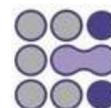


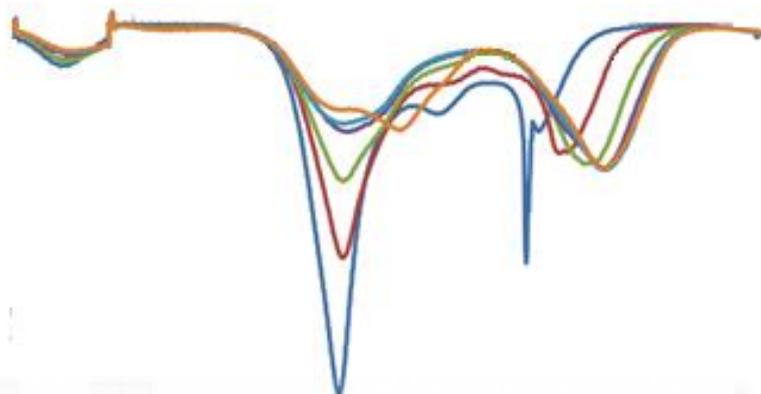


UNIVERSIDAD MIGUEL HERNÁNDEZ

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR DE ORIHUELA



**MÁSTER UNIVERSITARIO DE INVESTIGACIÓN EN GESTIÓN, TRATAMIENTO Y VALORIZACIÓN DE
RESIDUOS ORGÁNICOS**



TRABAJO FIN DE MÁSTER

**TÉCNICAS INSTRUMENTALES AVANZADAS EN EL ESTUDIO DE
COMPOST**

Directores:

FRUTOS CARLOS MARHUENDA EGEA

RAÚL MORAL HERRERO

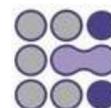
Autor:

DANASKA ALONSO MARTÍNEZ

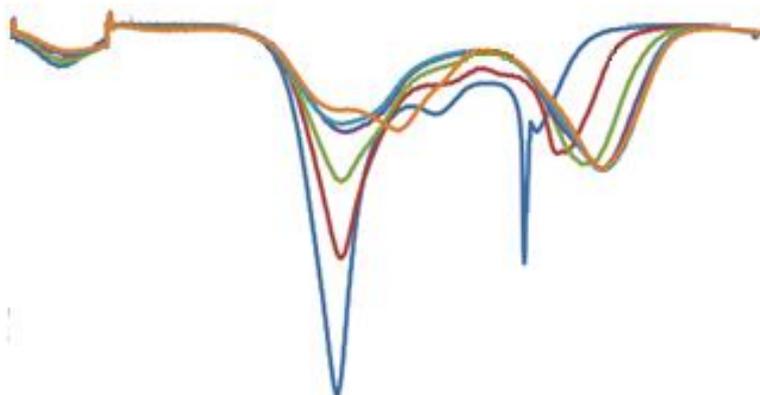
CURSO 2013/2014



UNIVERSIDAD MIGUEL HERNÁNDEZ
ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR DE ORIHUELA



**MÁSTER UNIVERSITARIO DE INVESTIGACIÓN EN GESTIÓN, TRATAMIENTO Y VALORIZACIÓN DE
RESIDUOS ORGÁNICOS**



TÉCNICAS INSTRUMENTALES AVANZADAS EN EL ESTUDIO DE COMPOST

Director

Codirector

Frutos Carlos Marhuenda Egea

Raúl Moral Herrero

Autor

Danaska Alonso Martínez

Curso 2013/2014



UNIVERSIDAD MIGUEL HERNÁNDEZ DE ELCHE

Se autoriza a la alumna **D^a. Danaska Alonso Martínez**, a realizar el Trabajo Fin de Máster titulado: “Técnicas instrumentales avanzadas en el estudio de compost”, bajo la dirección de D. Frutos Carlos Marhuenda Egea y la codirección de D. Raúl Moral Herrero, debiendo cumplir las normas establecidas para la redacción del mismo que están a su disposición en la página Web específica del Master.

Orihuela, 5 de septiembre de 2014

La Directora del Máster Universitario de Investigación en Gestión, Tratamiento y Valoración de Residuos Orgánicos

Fdo.: Concepción Paredes Gil
 Universidad Miguel Hernández
 DE ELCHE
 CAMPUS DE ORIHUELA
 DEPARTAMENTO DE
 AGROQUÍMICA Y
 MEDIO AMBIENTE

TRIBUNAL	
FECHA:	
PRESIDENTE:	FIRMA:
VOCAL:	FIRMA:
VOCAL:	FIRMA:

REFERENCIAS DEL TRABAJO FIN DE MÁSTER

IDENTIFICACIONES

Autor: Danaska Alonso Martínez

Título: Técnicas instrumentales avanzadas en el estudio de compost

Title: Advanced instrumental techniques in the study of compost

Director/es del TFM: Frutos Carlos Marhuenda Egea, Raúl Moral Herrero

Año: 2014

Titulación: Máster Universitario de Investigación en Gestión, Tratamiento y Valorización de Residuos Orgánicos

Tipo de proyecto: Trabajo Fin de Máster

Palabras claves: Compostaje, termogravimetría, espectrometría, RMN

Keywords: Composting, thermogravimetry, spectrometry, RMN

Nº citas bibliográficas: 33

Nº de tablas: 4

Nº de figuras: 16

RESUMEN

El objetivo de este estudio fue analizar el grado de estabilidad y madurez del compost procedente de pilas de compostaje mediante técnicas instrumentales avanzadas como termogravimetría y espectrometría de resonancia magnética nuclear de sólidos (CP-MAS ^{13}C -NMR). Por otra parte, se pretendía optimizar la técnica de termogravimetría mediante lavados de las muestras. Finalmente, se obtuvieron relaciones similares de madurez con las distintas técnicas analíticas empleadas. Se comprobó que el pretratamiento de lavado de las muestras no era significativo en el análisis. En adición, se obtuvo una dinámica con mayores índices de estabilidad de la materia orgánica cuando las cantidades de agente estructurante eran inferiores.

ABSTRACT

The aim of this study was to analyze the stability stage and maturity of compost from compost piles through advanced instrumental techniques like thermogravimetry and solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy (CP-MAS ^{13}C -NMR). Furthermore, it was intended to optimize the thermogravimetry's technique by washing of the samples. Finally, similar maturity's relations with different analytical techniques employed were obtained. It was found that pretreