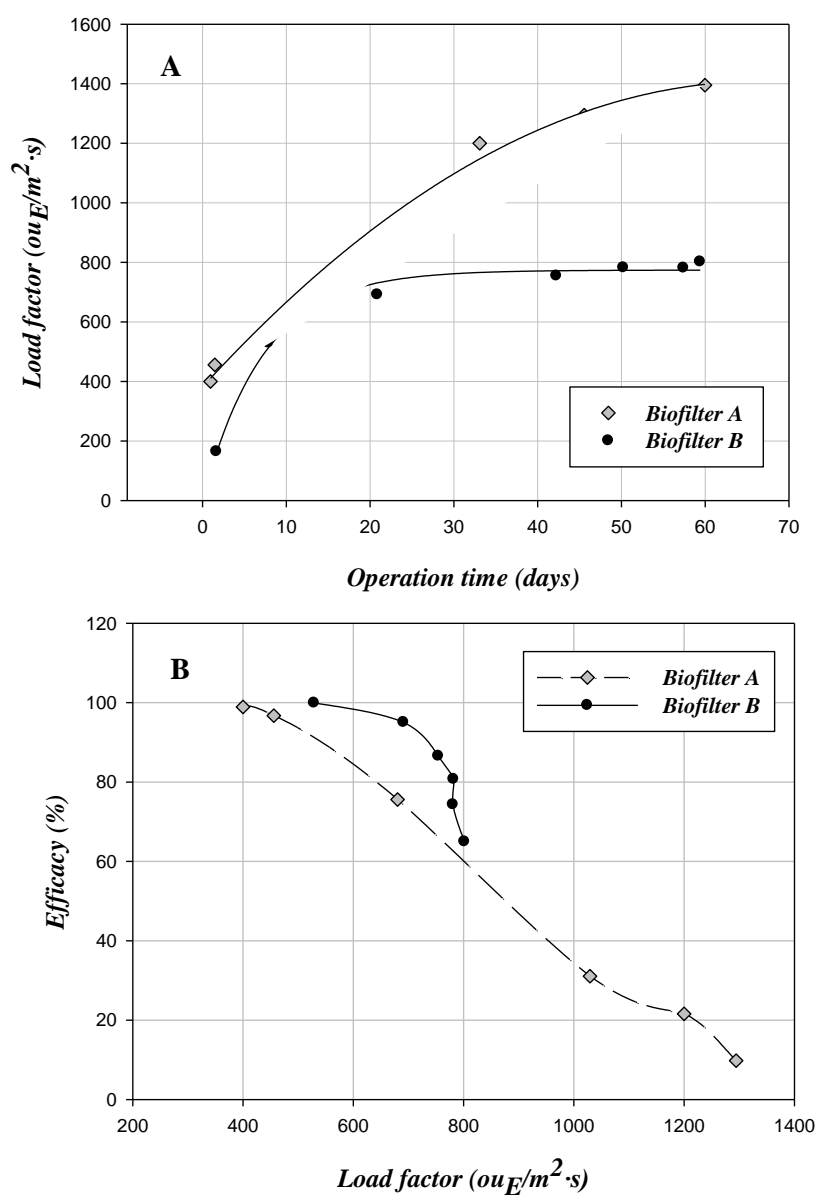


Figure 2. (A) Evolution of the load factor with biofiltration time, and (B) influence of the load factor on the removal efficacy for biofilters A and B.

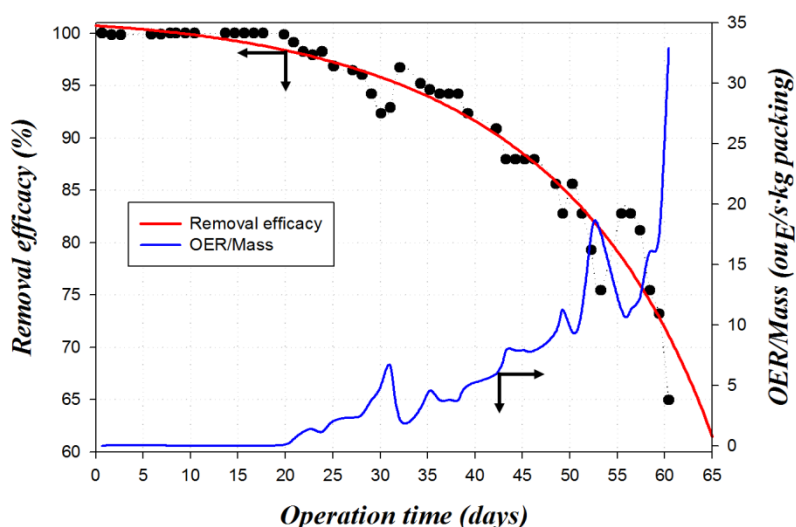


Figure 3. Evolution of the removal efficacy and odor load per packing material mass during operation time for biofilter A.

3.3. Evaluation of odor inlet load and removal capacity

Once the influence of the odor load on packing mass was evaluated, we focused on the operational criteria necessary to scale-up the biofiltration system. In this context, biofilter B was used to estimate the operational conditions necessary to optimize the relationship between the odor inlet load of butyric acid and the removal capacity of the biofiltration system (Figure 4A). Biofilter B was operated at steady state, using the same packing material, the same mass, and considering the best working range with the higher removal efficacy previously evaluated in section 3.2. However, the EBRT and the odor inlet load were modified. The results showed that odor inlet load and removal capacity followed a linear relationship with a high value of the regression coefficient ($r^2 = 0.9984$) and within confidence intervals of 99 %. Under these conditions, the removal efficacy of butyric acid was higher than 88 % regardless the EBRT and for odor loadings within the range 13,000–33,000 ou_E/m^3 . Similar relationship at concentration

level was found by Ramírez-Sáenz et al. (2009) in the biofiltration of H₂S with lava rock as packing material and different EBRT.

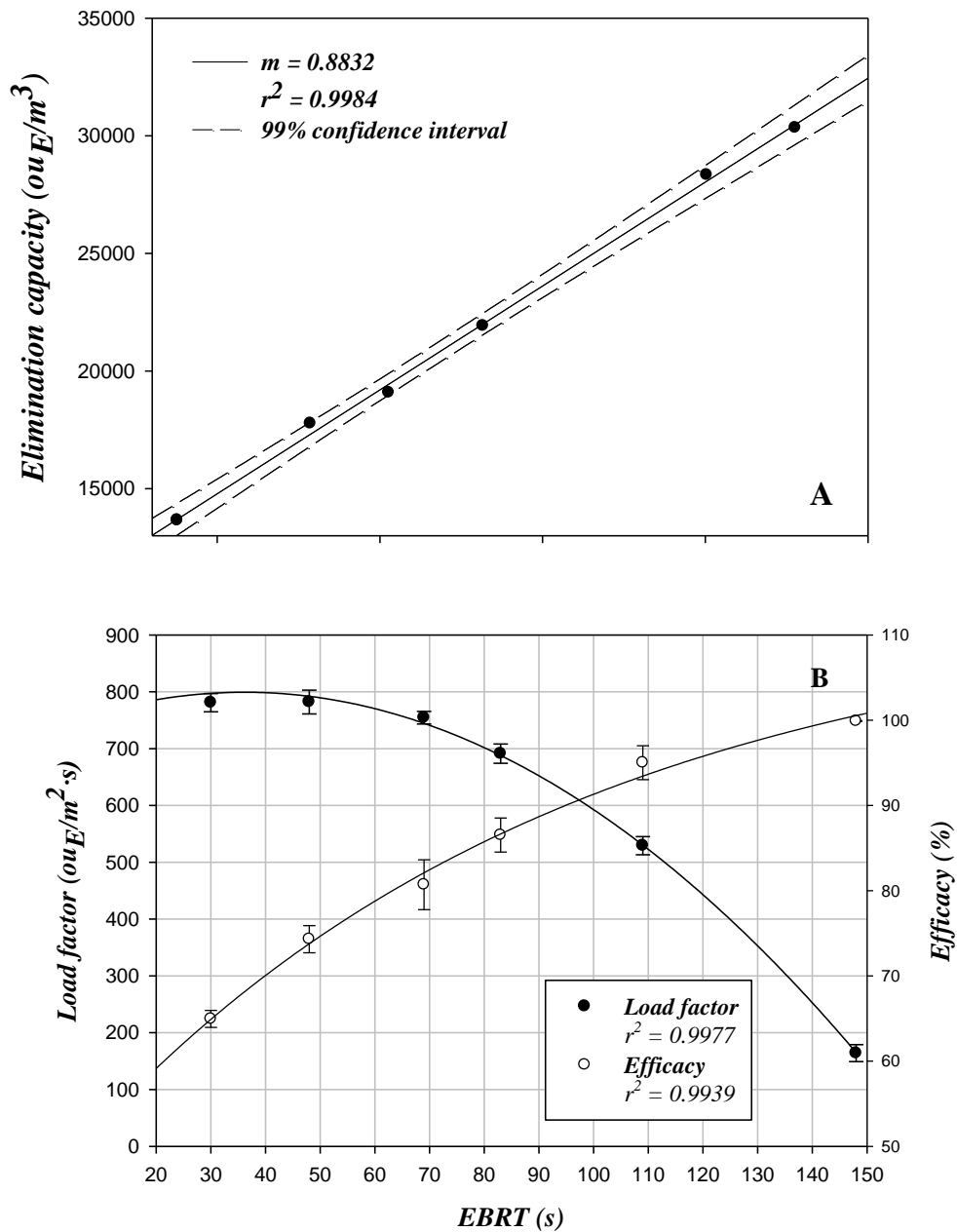


Figure 4. (A) Relationship between the odor inlet load of butyric acid and the removal capacity of biofilter B; and (B) evolution of the load factor and the efficacy regarding empty bed resident time (EBRT) for biofilter B.

3.4. Evaluation of EBRT, efficacy and load factor

EBRT is widely known as the primary design parameter of a biofiltration system since it is related with transfer time of the gas stream through the total volume of the biofilter (Moussavi et al., 2009). EBRT influences the removal efficiency markedly because it determines the time that the microorganisms responsible to degrade the odorous compounds have to assimilate pollutants (Yang et al., 2008). Figure 4B shows the trends of the load factor and the efficacy at different EBRT under the study conditions of the biofilter B. In fact, changes in gas flowrate modified had a high influence in the load factor and therefore, in the efficacy of the biofiltration system (Dhamodharan et al., 2019). The relationship between efficacy and EBRT is explained by an exponential equation of three parameters (Efficacy = $45.48 + 68.02 (1 - e^{-0.0112 \cdot \text{EBRT}})$) with a high value of the regression coefficient ($r^2 = 0.9939$). Clearly, EBRTs higher than 70 s are required to treat up to $690 \text{ ou}_E/\text{m}^2$, reaching removal efficiencies higher than 85 % under the study conditions. In contrast, EBRTs lower than 70 s decrease the biofilter treatment capacity markedly, reaching efficiencies lower than 70 %.

3.5. Microbial communities in the biofiltration system

3.5.1. Evaluation of microbial community composition

A diverse assortment of 16s rRNA bacterial sequences were identified from the two biofilters analyzed. Globally, the number of contigs were several folds superior at the beginning of the process than at the end of the process (9117 vs. 2104 for biofilter A and 7468 vs. 3570 for biofilter B) in agreement with mesophilic aerobic microorganism counts. Furthermore, the diversity of phylums represented also decreased in both biofilters during the process (Figure 5), indicating that there is a taxonomical decrease in diversity, which could be related to stress (Webster et al., 1997), and/or caused by the

drop in pH (see section 3.1). At the beginning of the processes, the biofilters produced very similar identifications, but, at the end, taxons were more heterogenous, probably because the differences in the operational conditions. Nevertheless, several taxonomical characteristics were maintained in both processes. Proteobacteria was found to be the most abundant phylum in all conditions (58–92 %), followed, in samples taken at the beginning of the experiments, by Actinobacteria (14-17 %) and Firmicutes (12–18 %), and at the end by Cyanobacteria (15 %, biofilter A) or Firmicutes (4 %, biofilter B). Zhang et al. (2019) showed that Proteobacteria was the most dominant phylum in an ozone biofiltration system, which suggests that the microorganisms of the Proteobacteria phylum can survive under stress conditions of different compounds and probably played a key role to degrade butyric acid. The identified microbes were very diverse and included both aerobic, facultative anaerobic and anaerobic organisms, although the aerobic organotrophs were predominant. For this reason, mesophilic aerobic microorganisms were quantified in both biofilters (A and B) to determine its behaviour when expose to butyric acid under different conditions. Table 3 shows that mesophilic aerobic count was decreasing from the beginning to the end of the biofiltration processes, reaching $1.4 \cdot 10^3$ CFU/g for biofilter A and $6.0 \cdot 10^4$ CFU/g for biofilter B. These values suggest that aerobic microbial communities were the main responsible of butyric acid degradation, and that its variations influenced on the biofiltration performance by significantly decreasing the removal efficiency. Moreover, the aerobic microbial communities were subjected to higher stress under the operational conditions of biofilter A.

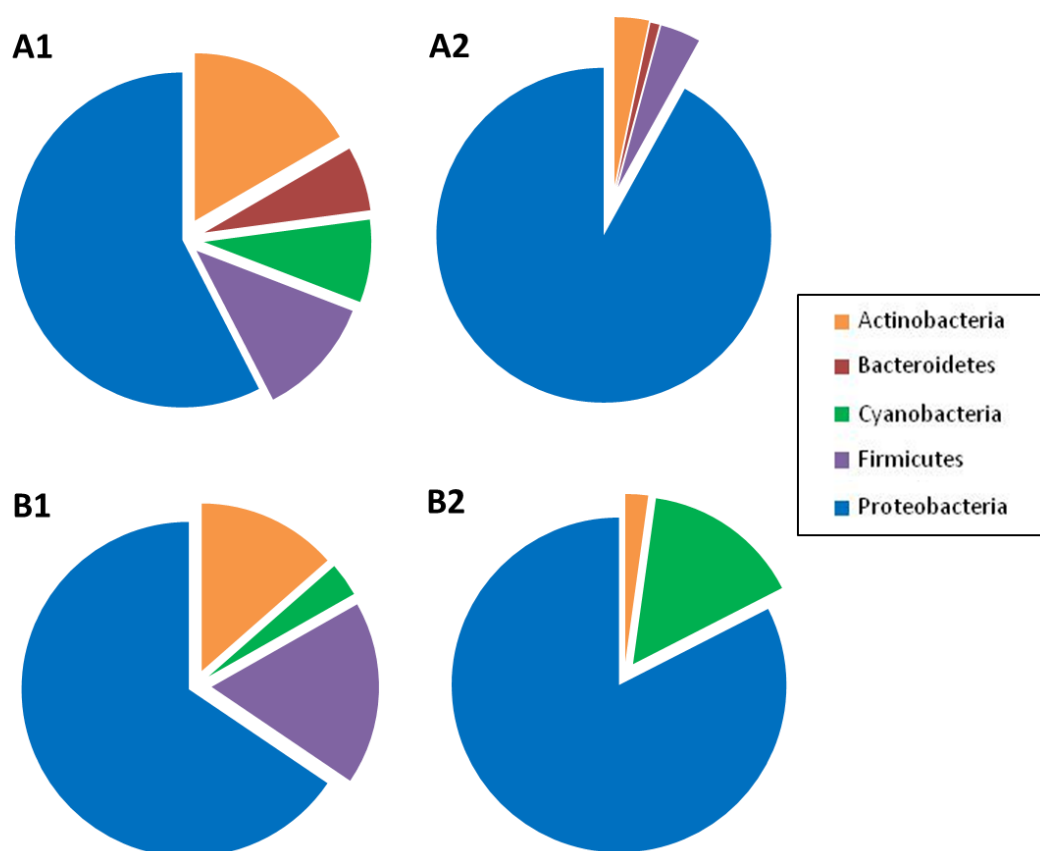


Figure 5. Relative microbial community composition at the phylum level obtained after massive 16S rRNA sequencing at the beginning (A1, B1) and at the end (A2, B2) of the biofiltration process.

Table 3. Mesophilic aerobic microorganism count of the packing material at the beginning (A1 and B1) and at the end (A2 and B2) of the biofiltration system.

	A1	A2	B1	B2
Mesophilic aerobic count (CFU/g)	$1.2 \cdot 10^8$	$1.4 \cdot 10^3$	$1.4 \cdot 10^8$	$6.0 \cdot 10^4$

Taking into account the total mass of the packing material at the beginning and at the end of the biofiltration process and the odor loads at which both biofilters were subjected, the aerobic microbial communities decreased in an interval from $1.33 \cdot 10^9$ to $1.27 \cdot 10^4$ CFU/ou_E for biofilter A and $1.54 \cdot 10^9$ to $3.99 \cdot 10^5$ CFU/ou_E for biofilter B.

Thus, the changes in butyric bath temperature related to the biofilter A had more influence on the number of viable microorganisms.

3.5.2. Identification of microbial families

Figure 6 shows the relative abundances of the family of microorganisms identified in the two initially independent biofilters. Though the identifications for most families decreased upon exposure to butyric acid, some presented higher counts at the end of the experiments, including Alcaligenaceae, Bacillaceae, Enterobacteriaceae and Pseudomonaceae. It is worthy to note that these families have members previously identified that are able to aerobically degrade butyric acid in batch reactors (Njalam'mano and Chirwa, 2019, 2018).

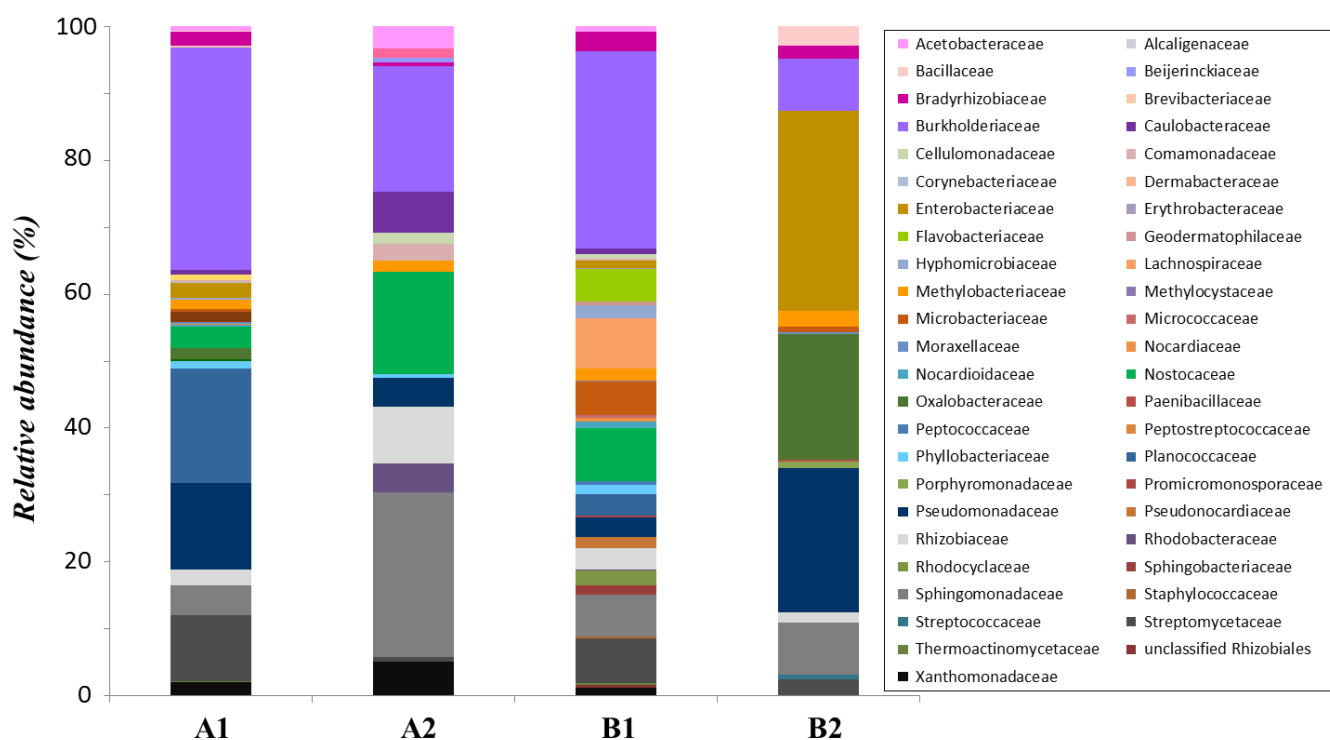


Figure 6. Relative abundances of all microbial families identified in the two biofilters (A and B), both at the beginning (A1, B1) and at the end (A2, B2) of the biofiltration.

To observe the common effects of butyric acid on the two biofilters, families showing similar trends were represented in Figure 7. In general, there is a large decrease in the number of identifications in these families at the end of the process, highlighting Burkholderiaceae, Planococcaceae and Streptomycetaceae.

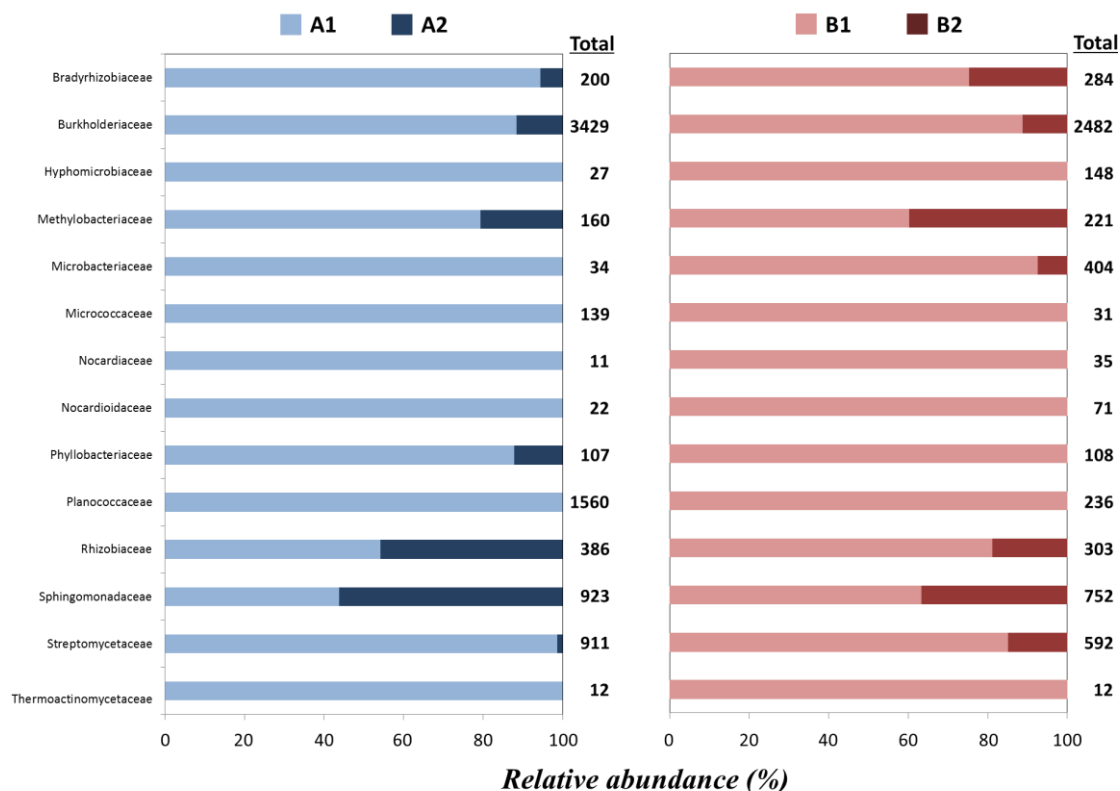


Figure 7. Relative abundances of the microbial families showing a similar trend at the beginning and at the end of the biofiltration process, and the total of identifications for each family at each biofilter (right, bold numbers).

3.6. Statistical evaluation of physical-chemical and microbiological parameters by PCA

Figure 8 shows the loadings and scores plot obtained from the physical-chemical variables (8A and 8A') and from the microbial analysis (8B and 8B') for both biofilters. Both figures show the PC1 and PC2 obtained, which explained 95 % and 89 % of the total variability for physical-chemical variables and for microbial parameters,

respectively. Previous studies reported that PCA is an adequate chemometric tool to identify patterns, similarities or differences between different systems, wastes, substrates and even experiments (Gil et al., 2018; Toledo et al., 2019b).

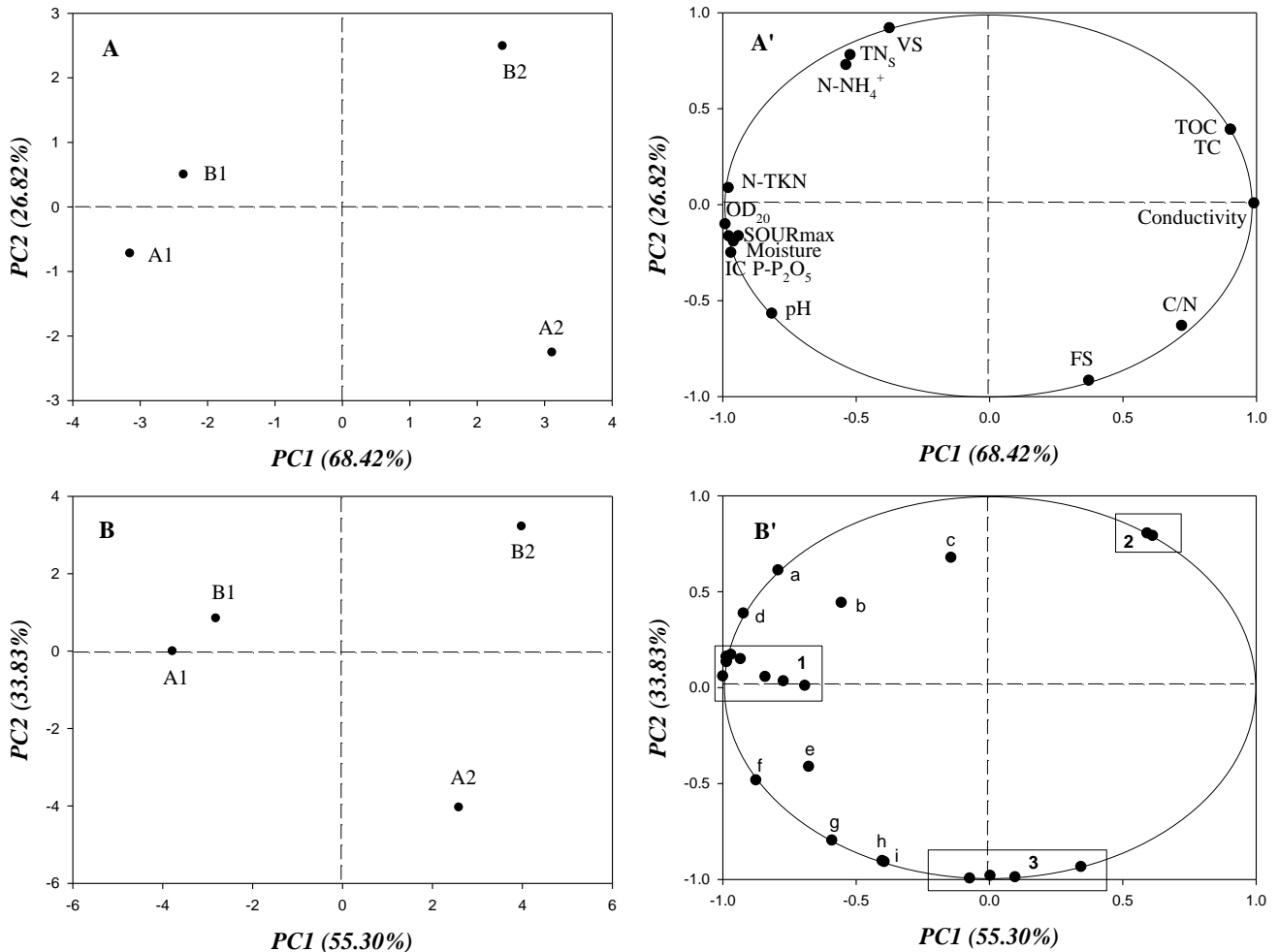


Figure 8. (A, B) Loadings plots and (A', B') scores plots obtained by PCA from the physical-chemical variables and microbial communities for biofilters A and B. (a: Methylobacteriaceae; b: Moraxellaceae; c: Pseudomonadaceae; d: Bradyrhizobiaceae; e: Xanthomonadaceae; f: Rhizobiaceae; g: Acetobacteraceae; h: Beijerinckiaceae; i: Sphingomonadaceae).

As can be seen, similarities and differences between biofilters A and B at the beginning and at the end of the biofiltration system were detected. At the beginning of the process, both biofilters seem to have the same physical-chemical and microbial characteristics according to the loading plots (8A and 8B), since A1 and B1 are located relatively close. In this context and considering the scores plots (8A' and 8B'), the physical-

chemical parameters, such as pH, moisture, OD₂₀, SOUR_{max}, N-TKN and P-P₂O₅ and the families (square number 1), such as Phyllobacteriaceae, Erythrobacteraceae, Brucellaceae, Burkholderiaceae, Rhizobiales, Hyphomicrobiaceae and Rhodocyclaceae, were primarily responsible for the similarity between both biofilters at the beginning of the process. However, significant differences are shown at the end of both biofilters since A2 and B2 are far apart. In this sense and taking into account the physical-chemical variables, the joint evaluation of Figures 8A and 8A' reveals that A2 is more influenced by C/N and FS at the end of the experimentation in biofilter A and B2 is markedly related to the soluble matter (TOC and TC) at the end of biofiltration with biofilter B. According to Figures 8B and 8B', the microbial behavior was also opposite at the end of both process and A2 and B2 are far apart. Specifically, the square identified as 2 shows the predominance of Enterobacteriaceae and Oxalobacteraceae at the end of biofilter B and square number 3 highlighted that Rhodobacteraceae, Comamonadaceae, Caulobacteraceae and Alcaligenaceae were more relevant under the study conditions of biofilter A. These results are in line with the relative abundances of microbial families identified in Figure 6. It is important to emphasize that the differences between both biofilters are mainly due to the different operational conditions at which they were subjected, such as changes in butyric vapor pressure (butyric bath temperature) in the case of the biofilter A and progressive increase in gas flowrate for biofilter B.

4. Conclusions

The following conclusions can be drawn from studying two biofiltration systems exposed to butyric acid under different operational conditions allowed to assess their physical-chemical, microbial and olfactometric properties:

- Odor derived from the gas stream containing butyric acid was successfully minimized during the biofiltration process at high removal efficiencies (98-100 %). However, the acidic character of the gas stream affected the pH and nutrients of the packing material at high odor loads and, as a consequence, the microbiota responsible for biodegrading butyric acid decreased.
- Changes in vapor pressure of butyric acid were related to higher butyric concentrations in the gas stream, which could influence the removal efficacy of the biofiltration system negatively as this affected the odor load and caused stress on the microbiota. Therefore, the conditions analyzed in biofilter A would be the most unfavourable to minimize odor under the study conditions.
- The diversity of phylums evaluated showed similar identifications at the beginning of the biofiltration (A1 and B1), while taxons were heterogenous at the end (A2 and B2) because of the different operational conditions. Nevertheless, Proteobacteria were found to be the most abundant phylum regardless of the operating conditions (58–92 %).
- A linear relationship between odor inlet load and removal capacity under the operational conditions of biofilter B was found ($r^2 = 0.9984$). Moreover, the average capacity of odor elimination was 88 % under such conditions, even with odor concentrations of 33,000 ou_E/m³.
- Finally, significant differences were detected at the end of the experimentation in both biofilters by PCA, according to their physical-chemical and microbial characteristics and because of the different operational conditions implemented.

Acknowledgements

The authors are very grateful to the Ministry of Science and Innovation with Projects CTQ2014-60050-R and CTM2017-88723-R, European Regional Development Fund

with Project UCO-FEDER-1262384-R and Chelonia Association (Mares Circulares project) for funding this research. The authors would like to thank the Plan Propio de Investigación 2019 de la Universidad de Córdoba for the financial support provided. We also wish to express our gratitude to Inmaculada Bellido and María Luisa López for their contribution to this research.

References

- Cabeza, I.O., López, R., Giraldez, I., Stuetz, R.M., Díaz, M.J., 2013. Biofiltration of α -pinene vapours using municipal solid waste (MSW) - Pruning residues (P) composts as packing materials. *Chem. Eng. J.* 233, 149–158.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.032>
- Cheng, Z., Feng, K., Xu, D., Kennes, C., Chen, J., Chen, D., Zhang, S., Ye, J., Dionysiou, D.D., 2019. An innovative nutritional slow-release packing material with functional microorganisms for biofiltration: Characterization and performance evaluation. *J. Hazard. Mater.* 366, 16–26.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.070>
- Chica, A., Mohedo, J.J., Martín, M.A., Martín, A., 2003. Determination of the Stability of MSW Compost Using a Respirometric Technique. *Compost Sci. Util.* 11, 169–175. <https://doi.org/10.1080/1065657X.2003.10702122>
- Dhamodharan, K., Varma, V.S., Veluchamy, C., Pugazhendhi, A., Rajendran, K., 2019. Emission of volatile organic compounds from composting: A review on assessment, treatment and perspectives. *Sci. Total Environ.*
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133725>
- Dong, D., Yan, A., Liu, H., Zhang, X., Xu, Y., 2006. Removal of humic substances from soil DNA using aluminium sulfate. *J. Microbiol. Methods* 66, 217–222.
<https://doi.org/10.1016/j.mimet.2005.11.010>

- Dorado, A.D., Lafuente, J., Gabriel, D., Gamisans, X., 2010. The role of water in the performance of biofilters: Parameterization of pressure drop and sorption capacities for common packing materials. *J. Hazard. Mater.* 180, 693–702.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.093>
- Elías, A., Barona, A., Ríos, F.J., Arreguy, A., Munguira, M., Peñas, J., Sanz, J.L., 2000. Application of biofiltration to the degradation of hydrogen sulfide in gas effluents. *Biodegradation* 11, 423–427. <https://doi.org/10.1023/A:1011615906278>
- EN 13725, 2003. Air Quality - Determination of Odour Concentration by Dynamic Olfactometry. European Committee for Standardization, Brussels.
- Estrada, J.M., Kraakman, N.J.R. (Bart.), Lebrero, R., Muñoz, R., 2012. A sensitivity analysis of process design parameters, commodity prices and robustness on the economics of odour abatement technologies. *Biotechnol. Adv.*
<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.02.010>
- Gil, A., Toledo, M., Siles, J.A., Martín, M.A., 2018. Multivariate analysis and biodegradability test to evaluate different organic wastes for biological treatments: Anaerobic co-digestion and co-composting. *Waste Manag.* 78, 819–828.
<https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2018.06.052>
- González, D., Colón, J., Sánchez, A., Gabriel, D., 2019. A systematic study on the VOCs characterization and odour emissions in a full-scale sewage sludge composting plant. *J. Hazard. Mater.* 373, 733–740.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.131>
- ISO4833-1, 2013. Microbiology of the food chain -- Horizontal method for the enumeration of microorganisms -- Part 1: Colony count at 30 degrees C by the pour plate technique.
- Kennes, C; Veiga, M.C., 2001. Bioreactors for waste gas treatment, in: Alloway, B.J.

- (Ed.), Kluwer Academic Publisher. Springer Science+Business Media Dordrecht, p. 312. <https://doi.org/10.1007/978-94-017-0930-9>
- Luo, H., Yang, R., Zhao, Y., Wang, Z., Liu, Z., Huang, M., Zeng, Q., 2018. Recent advances and strategies in process and strain engineering for the production of butyric acid by microbial fermentation. *Bioresour. Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.007>
- Moussavi, G., Bahadori, M.B., Farzadkia, M., Yazdanbakhsh, A., Mohseni, M., 2009. Performance evaluation of a thermophilic biofilter for the removal of MTBE from waste air stream: Effects of inlet concentration and EBRT. *Biochem. Eng. J.* 45, 152–156. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2009.03.008>
- Nagata, Y., 2003. Measurement of Odor Threshold by Triangle Odor Bag Method. *Odor Meas. Rev.* 118–127.
- Njalam'mano, J.B.J., Chirwa, E.M.N., 2019. Indigenous butyric acid-degrading bacteria as surrogate pit latrine odour control: isolation, biodegradability performance and growth kinetics. *Ann. Microbiol.* 69, 107–122. <https://doi.org/10.1007/s13213-018-1408-1>
- Njalam'mano, J.B.J., Chirwa, E.M.N., 2018. Isolation, identification and characterisation of butyric acid degrading bacterium from pit latrine faecal sludge. *Chem. Eng. Trans.* 64, 445–450. <https://doi.org/10.3303/CET1864075>
- Otten, L., Afzal, M.T., Mainville, D.M., 2004. Biofiltration of odours: Laboratory studies using butyric acid. *Adv. Environ. Res.* 8, 397–409. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(02\)00119-3](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(02)00119-3)
- Qamaruz-Zaman, N., Milke, M.W., 2012. VFA and ammonia from residential food waste as indicators of odor potential. *Waste Manag.* 32, 2426–2430. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2012.06.023>

Ramírez-Sáenz, D., Zarate-Segura, P.B., Guerrero-Barajas, C., García-Peña, E.I., 2009.

H₂S and volatile fatty acids elimination by biofiltration: Clean-up process for biogas potential use. *J. Hazard. Mater.* 163, 1272–1281.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.129>

Shareefdeen, Z., Singh, A., 2005. *Biotechnology for odor and air pollution control*,

Biotechnology for Odor and Air Pollution Control.

<https://doi.org/10.1007/b138434>

Shen, D., Yin, J., Yu, X., Wang, M., Long, Y., Shentu, J., Chen, T., 2017. Acidogenic

fermentation characteristics of different types of protein-rich substrates in food waste to produce volatile fatty acids. *Bioresour. Technol.* 227, 125–132.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.048>

Sheridan, B.A., Curran, T.P., Dodd, V.A., 2003. Biofiltration of n-butyric acid for the

control of odour. *Bioresour. Technol.* 89, 199–205. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00045-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00045-2)

Stein, U.H., Wimmer, B., Ortner, M., Fuchs, W., Bochmann, G., 2017. Maximizing the production of butyric acid from food waste as a precursor for ABE-fermentation.

Sci. Total Environ. 598, 993–1000. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.139>

The US Department of Agriculture and The US Composting Council, 2002. *Test*

Methods for the Examination of Composting and Compost (TMECC). Edaphos International, Houston (TX).

Toledo, M., Guillot, J.M., Siles, J.A., Martínez, M.A., 2019a. Permeability and

adsorption effects for volatile sulphur compounds in Nalophan sampling bags: Stability influenced by storage time. *Biosyst. Eng.* 188, 217–228.

<https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2019.10.023>

Toledo, M., Gutiérrez, M.C., Siles, J.A., Martín, M.A., 2019b. Odor mapping of an

- urban waste management plant: Chemometric approach and correlation between physico-chemical, respirometric and olfactometric variables. *J. Clean. Prod.* 210, 1098–1108. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2018.11.109>
- Webster, T.S., Devlinny, J.S., Torres, E.M., Basrai, S.S., 1997. Microbial ecosystems in compost and granular activated carbon biofilters. *Biotechnol. Bioeng.* 53, 296–303. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0290\(19970205\)53:3<296::AID-BIT8>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0290(19970205)53:3<296::AID-BIT8>3.0.CO;2-D)
- Xiang, H., Lu, X., Yin, L., Yang, F., Zhu, G., Liu, W., 2013. Microbial community characterization, activity analysis and purifying efficiency in a biofilter process. *J. Environ. Sci. (China)* 25, 677–687. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60089-8](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60089-8)
- Yang, C., Suidan, M.T., Zhu, X., Kim, B.J., Zeng, G., 2008. Effect of gas empty bed contact time on performances of various types of rotating drum biofilters for removal of VOCs. *Water Res.* 42, 3641–3650. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.05.012>
- Yang, Y., Allen, E.R., 1994. Biofiltration Control of Hydrogen Sulfide 1. Design and Operational Parameters. *J. Air Waste Manag. Assoc* 44, 863–868. <https://doi.org/10.1080/1073161X.1994.10467287>
- Zhang, L., Zhang, Y., Gamal El-Din, M., 2019. Integrated mild ozonation with biofiltration can effectively enhance the removal of naphthenic acids from hydrocarbon-contaminated water. *Sci. Total Environ.* 678, 197–206. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.302>

BLOQUE II

EVALUACIÓN DE UN SISTEMA DE BIOFILTRACIÓN A ESCALA INDUSTRIAL: ESTUDIO DEL RENDIMIENTO COMO SISTEMA DE CONTROL DE EMISIONES DE COV E IMPACTOS DERIVADOS

SECTION II

EVALUATION OF AN INDUSTRIAL SCALE BIOFILTRATION SYSTEM: STUDY OF PERFORMANCE AS A CONTROL SYSTEM FOR VOC EMISSIONS AND DERIVED IMPACTS

Environmental performance of an industrial biofilter: Relationship between photochemical oxidation and odorous impacts

II. Resumen del Bloque

Las plantas de tratamiento de residuos sólidos urbanos resultan ser un importante foco de impactos ambientales, sobre todo cuando éstas se localizan cercanas a núcleos de población. La gestión de los residuos en estas instalaciones, desde que se reciben en la planta hasta que son tratados, valorizados o depositados en vertedero, conlleva un conjunto de procesos físicos, químicos y biológicos que suponen la generación de emisiones a la atmósfera. Sin duda, la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos resulta ser la más problemática, respecto a la generación de impactos ambientales, debido a su descomposición y a la gran cantidad en la que se generan.

El compostaje es una tecnología de tratamiento, de los residuos orgánicos, eficaz y respetuosa con el medio ambiente, sobre todo comparada con otras opciones de tratamiento como la incineración o la deposición en vertedero. A pesar de esto, el éxito operativo del proceso de compostaje se puede ver amenazado por el potencial inherente del mismo de generar emisiones olorosas y otros impactos ambientales derivados de la emisión de compuestos volátiles (Morgan-Sagastume y Noyola, 2006). De modo que, resulta crucial que un proceso, que se presenta como una solución, no se convierta en un nuevo problema.

La tecnología de biofiltración es actualmente una de las más utilizadas para la eliminación de compuestos volátiles orgánicos e inorgánicos procedentes de corrientes residuales industriales. Sus principales ventajas son los bajos costes de mantenimiento y operación y, además, como producto del tratamiento se obtienen productos inocuos. Diversos autores han demostrado que es una tecnología adecuada para mitigar las emisiones olorosas y de COV (Pearson y col. 1992; Nicolai and Janni, 2000; Lee y col. 2013).

La eliminación de compuestos volátiles en los sistemas de biofiltración se produce a través de los procesos de adsorción y oxidación. El proceso de adsorción se produce más rápido que el de oxidación, por lo que la elección de un medio con gran capacidad de adsorción aumenta las posibilidades de lograr una buena eficacia. Estos materiales pueden ser compost maduro, restos de poda, virutas de madera, turba o una combinación de estos con materiales inorgánicos.

El objetivo de este estudio es evaluar el rendimiento de un biofiltro industrial instalado en una planta de gestión de residuos urbanos, desde el punto de vista ambiental y de eficacia del proceso. Específicamente, se ha evaluado el impacto ambiental potencial en términos de generación de ozono a nivel troposférico, debido a la emisión de COV implicados en la oxidación fotoquímica, y la emisión de olor derivado del proceso de gestión de los RSU y tratamiento mediante compostaje de su fracción orgánica, bajo cuatro condiciones de aireación diferentes.

La GC-TOFMS se ha utilizado para realizar la caracterización química de las corrientes gaseosas, mientras que la olfatometría dinámica se ha utilizado para llevar a cabo el análisis sensorial de concentración global de olor. Se han detectado un total de 95 compuestos pertenecientes a 12 familias diferentes de COV.

Mediante el análisis de componentes principales se ha evaluado la mayor o menor influencia en la variabilidad de la muestra de las diferentes familias de COV identificadas en cada una de las categorías de impacto analizadas. Además, se ha realizado un análisis multivariante a través de regresión lineal multivariante para evaluar la correlación entre la oxidación fotoquímica y el impacto por malos olores, algo que nunca antes había sido descrito en la bibliografía científica.

Los resultados obtenidos evidencian que la oxidación fotoquímica y la emisión de olores son importantes impactos ambientales derivados de las instalaciones de gestión y tratamiento de residuos sólidos urbanos, incluyendo el compostaje de su fracción orgánica. Se ha encontrado que ambos impactos se encuentran fuertemente relacionados para el conjunto de familias de compuestos químicos detectadas, a excepción de los furanos por no ser compuestos olorosos. A su vez, se ha demostrado que el sistema de biofiltración analizado es una tecnología adecuada para la eliminación de los compuestos que generan ambos impactos, encontrándose fuertemente condicionada su eficacia por el modo de aireación de la zona de compostaje. La preponderancia de compuestos de biodegradación aerobia o anaerobia en el proceso de compostaje afecta notablemente a la eficacia de biodegradación posterior en el biofiltro, generándose incluso algunos compuestos no deseados en el propio biofiltro.

Bibliografía

Morgan-Sagastume, J.M., Noyola, A. 2006. Hydrogen sulfide removal by compost biofiltration: Effect of mixing the filter media on operational factors. *Bioresource Technology*, 97(13), pp. 1546-1553.

Lee, S.H., Li, C., Heber, A.J., Ni, J., Huang, H. 2013. Biofiltration of a mixture of ethylene, ammonia, n-butanol, and acetone gases. *Bioresource Technology*, pp. 127, 366-377.

Nicolai R.E., Janni K.A., 2001. Biofilter media mixture ratio of wood chips and compost treating swine odors, *Water Science and Technology*. 44, pp. 261–267.

Pearson C.C., Phillips V.R., Green G., Scotford I.M., 1992. A minimum-cost biofilter for reducing aerial emissions from a broiler chicken house. *Studies in Environmental Sciences*, 51, 2 pp. 45–254.

II.1. Breve descripción del artículo: “Environmental performance of an industrial biofilter: Relationship between photochemical oxidation and odorous impacts.”

Las técnicas biológicas se utilizan ampliamente para tratar corrientes gaseosas derivadas de plantas de tratamiento de residuos. La generación de compuestos orgánicos volátiles (COV) es una de las principales fuentes de contaminación en las instalaciones de compostaje de las que se desprenden los malos olores. Además, la generación de smog fotoquímico, con otros gases como los NO_x, puede producir ozono a nivel del suelo debido a su potencial de creación de ozono fotoquímico (POCP).

En este trabajo se evaluó el rendimiento de un biofiltro industrial desde un punto de vista medioambiental. Específicamente, se evaluó el impacto ambiental potencial en términos de oxidación fotoquímica y emisión de olores, derivados del proceso de compostaje llevado a cabo en un reactor, bajo cuatro condiciones de aireación diferentes.

Se realizó la caracterización química de las corrientes gaseosas, a través de la técnica cromatografía de gases-espectrometría de masas de tiempo de vuelo (GC-TOFMS), mientras que se utilizó la olfatometría dinámica para realizar el análisis sensorial.

Se seleccionaron un total de 95 compuestos pertenecientes a 12 familias diferentes de COV. El análisis de componentes principales reveló la influencia de cada familia de COV en cada categoría de impacto y explicó el 88% de la varianza total. Se utilizó regresión multivariante para estudiar la correlación entre la oxidación fotoquímica y el impacto del olor, algo que nunca antes había sido estudiado.

Las correlaciones obtenidas ($r \geq 0,97$) evidenciaron la relación directa entre estos dos impactos. Se demostró que la oxidación fotoquímica y la emisión de olores son importantes impactos ambientales derivados de las instalaciones de compostaje, cuya minimización podría realizarse mediante sistemas de biofiltración.



**Environmental performance of an industrial biofilter:
Relationship between photochemical oxidation and odorous
impacts**

Reyes, J.^a, Gutiérrez, M.C.^a, Toledo, M.^a, Vera, L.^b, Sánchez, L.^c,
Siles, J.A.^a, Martín, M.A.^{a,*}

^a Department of Chemical Engineering, University of Córdoba, Campus Universitario de Rabanales, Carretera N-IV, km 396, Edificio Marie Curie (C-3), 14071 Córdoba, Spain.

^b Odournet SL, Av. Corts Catalanes, 5–7, Nave 3, Parc Empresarial Trade Center, 08173 Sant Cugat del Vallès, Barcelona, Spain.

^c Department of Inorganic Chemistry, University of Córdoba, Campus Universitario de Rabanales, Carretera N-IV, km 396, Edificio Marie Curie (C-3), 14071 Córdoba, Spain.

*Corresponding author: e-mail: iq2masam@uco.es

Abstract

Biological techniques are widely used in the treatment of gaseous streams in waste treatment plants. Volatile organic compounds (VOCs) are one of the principal pollution sources in composting facilities. In this work, the performance of an industrial biofilter was evaluated from an environmental point of view. Specifically, this study evaluated the potential impact in terms of photochemical oxidation and odour emission derived from composting in a vessel under four different aeration conditions. Gas chromatography–time-of-flight mass spectrometry was used to perform the chemical characterisation of the streams, while dynamic olfactometry was used for the sensorial analysis. A total of 95 compounds belonging to 12 different families of VOCs were selected. Principal component analysis revealed the influence of each VOC family on

each impact category, explaining 88% of the total variance, and multivariate regression was used to study the correlation between photochemical oxidation and odour impact, which has never been evaluated before. The correlations obtained ($r \geq 0.97$) evidenced the direct relationship between these two impacts. Photochemical oxidation and odour emission were proven to be important environmental impacts derived from composting facilities, where biofiltration might be a good solution for the abatement of such impacts.

Keywords: biofilter; composting; dynamic olfactometry; odour concentration; photochemical oxidation; volatile organic compounds.

1. Introduction

The growth of the world population in recent times has been accompanied by an increase in the amount of municipal solid waste (MSW) generated. In fact, recent publications estimate that 1.7–1.9 billion tonnes of MSW are generated every year in the world, which represent 46% of the total waste generated (UNEP, 2011). This quantity is expected to increase up to 2.2 billion tonnes by 2025 (Hoornweg and Bhada-Tata, 2012). The European Community set the reduction of the negative impacts associated with waste generation as strategic goal and advocates the member states adopt the most efficient options for waste management (EC, 2008). In this sense, composting is considered one of the most effective ways to manage the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW), particularly bio-waste. Composting is based on the biological transformation of organic matter under aerobic and controlled conditions into a stable and sanitised product called compost (López-González et al., 2015). However, although composting is considered to be environmentally friendly, the process generates certain environmental impacts that need to be assessed.

Volatile organic compounds (VOCs) are one of the main air pollutants derived from composting plants. Odour emissions and the formation of photochemically reactive species are the most influential impacts associated with VOCs in the environment. When these compounds are released into the atmosphere a fast transformation leads to the generation of air pollutants such as benzene, toluene and acetaldehyde, among others (Delhoméie et al., 2002). The high volatility of VOCs and their capacity to react with NO_x in the atmosphere generate negative effects on the environment as well as severe impacts on human health and wellbeing (Derwent et al., 1996; Altendsted and Pleijel, 1998). In fact, VOC emission is regulated by EU Council Directive 1999/13/EC.

Although the European Union (EU) does not yet have specific regulation on odour emission, a legal framework has been established in some countries from which concentration and emission thresholds of odour-generating compounds are regulated (France, Belgium, the United Kingdom, Germany and the Netherlands). Public criticism of odour emission has led to the intensification of its efficient monitoring and control (Otten et al., 2004). According to the literature, odour emissions generated in composting are composed mainly of VOCs and some volatile sulphur compounds (VSCs) such as methyl mercaptan (CH₃SH), dimethyl sulphide (CH₃)₂S and dimethyl disulphide (CH₃)₂S₂, as well as organic and inorganic nitrogen derivatives such as ammonia (NH₃) and amines. All are produced during the degradation of organic wastes (Zarra et al., 2008; Delgado-Rodríguez et al., 2010; Gutiérrez et al., 2015). Furthermore, odour emission measurements are particularly complex, because the odorous streams generated are composed of a mixture of odorants whose odour threshold values (OTVs) may be below the analytical detection limit. The techniques available for monitoring odour emissions are intended to identify a subjective feeling and to quantify the odour emitted from the source, as in the case of dynamic olfactometry (Bruno et al., 2007).

Odour concentration is the most used variable to characterise odours. The European Standard EN:13725 defines odour concentration as odour units per cubic metre (ou_E/m^3), so that one odour unit (1 ou_E) is associated with a specific concentration of the reference odorant n-butanol (Brancher et al., 2017).

VOCs are also responsible for the generation of photochemical smog due to their photochemical ozone creation potential (POCP), which results from the reaction of VOCs in the presence of NO_x under the influence of solar radiation to produce tropospheric ozone (Guinée et al., 2002). The efficient photodissociation of NO_2 is catalysed by $\cdot\text{OH}$ radicals and generates ozone as follows (Jenkin and Hayman, 1999):



The hydroxyl radical, $\cdot\text{OH}$, is the last step in the sequence $\text{RO}_2 \rightarrow \text{RO}\cdot \rightarrow \text{HO}_2 \rightarrow \cdot\text{OH}$, involving radicals originating in the degradation of VOCs. The whole process, also including the reactions inhibiting ozone formation, is peculiar to each VOC formula because of the different relative lifetimes, oxidation rates, sizes and structures of the radicals generated. For this reason, it is necessary to calculate POCP values for individual VOCs. Nowadays a database of values for a large number of VOC species is available in the literature (Derwent et al., 1996; Altendstedt and Pleijel, 1998; Derwent et al., 2007).

Different techniques have been developed efficiently to eliminate or minimise odorous emissions. These techniques can be divided into physical-chemical techniques such as adsorption on activated carbon, incineration or chemical scrubbing, and biological techniques such as biofiltration or biotrickling (Cai and Sorial, 2009). In recent years, biological techniques have been reported as being technologically feasible systems for

treating contaminated gaseous streams, as well as being cost-efficient and environmentally friendly for removing low concentrations of VOCs and odours compared to physical-chemical methods (Shareefdeen et al., 2002). Among the main biological techniques, biofiltration takes place in bioreactors widely known as biofilters, which are packed with an organic material or a mixture. The contaminated stream passes through the biofilter, where the odorous pollutants are adsorbed on the surface and degraded by microorganisms to odourless products such as CO₂ and H₂O (Hort et al., 2009).

To determine the efficiency of a biofilter in terms of removing or minimising VOCs, complementary analytical methods are desirable. In this sense, gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and olfactometry techniques have been used in a complementary manner by many researchers (Capelli et al., 2008; Muñoz et al., 2010; Murphy et al., 2014). Gas chromatography-time-of-flight-mass spectrometry (GC-ToFMS) is a sophisticated technique for the identification and quantification of compounds at very low concentrations (Gutiérrez et al., 2015). This technique allows determination of almost 50% more chemical compounds in the same sample than conventional GC-MS (Vera et al., 2012). The main goal of this study was to evaluate the relationship between two environmental impacts related to VOC emission: POCP values and nuisance odours, which have not been previously evaluated. The second main purpose was to identify the VOC families with the highest incidence in each of the evaluated impacts. To achieve both objectives, the data obtained by GC-ToFMS were evaluated by principal component analysis (PCA) and correlated by multivariate regression, ensuring the simplification of the great amount of data obtained through such analytical techniques. Finally, the efficacy of an industrial biofilter was evaluated

in terms of the abatement of VOC emission generated in the composting process of OFMSW.

2. Materials and methods

2.1. Scope definition

In this study, the VOC removal efficacy of an industrial biofilter located in a waste management plant (WMP) in Barcelona (Spain) was monitored. To assess a process or system, a functional unit must be established. The functional unit chosen for this study was the removal of VOC emissions, expressed as $\text{kg/m}^3 \cdot \text{year}$.

2.2. Description of the treatment plant

Composting took place in a completely closed reactor vessel of about $108,990 \text{ m}^3$ total capacity (of which 15–20% is occupied by the substrate to be composted). Conveyor belts carry the composting material into the vessel, which divided into six zones, where zone 1 contains the least mature material and zone 6 the most mature material. The vessel aeration system is designed with the following components: (1) A flow of $130,000 \text{ m}^3/\text{h}$ of air from plant activities different from the composting process is transported to a common collector; (2) Four fans of $26,500 \text{ m}^3/\text{h}$ maximum capacity are used to extract air from the ground, which can be programmed to work according to the process requirements; and (3) Two additional fans work in continuous mode with a maximum capacity of $30,000 \text{ m}^3/\text{h}$. The six fans are regulated in such a manner that together they extract $130,000 \text{ m}^3/\text{h}$.

The generated gas flow is transported to a common plenum previously treated with an acidic solution to remove the NH_3 contained in the gas stream. Finally, a flow of $271,891 \text{ m}^3/\text{h}$ is transported to the biofiltration system for final treatment. The polluted air from this collector passes through four humidifiers that conduct the odour emissions

to a common plenum with the same capacity as the common collector. The biofiltration system, to which the stream of gases to be treated is conducted, is composed of four independent modules of approximately 600 m^3 volume each, all of them filled with heather pruning. Each module is subjected to a load of approximately $115 \text{ m}^3/\text{h}\cdot\text{m}^2$. The flow emitted by each of the four modules converges in a chimney of 24.5 m height and 2.4 m diameter, with a final output flow of approximately $271,891 \text{ m}^3/\text{h}$. A diagram of the biofiltration system in the treatment plant is shown in Fig. 1.

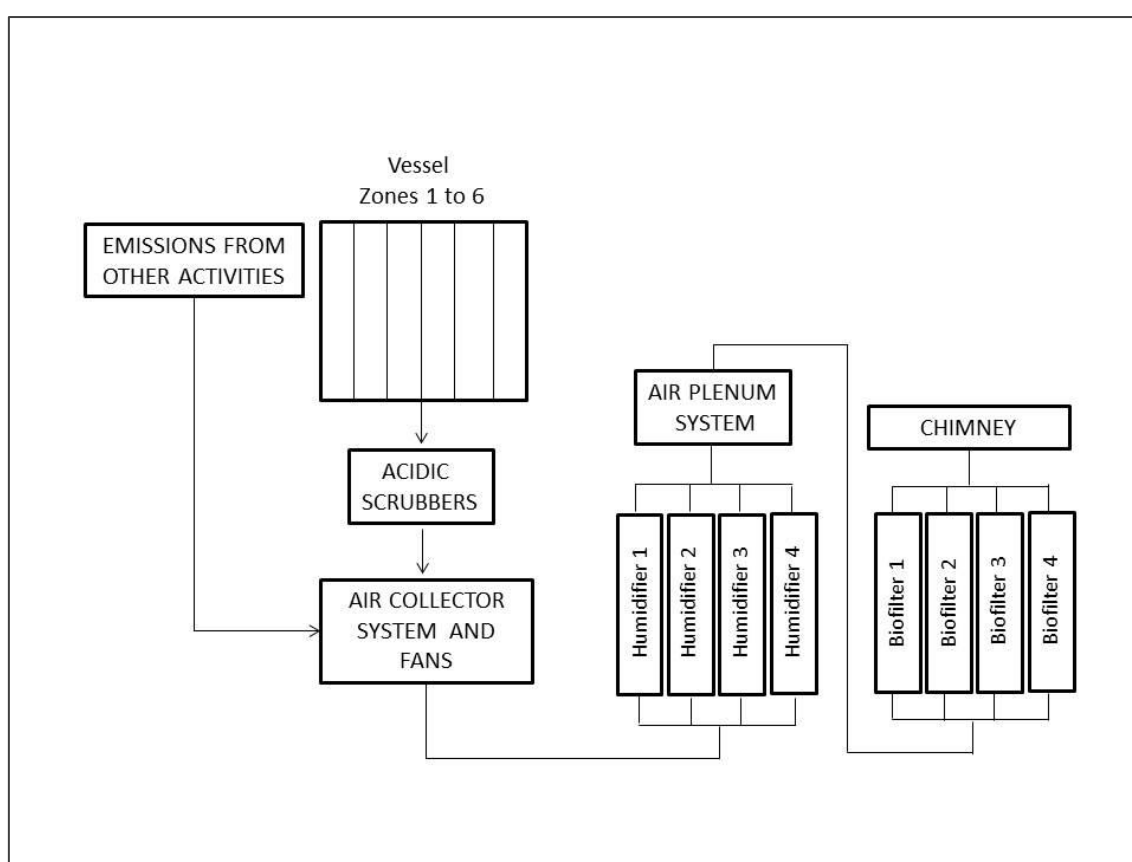


Figure 1. Diagram of the biofiltration system located at the composting plant.

Four sets of samples were taken during the two months of the sampling period (12th October to 3rd December 2012), with three replicates per sampling set. Mean values and standard deviation are presented in this research study. During this time, four different aeration conditions were programmed, corresponding to each of the samplings carried out (a total of 48 samples). The study of aeration conditions of the compostable material

from zone 1 (the least mature material) to zone 6 (the most mature material) was considered essential to evaluate the performance of the biofilter. The different aeration conditions correspond to each of the four samplings, which were programmed as shown in Table 1.

Table 1. Aeration conditions for each sampling.

Sampling 1	All the different zones of the composting vessel were aerated intermittently depending on the aeration needs of the process.
Sampling 2	Only Zone 1 was aerated in continuous mode, while the rest of the areas were not aerated.
Sampling 3	Only Zone 6 was aerated in continuous mode; the rest of the areas were not aerated.
Sampling 4	Only the ambient air conveyed to the biofilter and the vessel floor was not aerated.

2.3. Sampling conditions

Emission samples were collected simultaneously, both at the different air inlets of the biofilter and at the chimney outlet. The average ambient temperature was 20.2 ± 1.9 °C, with biofilter inlet and chimney temperatures of 23.2 ± 3.5 and 24.1 ± 2.7 °C, respectively. The increase in temperature was a consequence of the biological processes taking place during composting in the plenum and biofilter. Sampling was carried out in accordance with standard EN-13725:2003, and the rate and the volumetric flow rate of the emissions were measured according to ISO 10780:1994.

The gas streams entering and exiting the biofilter had high moisture content (>98%). To avoid condensation of water during the sampling, samples were diluted with nitrogen (supplied by Abelló Linde). The dilutions of the samples were performed with a dynamic dilution probe that simultaneously collected and mixed the sample in the pipe with odour-free air.

The samples were collected in 8 L Nalophan® bags and subsequently characterised in terms of chemical composition by GC–TOFMS and in terms of odour concentration by dynamic olfactometry. Before performing both analyses, the nitrogen dilution factor used in each sample (within the range 2.0–3.5) was determined by measuring the oxygen concentration with a gas analyser (model ARCE-0658, Dräger).

2.4. Chemical analyses

The chemical composition of the collected gaseous samples was determined by GC–TOFMS. To perform this analysis, a sample volume was adsorbed onto a sorbent tube using a device known as Easy-VOC™ (Markes International Ltd), which is a hand-held sampling pump that permits the collection of sample volumes of air directly onto sorbent tubes without the need for calibrated pumps. The VOCs retained in the sorbent tubes were desorbed and analysed in the laboratory using a Thermal Desorber (TD, Unity 2, Markes International) linked to the GC–TOFMS (BenchTOF-dx, Almsco International). During the desorption stage, the tube was heated at 300 °C for 8 min. The internal cold trap (graphitised carbon) was kept at 10 °C during collection and heated quickly to 320 °C (3 min) during desorption. A split ratio of 30:1 was used and the carrier gas was helium (99.9999% purity). A DB-624 chromatography column with a length of 60 m, an internal diameter of 0.25 mm, and a film thickness of 1.40 µm was used. The running conditions for the GC were: initial temperature 40 °C (5 min) and 5 °C/min until a final temperature of 230 °C. The mass range was from 33 to 330 atomic mass units (amu).

The compounds were identified by comparing the mass spectra obtained with the reference mass spectra of the NIST2011 database (National Institute of Standards and Technology, United States) using Target View (Almsco International) software. For purposes of quantification, a solution containing Toluene-d8 (Neochema, GER) was

prepared in methanol. From this standard, 50 ng of Toluene-d8 was injected into an additional sorbent tube by the ‘spiking’ method using a Markes International™ calibration solution loading rig. Subsequently, the tube was analysed at the same chromatographic conditions as used for the real samples. The signal produced by Toluene-d8 was used as a pattern to quantify through direct comparison all the chromatographic signals obtained from the real samples; hence, only semiquantitative analyses were performed. Additional analyses of blanks (clean sorbent tubes) were performed before the analysis of the six samples. Traces of some target compounds determined by the analyses of blanks were subtracted from the signal obtained from the real samples to ensure that signals obtained were of compounds belonging exclusively to the real samples. A total of 14 VOC families and more than 500 compounds were identified by this method, from which 11 families and 95 representative compounds were chosen due to their presence in significant concentrations, their high photo-oxidative load or their low OTV (Table 2).

Table 2. Families and compounds identified by GC-TOFMS.

Family	Number of compounds	Compounds
Acids	1	Acetic acid
Alcohols	12	1-Butanol, 1-Butanol 2-methyl-, 1-Butanol 3-methyl-, Cyclohexanol, 1-hexanol 2-ethyl-, 1-Pentanol, 1-Propanol, 1-Propanol 2-methyl-, 2-Butanol (R)-, 2-Propanol 2-methyl-, Ethanol, Isopropyl alcohol
Aldehydes	4	Acetaldehyde, Butanal 3-methyl-, Methacrolein, Propanal 2-methyl-
Alkanes	24	Butane, Cyclohexane, Cyclohexane methyl-, Ethane 1-1-1-trichloro-, Heptane, Heptane 2-methyl-, Hexane 2-methyl-, Hexane 3-methyl-, n-Decane, n-Dodecane, Nonane, Nonane 2-methyl-, Nonane 3-methyl-, Nonane 4-methyl-, Octane, Octane 2-methyl-, Pentane, Pentane 2-2-dimethyl-, Pentane 2-methyl-, Pentane 3-methyl-, Propane, n-Hexane, Tetradecane, Undecane 2-2-dimethyl-
Alkenes	2	2-Butene, 1-Pentene
Aliphatics	5	Methylene chloride, Tetrachloroethylene, Trichloroethylene, Trichloromethane, Trichloromonofluoromethane
Aromatics	10	Benzene, Benzene 1-4-dichloro-, Benzene 1-ethyl-2-methyl-, Benzene propyl-, Ethylbenzene, Mesitylene, o-Xylene, p-Xylene, Styrene, Toluene
Esters	18	Acetic acid butyl ester, Acetic acid methyl ester, Butanoic acid ethyl ester, Butanoic acid methyl ester, Ethyl acetate, Heptanoic acid ethyl ester, Hexanoic acid 2-methylpropyl ester, Hexanoic acid butyl ester, Hexanoic acid ethyl ester, Hexanoic acid methyl ester, Hexanoic acid propyl ester, Isopentyl hexanoate, Methyl valerate, n-Propyl acetate, Octanoic acid ethyl ester, Pentanoic acid ethyl ester, Propane 2-ethoxy-2-methyl-, Propanoic acid 2-methyl- methyl ester
Ethers	4	Butane, 2-methyl-, Dimethyl ether, Methylal, Tetrahydrofuran
Ketones	9	2-Butanone, 2-Heptanone, 2-Hexanone, 2-Pentanone, Acetone, Acetophenone, Cyclohexanone, Methyl isobutyl ketone
Sulphides	2	Carbon disulphide, Disulphide dimethyl
Terpenes	4	t-Terpinene, α -Pinene, β -Pinene, D-Limonene
TOTAL	95	

2.5. Photochemical oxidation

For the calculation of the photo-oxidant formation indicator (POI), POCP was used as the characterisation factor. This is defined as the quotient of the increase in the ozone formed due to a determined VOC to ethylene, which is taken as reference, and the POCP for ethylene is defined as 100, as shown in Eq.1 (Andersson-Sköld et al., 2000):

$$POCP = \frac{\text{Ozone increment with the hydrocarbon}}{\text{Ozone increment with ethylene}} \times 100 \quad (\text{Eq.1})$$

where *POCP* is the photochemical ozone creation potential of each VOC (%).

In this way, *POCP* is expressed in kg ethylene eq/m³, since ethylene is used as a reference because its chemical degradation pathways are well defined and it is one of the most important ozone-forming VOC species (Guinée et al., 2002). The *POCP* values were calculated for each individual VOC following the databases reported in the literature (Derwent et al., 1996; Altendstedt and Pleijel 1998; Derwent et al., 2007), which are shown in Supplementary Material.

2.6. Olfactometry analysis

Dynamic olfactometry was used to determine the odour concentration (*ou_E/m³*) of the gaseous samples collected. This concentration represents the dilution ratio of the odorous sample in odour-free air that corresponds to the odour perception threshold, averaged for a panel of four assessors. Analyses were carried out using a TO8 olfactometer (Olfasense GmbH), which is based on the ‘Yes/No’ method.

In order to determine the odorous impact, the odour emission rate was calculated (Eq.2) considering the following variables: (1) ambient temperature of each sample, determined with a thermometer (model Testo 925); (2) atmospheric pressure, determined with a barometer (model Testo 511); (3) ambient and relative humidity of each sampling, calculated from the dry bulb temperature and wet bulb of the sample; (4) the section of the tube where the sample was measured; and (5) air flow of the pipe, determined with a pitot tube type L, according to International Standard ISO 10780: 1994.

$$OER (ou_E/s) = OC (ou_E/m^3) \cdot Q (m^3_{STP}/s) \quad (\text{Eq.2})$$

where *OER* is the odour emission rate (*ou_E/s*), *C* is the odour concentration (*ou_E/m³*) and *Q* is the standardised air flow rate at 0°C and 1 atm (*m³/s*).

2.7. Chemometric analysis

Chemometric analysis consisted of PCA and multivariate regression. Principal component analysis is designed to derive a small number of independent linear combinations from a set of measured variables from a large data set. The participation of the original variables in the PCA is given by the loadings, and the individual observations transformed are called scores (Pardo et al., 2013). This statistical application was carried out with the objective of detecting behaviour patterns in the different VOC families with regard to the two impact categories evaluated in this study. Furthermore, multivariate regression was performed to predict the possible correlation between the assessed variables. This statistical application predicts the dependent variable as a function of the 11 compound families, corresponding to the p-independent variables (Toledo et al., 2017). The dependent variable was estimated according to Eq.3:

$$y_{est} = \sum_{i=1}^{11} a_i \cdot x_i \quad (\text{Eq.3})$$

where y_{est} is the estimated variable, a_i is the influence coefficient of each family compounds and x_i is the value of the independent variable. PCA and multivariate regression were performed using Statistica 10.0 Software (StatSoft Inc. Tulsa, OK, USA).

3. Results and discussion

Different aeration conditions, were divided into four samplings, were evaluated in terms of biofiltration efficacy with regard to the elimination of VOCs and consequently, in terms of POCP reduction values and odour load.

3.1 Emission characterisation and POCP: Biofiltration efficacy

GC–TOFMS technique provided more than 500 VOCs of which 95 were selected and classified into 12 families of VOCs. Samples were taken both at the input and output of

the biofilter, which allowed the removal yield of the selected compounds to be determined under different aeration conditions. The released VOCs into the atmosphere origin photochemical oxidation processes because these compounds react with NO_x , $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{Cl}$ or $h\nu$; aldehydes, ketones and nitrated organic compounds being obtained as the major products, as described in Fig. 2. Moreover, the different radical species resulting from the VOC degradation participate ultimately in ozone generation (R.1), (R.2). Table 3 shows the efficacy in abatement of the POCP following the differences in POCP values measured at the inlet and the outlet (as equivalent ethylene mass per year) by considering the absolute contribution of all VOCs identified for the samplings of this study. Globally, samplings 1 and 4 showed a higher POCP abatement efficacy with values of 53.93% and 53.04%, respectively, being the aeration conditions completely different between them. Conversely, samplings 2 and 3 were less efficient, with 28.49% and 26.00% POCP abatement efficacy, respectively, maintaining similar conditions.

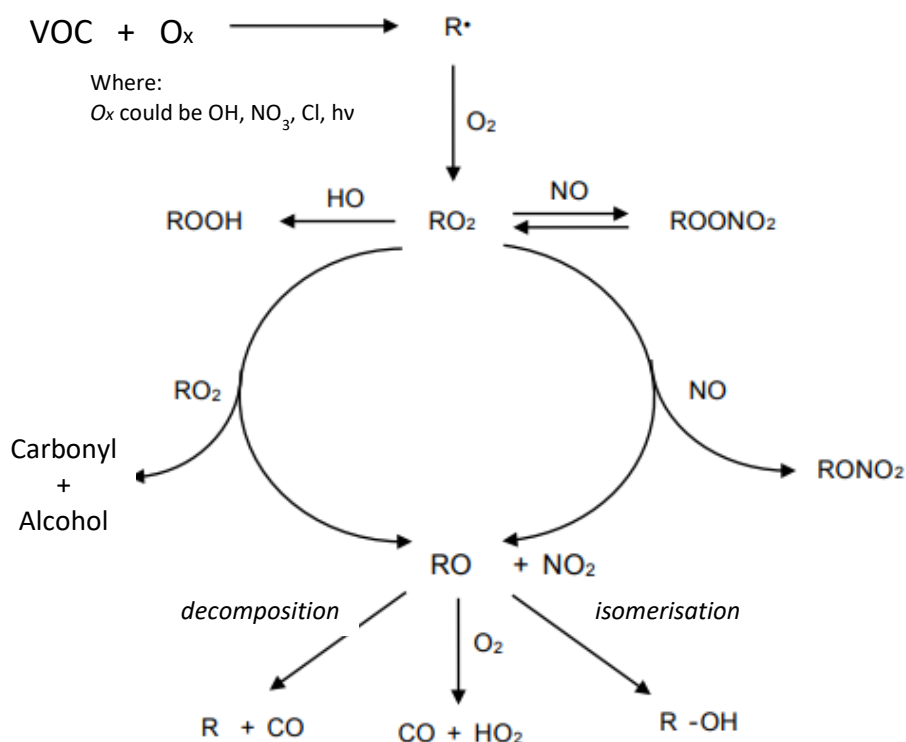


Figure 2. Atmospheric degradation scheme of VOCs (Atkinson and Arey, 2003).

Table 3. Absolute values and removal efficacy of the photochemical oxidation in all samplings.

Sampling	Inlet	Outlet	Efficacy of the abatement of the photochemical oxidation (%)
	Photochemical oxidation (kg C ₂ H ₄ eq/year)	Photochemical oxidation (kg C ₂ H ₄ eq/ year)	
1	5.81×10^4	2.68×10^4	53.93
2	1.05×10^5	7.53×10^4	28.49
3	2.46×10^4	1.82×10^4	26.00
4	4.78×10^4	2.24×10^4	53.04

In order to evaluate the percentage of elimination of VOCs in each sampling, the overall elimination efficacies were calculated for each sample and for each family identified.

The VOC removal efficacy (RE_{VOC}) was calculated as follows:

$$RE_{VOC} (\%) = \frac{(VOC \text{ Emissions}_{inlet}) - (VOC \text{ Emissions}_{outlet})}{VOC \text{ Emissions}_{inlet}} \times 100 \quad (\text{Eq.4})$$

In this sense, there is a proportionality between the removal efficacy in terms of concentration of families and POCP efficacy, since the factor applied in section 2.5 has no influence in percentage terms of efficacy. Fig. 3 shows the performance in terms of POCP abatement efficacy values under different sampling conditions.

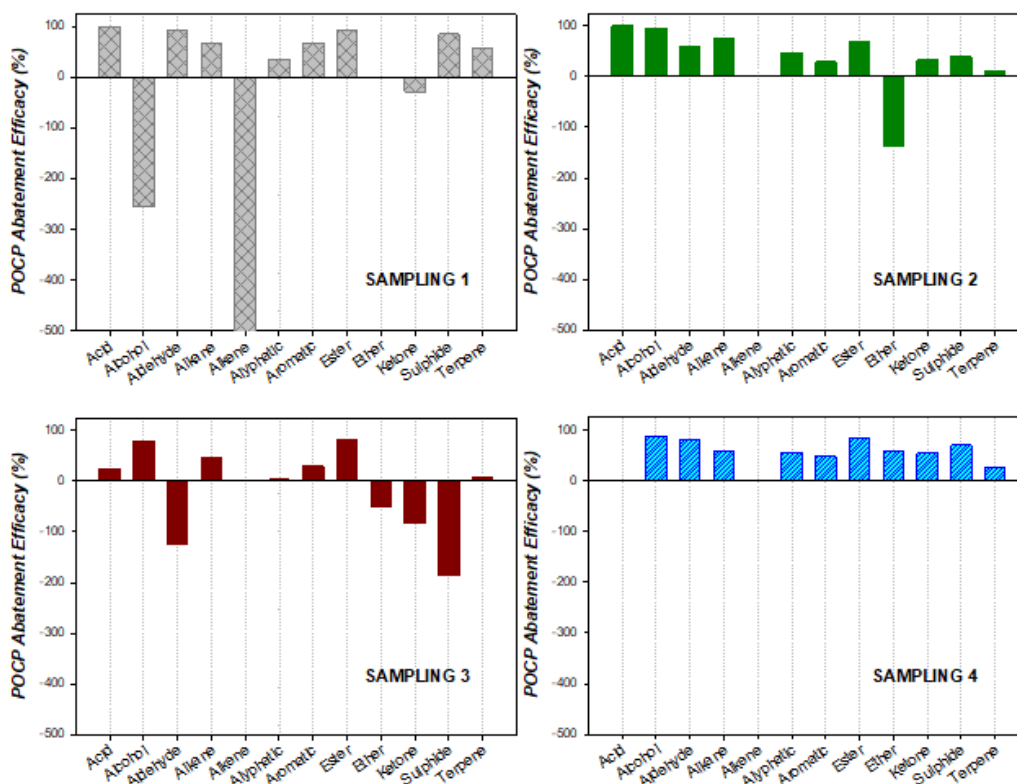


Figure 3. POCP abatement efficacies of each sampling.

The efficacies found for different samplings were in line with those obtained for the elimination of compounds. As can be observed, positive efficacy values are related to the elimination of compounds and negative values indicate the appearance of new families of compounds. With regard to the analysis of specific families of compounds, a comparison between the different samplings of similar overall efficacies was carried out. A similar performance was observed for samplings 1 and 3, although the aeration conditions were very different between them. In both samplings, the low removal of some families of compounds and the generation of some others might be associated with compounds previously adsorbed by the packed bed of the biofilter that were not degraded by microorganisms. Consequently, such compounds are released into the passing gas stream, and hence their concentrations increase at the biofilter outlet. Therefore, some compounds are not being retained in the biofilter, indicating a low concentration of active microorganisms or insufficient gas residence time to lead to their

complete degradation (Lebrero et al., 2012). Specifically, new families of compounds showed up in sampling 1, such as alcohols and alkenes or even, to a lesser extent, ketones. In the case of sampling 3, aldehydes and sulphides appeared in addition to ethers and ketones, the formation of these compounds families being typical under anaerobic conditions (Lebrero et al., 2013). Both samplings were less efficient in terms of POCP abatement due to the aeration conditions to which they were subjected.

On the other hand, samplings 2 and 4 revealed a similar behaviour in VOC removal efficacy. However, sampling 2 showed the generation of ether, which led to an increase in environmental impact. This leads us to deduce that the estimated POCP abatement efficacy is related to the elimination of families of compounds with high POCP, the aeration conditions being an important variable in the minimisation of POCP. The appearance of new compounds might be a consequence of desorption of compounds retained in the biofilter filler and not degraded or could derive from the biotransformation of intermediate compounds. Sampling 4 was found to represent the best aeration conditions in term of POCP abatement efficacy, since families with high POCP, such as alcohols, aromatics or alkanes, were correctly retained in the biofilter, any other family being generated at the outlet. However, the generation of nuisance odours might be due to the aeration conditions of the sampling.

3.2 Evaluation of odour emissions

Several odour samples were taken, both at the inlet and at the outlet of the biofilter, for olfactometry analysis. The results shown in Table 4, which are expressed in units of odour concentration (ou_E/m^3) and estimated annual emission rate (ou_E/year), show that odour concentration decreased in only two of the four samplings made. Comparing the results of the different samplings, it can be seen that the odour reductions efficacy in samplings 2 and 3 were negative. However, the odour concentrations at the outlet of the biofilter were lower in absolute terms than the concentration quantified in sampling 1, where the aeration conditions were operated automatically and intermittently according to the aeration requirements of the compostable material. Moreover, the biological activity was higher under such conditions and, consequently, several compounds appeared at higher concentration, which led to high odour concentration ($45,972 \text{ ou}_E/\text{m}^3$). Furthermore, the aeration condition set in sampling 1 is that recommended for most efficient composting, as it prevents the appearance of anaerobic conditions.

Table 4. Absolute values and removal efficacies of the odour concentration in all samplings.

Sampling	Inlet concentration (ou_E/m^3)	Outlet concentration (ou_E/m^3)	Inlet rate (ou_E/year)	Outlet rate (ou_E/year)	Efficacy (%)
1	45,755	33,124	1.09×10^{14}	7.89×10^{13}	24.06
2	11,902	22,014	2.83×10^{13}	5.24×10^{13}	-88.79
3	15,447	20,306	3.68×10^{13}	4.84×10^{13}	-23.92
4	17,604	9,578	4.19×10^{13}	2.28×10^{13}	43.93

In samplings 2 and 3, where aeration took place in continuous mode in specific zones of the composting vessel, decreases in odour concentration to $11,830 \text{ ou}_E/\text{m}^3$ and $15,767 \text{ ou}_E/\text{m}^3$ were observed, respectively. It seems that these aeration conditions prevented

the appearance of high peaks of odour concentration. However, sampling 3 induced the appearance of anaerobic conditions in the compostable materials, as mentioned above.

A marked odour decrease was observed in sampling 4, probably because no forced aeration was implemented, and only atmospheric air was extracted from the composting vessel. This no-forced-aeration process might favour anaerobiosis during composting, which could generate a final product of low quality. Conversely, the low odour decrease reached, especially when subjecting the material to continuous aeration (samplings 1, 2 and 3), indicates that the main cause of such yields might be the biotransformation of the compounds retained in the biofilter filling, which generate new VOCs as co-products derived from microbial oxidation (Nicolai and Janni, 2001). Moreover, desorption is caused by more intensive air streams, which were more likely to occur under the operational conditions fixed in sampling 1. In addition, if the desorbed compounds and the compounds generated by biotransformation in the packing bed have very low odour detection limits, the odour concentration at the outlet of the biofilter increases with respect to the measurements obtained at the inlet.

3.3 Principal component analysis (PCA)

The PCA was carried out to study the influence of each VOC family on POCP and odour. The analysis was performed at the inlet and outlet of the biofilter based on the data of the three variables assessed: concentration of VOCs, POCP values and odour concentration.

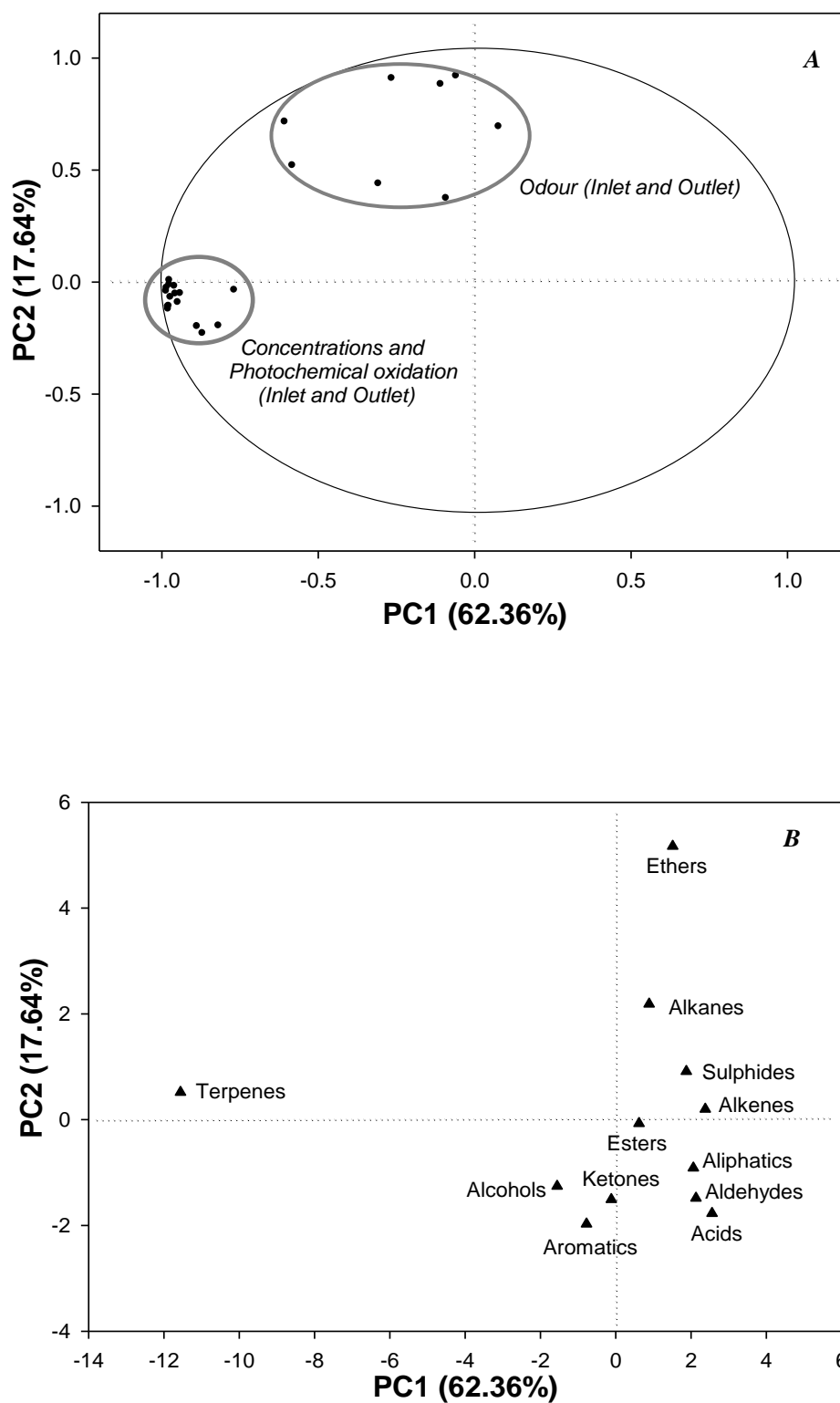


Figure 4. Scores and loadings plot to the inlet and the outlet of the biofilter obtained by

PCA: (A) scores; (B) loadings.

Fig. 4A represents the scores plot obtained from PCA and shows the distribution of each sampling depending on the influence of each family on the three variables assessed. In this way, the families with a high influence on POCP are located furthest from the coordinate origin and near to the third quadrant. Moreover, the families with a high contribution to odour concentration are located near to the coordinate origin and the first/second quadrant.

Fig. 4B depicts the loadings plot obtained and shows the influence of each family on each of the assessed variables. The joint evaluation of both figures reveals that the family of terpenes had the highest incidence in the generation of POCP, which could be due to the high concentration of D-Limonene present in all samplings and the compound with the highest POCP (Supplementary Material). Concerning the generation of odour, families such as sulphides, ethers, alkanes and alkenes had a marked incidence. Although these families were present at medium or low concentrations, they have very low OTV (Nagata, 2003). Moreover, the family of alcohols and aromatics showed a high contribution to the POCP, being compounds with a high reactivity scale (Derwent et al., 2007). The principal components, PC1 and PC2, explained 62.36% and 17.64% of the data variance, respectively. In a complementary way, Table 5 shows relevant information about each sampling in terms of VOC concentrations, predominant compounds and compounds with the lowest OTV of each family, and helps to understand the location of the families in the PCA model. In this sense, terpenes and aromatics were found to be the most predominant families contributing to POCP, showing the same trend as in the PCA.

Table 5. Statistical validation parameters of the multivariate regression model obtained for the predicted values of odour and photochemical oxidation.

		RMSE	SD ratio	r
Odour predicted	Training	1790	0.15	0.997
	Test	1688	0.13	0.996
Photochemical oxidation predicted	Training	2259	0.16	0.987
	Test	2645	0.13	0.999

The relevance of these results is that PCA allowed the evaluation of the VOC families with the higher influence in each impact assessed, with 80% of the total variance explained.

3.4 Multivariate regression: Relationship between chemical analysis, photochemical oxidation and odour emission rate

3.4.1 Prediction model

Efficacy in compound removal was compared with the efficacy in minimising the impact of POCP and nuisance odour for each sampling. Fig. 5 shows the relationship between VOC removal efficacy and the minimisation of POCP values. As can be seen, similar reduction percentages were reached in both cases. As was mentioned in Sections 3.1 and 3.2, samplings 1 and 4 were found to be the most effective conditions to minimise both factors. However, the relationship between odour minimisation, VOC concentration and photochemical oxidation reduction was not so evident. For this reason, multivariate regression was performed in order to evaluate the existence of a possible correlation between them.

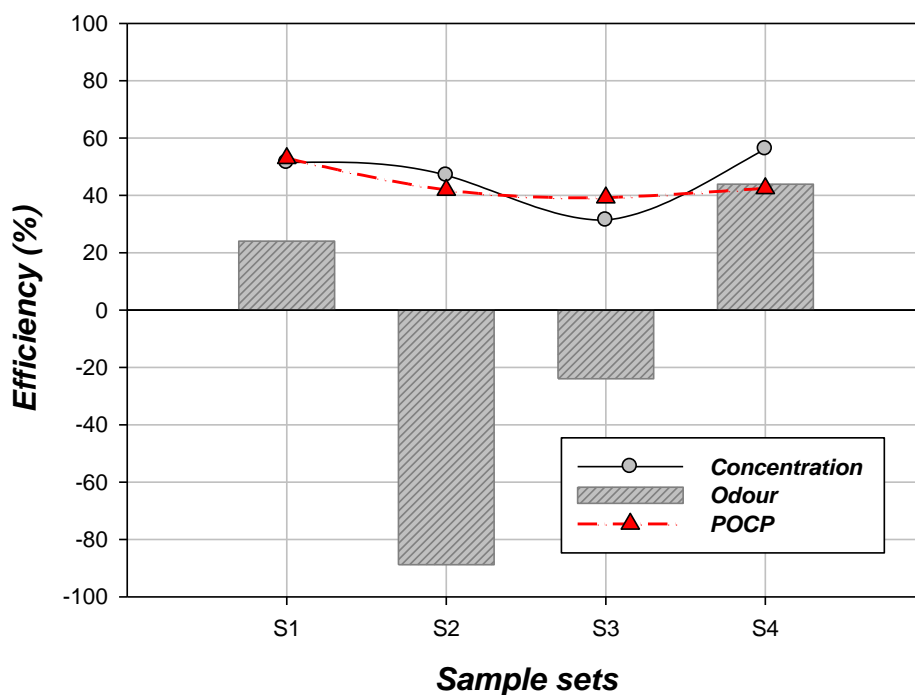


Figure 5. Removal efficacies of the three variables under study (concentration, POCP and odour impact).

The two impacts assessed in this research study, which in principle depend on the concentration of VOCs, were estimated through multivariate analysis. The estimated odour concentration was calculated from the experimental concentration of each family of VOCs. Fig. 6A shows the real odour concentration values versus the estimated odour concentration. As can be seen, the correlation between experimental and estimated concentration of VOCs fits adequately to a linear trend with a regression coefficient (r) of 0.9726 and within 95% confidence intervals. In the case of the estimated POCP values, this variable was obtained through the application of the values obtained for each family regarding the VOC concentration, also within a 95% confidence interval and fitting adequately a linear trend with an r -value of 0.9963 (Fig. 6B).

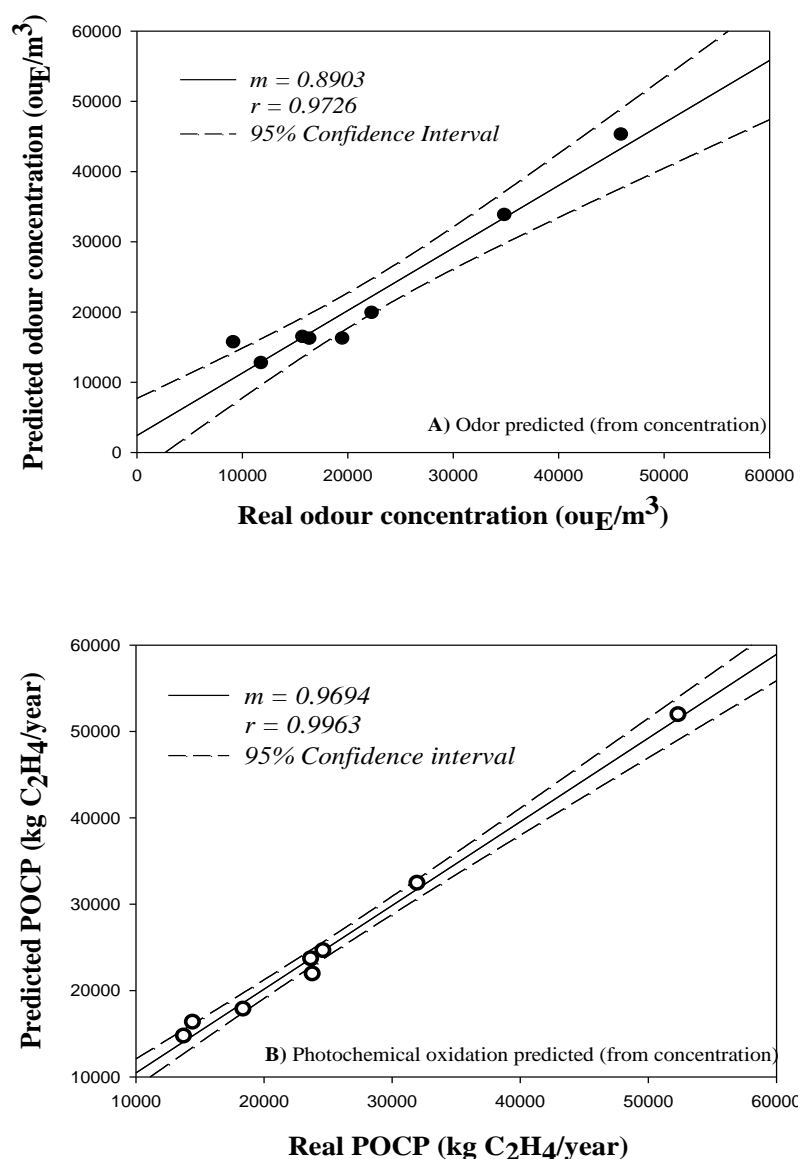


Figure 6. Model validation. Comparison of real and predicted values of odour (A) and POCP (B).

The results obtained revealed that odorous impact and POCP could be predicted from VOC concentration and correlation between the three variables was demonstrated. Furthermore, the correlation obtained by multivariate regression was verified by cross validation in order to know the test and train error of the predicted values mentioned above. In this way, root mean squared error (RMSE) and regression coefficient were compared in parallel (Table 5). The train and test data provide r-values of 0.997 and

0.996 for the predicted odour, and 0.987 and 0.999 for the predicted POCP. These values and the similar values of RMSE revealed the suitability of both prediction models.

3.4.2 Influence of each family of VOC in the correlation of odour and POCP impact

The importance of each family of VOCs in the prediction of odour and POCP impacts was assessed by considering the percentage value of the influence. The influence percentage of each independent variable, POCP and odour impact values of each family of VOCs were calculated as follows (Toledo et al., 2019):

$$\text{Influence (\%)} = \frac{|a_i \cdot x_i|}{\sum_{i=1}^n a_i \cdot x_i} * 100 \quad (\text{Eq.5})$$

where n is the number of independent predicted variables, a_i is the influence coefficient of each predicted variable and x_i is the predicted variable.

According to Fig. 7A and 7A', aliphatics and aromatics seem to have more influence in the prediction of the impact on POCP (Fig. 7A) and acids, alkanes, esters and ethers show a high influence on odour (Fig. 7A'). Furthermore, Fig. 7B shows the distribution of families according to their relationship to both impacts, aldehydes, ketones, sulphides, esters, acids, ethers and alkanes being the influential families with similar proportions in both impacts.

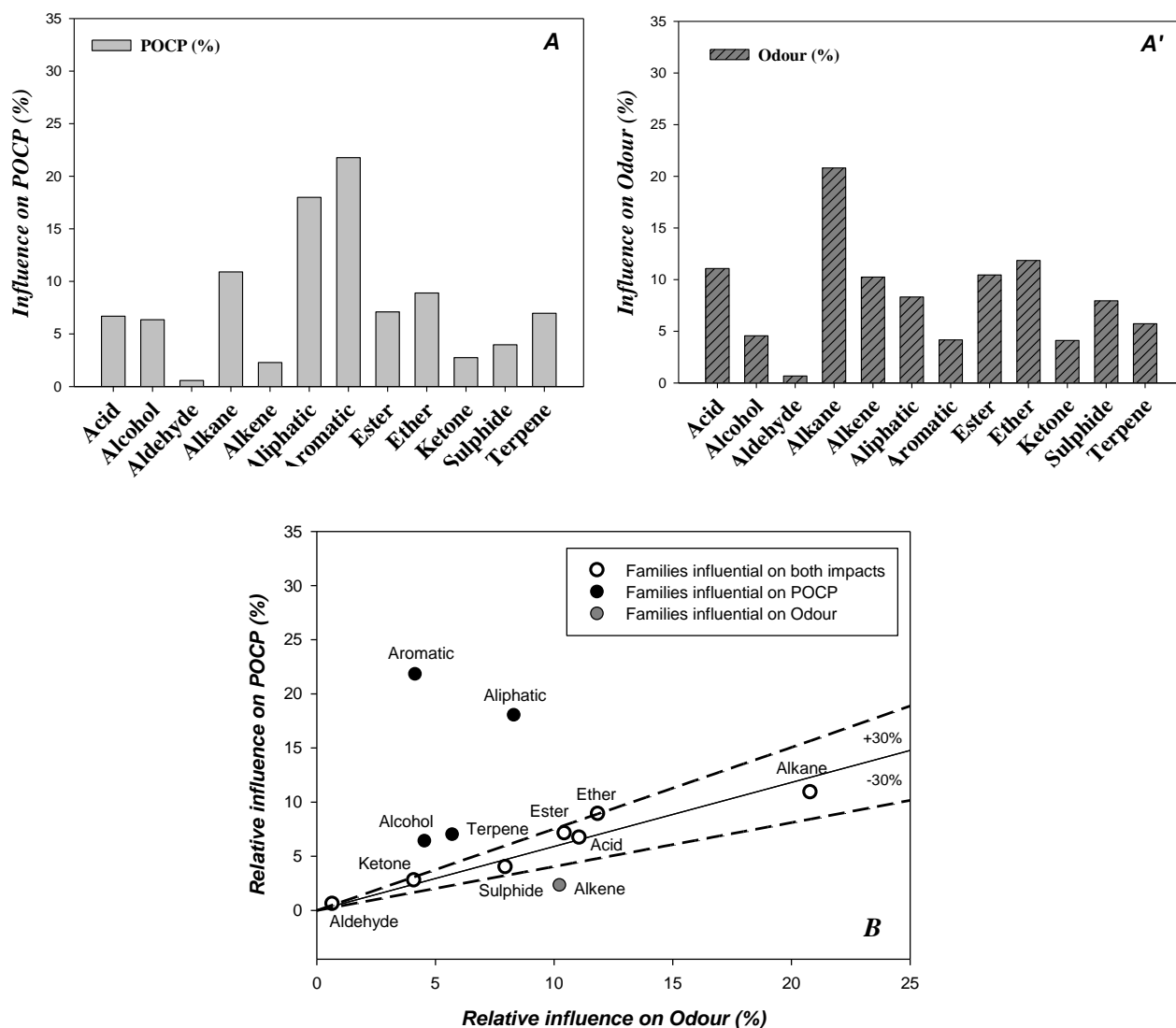


Figure 7. Influential families in the correlation of the POCP (A) and odour impact (A'), and influential families in the correlation of both impacts (B).

With an error band of 30% over the slope, these families could correlate with the two assessed impacts. In that sense, the marked influence of sulphides, aldehydes, acids and esters on the odorous impact might be a consequence of their relatively low OTVs (Nagata, 2013), which justify their contribution to the odour emissions; such is the case of sulphide compounds, which usually produce a marked odorous impact, even at low concentration (Zhang et al., 2013). In this respect, the low OTV of the acid family implies a greater predominance over the odorous impact (González et al., 2019), generating unpleasant odours detectable as pungent, sour or vinegary (Table 6). In the

case of ketones, a wide variety of reactions, both chemical and photolytic, are seen that play a key role in many atmospheric processes, as ketones are intermediate species crucial in the autocatalytic production of $\cdot\text{OH}$ in the upper troposphere (Atkinson, 2000; Almeida et al, 2002). In the case of ester and ether families, the reactivity of these species is related to reactions with atmospheric oxidants, especially with $\cdot\text{OH}$ radicals (Colomer et al., 2013). Moreover, the low OTV of both families has significant influence on the odorous impact, thus showing a proportional relationship to both impacts.

Table 6. Most remarkable compounds of VOC families detected in each sampling.

Family	Sampling	Predominance (kg/year)	CAS N°	OTV $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Odour description
Organic acids	4	Acetic acid 14.1	64-19-7	15 ^a	pungent, sour, vinegar
Alcohols	1	Ethanol 6508	64-17-5	997 ^a	alcohol, floral, ripe apple, sweet
Aldehydes	1	Acetaldehyde 289	75-07-0	2.75 ^a	ether, pungent
Alkanes	2	n-hexane 4273.3	110-54-3	5375 ^a	alkane, petroleum-like
Halogen-containing compounds	2	Tetrachloroethylene 6145.2	127-18-4	3048 ^a	ethereal, sweet, chloroform-like
Aromatics	2	Toluene 12729.9	108-88-3	1265 ^a	glue, paint, solvent
Esters	2	Ethyl acetate 1893.6	141-78-6	3190 ^a	acetone, fruity, contact glue
Ethers		Dimethyl ether 310.3	115-10-6	>303000 ^c	ethereal
Alkenes	3	1 Pentene 41.8	109-67-1	292 ^a	gasoline
Ketones	1	Acetone 7027.1	67-64-1	101500 ^a	chemical, ether, fruity, pungent
Sulphides	2	Dimethyl disulphide 69.2	624-92-0	8.6 ^a	sulphurous, cabbage, onion, putrid
Terpenes	2	D-Limonene 52911.2	5989-27-5	83 ^b	citrus, mint, orange, fresh

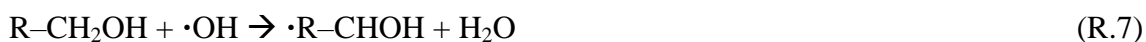
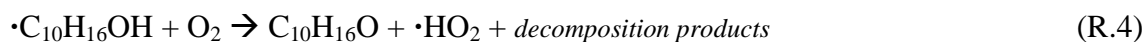
a: Nagata, Y., 2003. Measurement of odor threshold by triangle odor bag method. In: International Symposium on Odor Measurement. Asian Network on Odor Measurement and Control. Japan Association on Odor Environment, Tokyo, JP: 118–127

b: Cariou S., Chaignaud M., Montreer P., Fages M., Fanlo J.L., 2016. Odour concentration prediction by gas chromatography and mass spectrometry (gc-ms): importance of vocs quantification and odour threshold accuracy, Chemical Engineering Transactions, 54, 67-72 DOI: 10.3303/CET1654012

c: Odor Thresholds for Chemicals with Established Health Standards, 2nd Edition. AIHA (2013)

In contrast, the terpene and alcohol families were found near to the error band for the correlation of both impacts, being slightly more influential in POCP. Terpenes have higher reactivity (Derwent et al., 2007) and low OTV, their odour being described as citrus, mint and orange (Table 6). Alcohols are considered to be one of the main VOCs emitted in the composting process and contribute to the depletion of stratospheric ozone and the formation of tropospheric ozone (Dimitris et al., 2004). In addition, their OTV is low compared to other families and their odour is described as floral, ripe apple and sweet (Table 6).

On the other hand, aromatic and aliphatic families are considered as statistical outliers in the correlation of both impacts, with higher influence on POCP. Aromatic and aliphatic compounds are highly reactive towards forming ground-level ozone (O_3) (Calvert et al., 2002). It is worthy of note that the participation of terpenes (R.3, R.4), aromatic compounds (R.5, R.6) and alcohols (R.7, R.8) in the photochemical formation of ozone, even though they are involved in very complex processes producing different radical species, begins by the release of peroxy radicals (Calogirou et al., 1999; Jenkin and Hayman, 1999; Lay et al., 1996):



Subsequently, the peroxy radical participates in the oxidation of NO to form NO₂ (Saunders et al., 2003) and also catalyses the dissociation of NO₂ (R.1), as intermediate steps in the generation of ozone.

Finally, alkenes were also found to be statistical outliers for the joint correlation of odour and POCP impacts. The family of alkenes was detected in a very low concentration, this being the main reason for its low relationship to POCP and greater influence on odour, despite not having a low OTV. Moreover, the alkene family is characterised by its neutral hedonic character. In the literature, alkenes are reported to have the highest potential for ozone creation and the reaction constants are higher with ozone than with the hydroxyl radical (Derwent et al., 2007). However, in this study, the correlation between both impacts highlighted a higher predominance of this family in the impact on odour than on POCP.

It should be noted that Alfonsín et al. (2013; 2014) reported the importance of assessing the environmental performance of biofilters. However, these studies were not carried out at full scale, in contrast to this research, which has also demonstrated the possibility of evaluating the environmental performance of biofilters by correlating the different impact categories with the pollutant emission source.

3.5 Classification of aeration conditions

By analysis of the results obtained with regard to the three variables studied (concentration, photochemical impact and odorous impact), as well as considering that the composting process should be highly efficient in obtaining good quality compost, the aeration conditions were evaluated and classified. To achieve that, the environmental variables analysed and the suitability of the composting process should be considered. The composting systems aerated in continuous mode, at least in specific

zones of the vessel (samplings 2 and 3) led to the generation of new families of polluted air streams, the elimination efficiency of the biofilter being inadequate. Additionally, the results obtained in sampling 3 indicated a defective composting process, due to continuous aeration in the most mature zone only, leading to the appearance of anaerobic conditions. As for sampling 1, the aeration condition used would not be advisable from an environmental point of view, due to the high atmospheric pollutant load generated and the odour peaks recorded, although it may be adequate to carry out the composting process in terms of quality of the final product. The main drawback of this aeration system is the significant incoming airflow, which caused desorption of compounds, emitted odours from the biofilter filler and increased the energy expenditure. The aeration system used for sampling 4 would be the most recommendable under the study conditions since new families of volatile compounds were not generated. However, the ambient air might not be enough to obtain high quality compost, and the lack of external aeration could lead to anaerobic conditions and prevent the aerobic stabilisation of the compostable material. In that sense, it is also possible to foresee the generation of methane, which is not recommended from an environmental point of view.

Taking into account all the variables described, aeration conditions 1 and 4 would be the most recommended, in spite of presenting some drawbacks that might be minimised by following these proposals:

- Reduction of the aeration flow rate in sampling 1, which could avoid the saturation of the biofilter, the desorption of odorous compounds and consequently would lead to the improvement of retention efficiency. This measure would also lead to a decrease in energy expenditure.

- The substitution of the filling of the biofilter as an option to improve its efficacy. As an alternative, the correction of the biofilter moisture and/or the inoculation of specific microbial strains might be also suitable options.
- Moreover, it would be advisable to maintain adequate filling of the biofilter in order to avoid saturation and desorption of compounds that were previously fixed.

4. Conclusions

The environmental performance of an industrial biofilter for treating the gaseous emissions derived from composting was evaluated under different aeration conditions. Specifically, two of the main impacts generated by the emission of VOCs were evaluated: POCP impact and the generation of nuisance odours.

As demonstrated in this study, to improve the environmental performance of a biofilter the POCP impact generated by emissions from the composting process should be taken into account. In fact, this impact is one of the main concerns regarding air pollution.

An adequate correlation between the POCP and odour impacts was observed for composting of OFMSW under the study conditions. Aldehydes, ketones, aliphatics, sulphides, ethers and esters were found to be the most influential families in the correlation between impacts.

Moreover, the aeration system used determined the environmental performance of the biofilter and the efficacy of the composting process. The combination of continuous aeration with no-aeration of the material depending on its stage of maturity (samplings 2 and 3) were the worst alternatives from an environmental point of view, although the performance in the composting of the raw material should be improved.

Acknowledgements

This study was supported by Spanish Ministry of Economy, Industry and Competitiveness (Projects CTQ2014-60050-R and CTM2017-88723-R). The authors are very grateful to Odournet, S.L. for collaborating in this study.

References

Alfonsín, C., Hernández, J., Omil, F., Prado, T.J., Gabriel, D., Feijoo, G., Moreira, M.T., 2013. Environmental assessment of different biofilters for the treatment of gaseous streams. *J. Environ. Manag.* 129, 463-470.

Alfonsín, C., Lebrero, R., Estrada, J.M., Muñoz, R., Kraakman, N.J.R., Feijoo, G., Moreira, M.T., 2015. Selection of odour removal technologies in wastewater treatment plants: a guideline based on Life Cycle Assessment. *J. Environ. Manag.* 149, 77-84.

Almeida, M.V., Castellar, H.L., De Paula, P.A., 2002. Compostos carbonílicos atmosféricos: Fontes, reactividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos. *Química Nova.* 25, 1117-1131.

Altenstedt, J., Pleijel, K., 1998. POCP for individual VOC under European conditions. IVL Rapport B-1305. IVL, Publikationsservice, Box 21060, S-100 31 Stockholm.

Andersson-Sköld, Y., Grennfelt, P., Pleijel K., 1992. Photochemical ozone creation potentials: a study of different concepts, *J. Air & Waste Management Ass.* 42, 1152-1158.

Andersson-Sköld, Y., Holmberg, L., Miljionsulter, M., Fjällgatan., 2000. Photochemical ozone creation potentials (POCP) and replacement of solvents in Europe. *Atmos. Environ.* 34, 3159-3169.

Atkinson, R., 2000. Atmospheric Chemistry of VOCs and NOx. *Atmos. Environ.* 34, 2063-2101.

- Atkinson, R. and Arey, J., 2003. Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chem. Rev.* 103, 4605-4638.
- Brancher, M., Griffiths, K.D., Franco D., de Melo Lisboa H., 2017. A review of odour impact criteria in selected countries around the world. *Chemosphere* 168, 1531-1570.
- Bruno, P., Caselli, M., de Gennaro, G., Solito, M., Tutino, M., 2007. Monitoring of odour compounds produced by solid waste treatment plants with diffusive samplers. *Waste Manage.* 27, 539-544.
- Cai, Z., Sorial G.A., 2009. Treatment of dynamic VOC mixture in a trickling-bed air biofilter integrated with cyclic adsorption/desorption beds, *Chem. Eng. J.* 151, 105–112.
- Calogirou, A., Larsen, B.R., Kotzias, D., 1999. Gas-phase terpene oxidation products: a review. *Atmos. Environ.* 33, 1423-1439.
- Calvert, J.G., Atkinson, R., Becker, K.H., Kamens M., Seinfeld, J.H., Timonthy, Wallington, H. Yarwood, G., 2002. *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Aromatic Hydrocarbons.* Oxford University Press.
- Capelli, L., Sironi, S., Del Rosso, R., Centola, P., Il Grande, M. 2008. A comparative and critical evaluation of odor assessment methods on a landfill site. *Atmos. Environ.* 42, 7050-7058.
- Colomer, J.P., Blanco, M.B., Peñeñory, A.B., Barnes, I., Wiesen, P., Teruel, M.A., 2013. FTIR gas-phase kinetic study on the reactions of OH radicals and Cl atoms with unsaturated esters: methyl-3,3-dimethyl acrylate, (E)-ethyl tiglate and methyl-3-butenolate. *Atmos. Environ.* 79, 546-552.
- Council Directive 1999/13/EC of 11 March 1999 on the limitation of emissions of volatile organic compounds due to the use of organic solvents in certain activities and installations.

- Delgado-Rodríguez, M., Ruiz-Montoya, M., Giraldez, I., Cabeza, I.O., López, R., Díaz, M.J., 2010. Effect of control parameters on emitted volatile compounds in municipal solid waste and pine trimmings composting, *J. Environ. Sci. Health Part A, Toxic/Hazard. Subs. Environ. Eng.* 45, 855-862.
- Delhoménie, M., Bibeau, L., Bredin, N., Roy, S., Broussau, S., Brzezinski, R., Kugelmass, J.L., Heitza, M., 2002. Biofiltration of air contaminated with toluene on a compost-based bed. *Adv. Environ. Res.* 6, 239-254.
- Derwent, R.G., Jenkin, M.E., Passant, N.R., Pilling, M.J., 2007. Reactivity-based strategies for photochemical ozone control in Europe. *Enviro. Sci. Policy.* 10, 445-453.
- Derwent, R.G., Jenkin, M.E., Saunders, S.M., 1996. Photochemical ozone creation potentials for a large number of reactive hydrocarbons under European conditions, *Atmos. Environ.* 30, 181-199.
- Derwent, R.G., Jenkin, M.E., Saunders, S.M., Pilling, M.J., 1998. Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in north west Europe calculated with a master chemical mechanism. *Atmos. Environ.* 32, 2429-2441.
- Dimitris, PK., Kham, R., Park, J., 2004. Emission of volatile organic compounds during composting of municipal solid wastes. *Water Res.* 38, 1707-1714.
- EC. 2008. Communication of the Commission COM (2008) 811 final. Green Paper on the management of biowaste in the European Union.
- EN-13725. Air quality – Determination of Odour Concentration by Dynamic Olfactometry. Comité Européen de Normalisation, Brussels.
- González, D., Colón, J., Sánchez, A., Gabriel, D., 2019. A systematic study on the VOCs characterization and odour emissions in a full-scale sewage sludge composting plant. *J. Hazard. Mater.* 373, 733-740.

Guinée, J.B., Gorrée, M., Heijungs, R., Huppes, G., Kleijn, R., de Koning, A., van Oers, L., Wegener, A., Suh, S., Udo de Haes, H.A., de Bruijn, J.A., van Duin, R. M.A., Huijbregts, J., 2002. Handbook on Life Cycle Assessment: Operational Guide to the ISO Standards. Series: Eco-efficacy in Industry and Science. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. Hardbound.

Gutiérrez, M.C., Martín, M.A., Pagans, E., Vera, L., García-Olmo, J., Chica, A.F., 2015. Dynamic olfactometry and GC–TOFMS to monitor the efficacy of an industrial biofilter, *Sci. Total Environ.* 512-513, 572-581.

Hoornweg, D., Bhada-Tata, P., 2012. What a waste. A global review of solid waste management. *Urban Dev. Local Gov. Unit World Bank*, 15.

Hort, C., Gracy, S., Platel, V., Moynault, L., 2009. Evaluation of sewage sludge and yard waste compost as a biofilter media for the removal of ammonia and volatile organic sulfur compounds (VOSCs). *Chem. Eng. J.* 152, 44-53.

ISO 10780:1994. Stationary source emissions – Measurement of velocity and volume flow rate of gas streams in ducts.

Jenkin, M.E., Hayman, G.D., 1999. Photochemical ozone creation potentials for oxygenated volatile organic compounds: sensitivity to variations in kinetic and mechanistic parameters. *Atmos. Environ.* 33, 1275-1293.

Kim, K.H., Park, S.Y., 2008. A comparative analysis of malodor samples between direct (olfactometry) and indirect (instrumental) methods. *Atmos. Environ.* 42, 5061-5070.

Lay, T.H., Bozzelli, J.W., Seinfeld, J.H., 1996. Atmospheric Photochemical Oxidation of Benzene: Benzene + OH and the Benzene-OH Adduct (Hydroxyl-2,4-cyclohexadienyl) + O₂. *J. Phys. Chem.* 100, 6543-6554.

Lebrero, R., Rangel, M.G.L., Muñoz, R., 2013. Characterization and biofiltration of a real odorous emission from wastewater treatment plant sludge. *J. Environ. Manage.* 116, 50-57.

Lebrero, R., Rodríguez, E., Estrada, J.M., García-Encina, P.A., Muñoz, R., 2012. Odor abatement in biotrickling filters: effect of the EBRT on methyl mercaptan and hydrophobic VOCs removal. *Bioresour. Technol.* 109, 38-45

López-González, J.A., Suárez-Estrella, F., Vargas-García, M.C., López, M.J., Jurado, M.M., Moreno J., 2015. Dynamics of bacterial microbiota during lignocellulosic waste composting: studies upon its structure, functionality and biodiversity. *Bioresour. Technol.* 175, 406-416.

Muñoz, R., Sivret, E.C., Parcsi, G., Lebrero, R., Wangb, X., Suffet, I.H., Stuetz, R.M., 2010. Monitoring techniques for odor abatement assessment *Water Res.* 44. 5129-5149.

Murphy, KR., Parcsi, G., Stuetz, RM., 2014. Non-methane volatile organic compounds predict Odour emitted from five tunnel ventilated broiler sheds. *Chemosphere* 95, 423-432.

Nagata, Y. 2013. Measurement of Odour Threshold by Triangle Odour Bag Method. Japan Environmental Sanitation Center.

Nicolai, R.E., Janni, K.A., 2001. Biofilter media mixture ratio of wood chips and compost treating swine odours. *Water Sci. Technol.* 44. 261-267.

Noda, J., Hallquist, M., Langer, S., Ljungström, E., 2000. Products from the gas-phase reaction of some unsaturated alcohols with nitrate radicals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, 2555-2564.

Otten, L., Afzala, M., Mainville, D., 2004. Biofiltration of odours: laboratory studies using butyric acid. *Adv. Environ. Res.* 8, 397-409

Pardo, R., Vega, M., Barrado, E., Castrillejo, Y., Sánchez, I., 2013. Three-way principal component analysis as a tool to evaluate the chemical stability of metal bearing residues from wastewater treatment by the ferrite process. *J. Hazard. Mater.* 262, 71-82.

Saunders, S.M., Jenkin, M.E., Derwent, R.G., Pilling, M.J., 2003. Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds. *Atmos. Chem. Phys.* 3, 161-180.

Shareefdeen, Z., Herner, B., Wilson, S., 2002. Biofiltration of nuisance sulfur gaseous odors from a meat rendering plant. *J. Chem. Technol. Biot.* 77(12), 1296-1299.

Toledo, M., Gutiérrez, M.C., Siles, J.A., García-Olmo, J., Martín, M.A., 2017. Chemometric analysis and NIR spectroscopy to evaluate odorous impact during the composting of different raw materials. *J. Clean. Prod.* 167, 154-162.

Toledo, M., Gutiérrez, M.C., Siles, J.A., Martín, M.A., 2019. Odor mapping of an urban waste management plant: chemometric approach and correlation between physicochemical, respirometric and olfactometric variables. *J. Clean. Prod.* 210, 1098-1108.

UNEP 2011. The Green Economy Report.

Vera, L., Pagans, E., Domingues, R., Van Harreveld, A., 2012. Evaluación de la capacidad de un sistema TD-GCO-TOFMS en el análisis de muestras de aire. I Conferencia sobre olores en el medio ambiente, Madrid. <http://www.olores.org> (accessed 20 november 2017).

Zarra, T., Naddeo, V., Belgiorno, V., Reiser, M., Kranert, M., 2008. Odour monitoring of small wastewater treatment plant located in sensitive environment. *Water Sci.Technol.* 58, 89-94.

Zhang, H., Schuchardt, F., Li, G., Yang, J., Yang, Q., 2013. Emission of volatile sulfur compounds during composting of municipal solid waste (MSW). *Waste Manage.* 33, 957-963.

CONCLUSIONES/CONCLUSIONS

Los resultados derivados de esta Tesis Doctoral confirman que la **biofiltración es una tecnología eficaz para la eliminación de la contaminación ambiental por olores, generada en el tratamiento de los residuos sólidos urbanos y la identifican como una tecnología capaz de minimizar otras categorías de impacto atmosférico.** Además, se pone de manifiesto que el control de las variables operacionales es requisito esencial para el correcto funcionamiento de los sistemas de filtración biológica.

De los estudios llevados a cabo, tanto a escala piloto como a escala industrial, se pueden extraer las siguientes conclusiones globales:

- En el tratamiento de una corriente de aire contaminada con ácido butírico se han obtenido elevadas eficacias de eliminación de olor (98-100%). Sin embargo, el carácter ácido de la corriente de gas afecta al pH y a los nutrientes del material de relleno; como consecuencia, la microbiota responsable de biodegradar el ácido butírico ha disminuido considerablemente. Por lo que se identifica al pH del relleno como un parámetro clave que debe ser seguido y controlado en el tratamiento de corrientes contaminantes ácidas.
- El estudio de la diversidad de los filos del relleno, evaluada en los experimentos de biofiltración para el tratamiento de ácido butírico como contaminante en corrientes gaseosas, mostró identificaciones de especies similares al comienzo de la biofiltración, mientras que los taxones fueron heterogéneos al final de la experimentación debido a las diferentes condiciones operativas en las que se ha llevado a cabo la experimentación. La mayor carga suministrada al sistema de biofiltración, expresada en forma de factor de carga, ha conducido a que mayores cargas de compuesto contaminante reduzcan tanto la concentración de la microbiota aerobia como la diversidad de las comunidades microbianas presentes en el lecho biológico, modificándose, además, las variables físico-químicas del relleno del biofiltro. Se ha descubierto que, independientemente de las condiciones de funcionamiento, las proteobacterias son el filo más abundante al final de los experimentos (58–92 %), por lo que se identifican como un filo clave para el tratamiento de corrientes contaminantes de carácter ácido.

- En el biofiltro evaluado a escala industrial, se han identificado a la generación de olores y el potencial de creación de ozono a nivel troposférico (POCP), como dos de los principales impactos derivados de la emisión de COV durante el proceso de gestión de RSU y compostaje de su fracción orgánica, concluyendo que los sistemas de biofiltración son eficaces en la mitigación de impactos atmosféricos bajo adecuadas condiciones de humedad y carga contaminante.
- Del análisis de generación de olor y de POCP por familias de compuestos se ha observado una correlación adecuada entre ambos impactos en el biofiltro a escala industrial, bajo las condiciones de operación evaluadas. Se han analizado las desviaciones de la proporcionalidad entre ambos impactos de algunas familias de COV, resultando las familias de los aldehídos, cetonas, compuestos alifáticos, sulfuros, éteres y ésteres las más influyentes en la correlación entre ambos impactos.
- El sistema de aireación utilizado durante el proceso de compostaje se ha identificado como un parámetro clave para el rendimiento ambiental del biofiltro y para la eficacia del propio proceso de compostaje, debido a la generación de compuestos claramente asociados a condiciones anaerobias de la materia residual, lo que ha incrementado la concentración de compuestos mal olientes y dificultado la correcta operación de la biofiltración dada la diferente biodegradabilidad de los compuestos gaseosos generados.

*The results derived from this Doctoral Thesis confirm that **biofiltration is an effective technology to remove environmental pollution by odors generated in the treatment of urban solid waste, and identify it as a technology capable of minimizing other categories of atmospheric impact.** In addition, it has been shown that the control of operational variables is an essential requirement for the proper functioning of biological filtration systems.*

The following global conclusions from the studies carried out, both at pilot and industrial scale, can be drawn:

- High odor elimination efficiencies (98-100%) have been obtained in the treatment of air streams contaminated with butyric acid. However, the acidic character of the gaseous stream affects pH and nutrients of the filling material; as a consequence, the presence of microbiota responsible for biodegrading butyric acid decreased considerably. Therefore, the pH value of the filling material is identified as a key parameter that must be monitored and controlled in the treatment of acidic polluting streams.

- The diversity of the phyla in the filler, evaluated in the biofiltration experiments for the treatment of butyric acid as a contaminant in gaseous streams, showed identifications of similar species at the beginning of the biofiltration, while the taxa were heterogeneous at the end of the experimentation due to the different operational conditions in which the experimentation was carried out. The higher load supplied to the biofiltration system, expressed as load factor, led to higher loads of pollutant that reduced both the concentration of the aerobic microbiota and the diversity of the microbial communities present in the biological bed, and modified the physico-chemical variables of the biofilter filling as well. Proteobacteria were found to be the most abundant phylum at the end of experiments (58–92%), regardless of operational conditions. Therefore, they are identified as a key phylum for treating acidic polluting streams.

- In the biofilter evaluated on an industrial scale, the generation of odors and the potential for ozone creation at the tropospheric level (POCP) have been identified as two of the main impacts derived from the emission of VOCs during the MSW management process and composting of its organic fraction. Biofiltration systems are effective in mitigating atmospheric impacts under adequate conditions of humidity and pollution load.

- From the analysis of odor and POCP generated by compound families, an adequate correlation between both impacts was observed in the biofilter on an industrial scale, under the evaluated operational conditions. The deviations of the proportionality between both impacts for some VOC families were analyzed, resulting the families of aldehydes, ketones, aliphatic compounds, sulfides, ethers and esters the most influential ones in the correlation between both impacts.

- The aeration system used during the composting process was identified as a key parameter for the environmental performance of the biofilter and for the effectiveness of the composting process itself, due to the generation of compounds clearly associated with anaerobic conditions in the residual substrate. That fact increased the concentration of smelly compounds and hindered the correct operation of biofiltration given the different biodegradability of the gaseous compounds generated.

NOMENCLATURA/NOMENCLATURE

ACP Análisis de componentes principales

C/N Carbono / Nitrógeno ratio

CAO₂₀ Consumo Acumulado de Oxígeno (mg O₂/g SV)

CH₄ Metano

CH₄S Metanotiol

CO₂ Dióxido de carbono

COV Compuestos orgánicos volátiles

COVNM Compuestos orgánicos volátiles no metánicos

CP Componentes principales

CSV Compuestos de azufre volátiles

DGGE Electroforesis en gel de gradiente desnaturalizante

DMS sulfuro de dimetilo

DMDS disulfuro de dimetilo

EBRT Tiempo de residencia en lecho vacío / Empty bed retention time

EEUU Estados Unidos

EU European Union

FORSU Fracción orgánica de residuos sólidos urbanos

GC-MS Cromatografía de gases-espectrometría de masas / Gas Chromatography-Mass Spectrometry

GC-TOFMS Cromatografía de gases-espectrometría de masas-tiempo de vuelo / Gas chromatography-time of flight-mass spectrometry

GEI Gases efecto invernadero

H Humedad (%)

H₂S Sulfuro de hidrógeno / Hydrogen sulfide

IPPC Prevención y control integrado de la contaminación

ITE Límite de detección individual / Individual Threshold Estimate

MITECO Ministerio de Transición Ecológica

MO Materia orgánica

MS Espectrometría de masas / Mass Spectrometry

MSW Municipal solid waste

N₂O Óxido nitroso

NH₃ Amoniac

N-NH₄⁺ Nitrógeno amoniacal (%) / Ammoniacal nitrogen (%)

NO_x Óxidos de nitrógeno

NTK Nitrógeno total Kjeldahl (%)

NTS Nitrógeno total soluble (%)

OC Odor concentration (ou_E/m³)

OCDE Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos

OD₂₀ Cumulative oxygen demand at 20 h (mg O₂/g VS)

OER Odor emission rate (ou_E/s·m²)

OFMSW Organic fraction of municipal solid waste

OK Oklahoma

OTV Odor threshold value

ou_E Unidades de olor europeas / European odor units

P-P₂O₅ Contenido en fósforo (%) / Phosphorous content (%)

PCA Principal component analysis

POCP Photochemical ozone creation potential

POI Photo-oxidant formation indicator

PTR-MS reacción de transferencia de protones-espectrometría de masas

PVC Policloruro de vinilo / Polyvinyl Chloride

Q Caudal de aireación / Airflow rate (m^3/s o L/h)

r Regression coefficient

RMSE Root mean square error

SIFT-MS Selected Ion Flow Tube-Mass Espectrometry

SOUR Specific oxygen uptake rate ($\text{mg O}_2/\text{g VS}\cdot\text{h}$)

SOUR_{max} Maximum specific oxygen uptake rate ($\text{mg O}_2/\text{g VS}\cdot\text{h}$)

SPSS Statistical package for the social sciences

TC Soluble total carbon (%)

TGGE Electroforesis en gel de gradiente de temperatura

TKN Total Kjeldahl nitrogen (%)

TMB Tratamientos mecánico-biológicos

TNS Total soluble nitrogen (%)

TOC Soluble total organic carbón (%)

UE Unión Europea

uma Unidad de masa atómica

VECO Velocidad Específica de Consumo de Oxígeno ($\text{mg O}_2/\text{g SV}\cdot\text{h}$)

VS Volatile solids (%)

VOCs Volatile organic compounds

WMP Waste management plant

Yest Estimated odor concentration

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA/SCIENTIFIC PRODUCTION

ARTÍCULOS DE INVESTIGACIÓN / RESEARCH ARTICLES

Reyes, J., Gutiérrez, M.C., Toledo, M., Vera, L., Siles, J.A., Martín, M.A., 2020. **Environmental performance of an industrial biofilter: Relationship between photochemical oxidation and odorous impacts.** *Environmental research.* 183, 109168.

<https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109168>. (JCR Impact factor 2019: 5.715; Rank (Environmental Science): 47/242; Quartile: Q1).

J. Reyes, M. Toledo, C. Michán, J.A. Siles, J. Alhama, M.A. Martín, 2020. **Biofiltration of butyric acid: Monitoring odor abatement and microbial communities.** *Environmental Research.* 190, 110057.

<https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110057>. (JCR Impact factor 2019: 5.715; Rank (Environmental Science): 47/242; Quartile: Q1).

PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS / CONGRESS CONTRIBUTION

Comunicaciones orales / Oral communications

Reyes, J., Siles, J.A., Martín, M.A. Evaluación del rendimiento ambiental en la gestión de olores de las plantas de tratamiento de RSU y aguas residuales. VI Congreso Científico de Investigadores en Formación de la Universidad de Córdoba. 18 y 19 de enero de 2020. Córdoba (España).

Póster / Poster

Reyes, J., Toledo, M., Jiménez-Pastor, JM., Alhama, J., Michán, C., Siles, J.A., Martín, M.A. Seguimiento de la operación y microbiota en el funcionamiento de un sistema de biofiltración de COV. XXIII Congreso Español de Toxicología y VII Iberoamericano de la Asociación Española de Toxicología. 26 al 28 de junio de 2019.

ANEXOS / ANNEXES

ARTÍCULO 1 / ARTICLE 1

BIOFILTRATION OF BUTYRIC ACID: MONITORING ODOR ABATEMENT AND MICROBIAL COMMUNITIES. ENVIRONMENTAL RESEARCH. 190, 110057.

ARTÍCULO 2 / ARTICLE 2

ENVIRONMENTAL PERFORMANCE OF AN INDUSTRIAL BIOFILTER: RELATIONSHIP BETWEEN PHOTOCHEMICAL OXIDATION AND ODOROUS IMPACTS. ENVIRONMENTAL RESEARCH. 183, 109168.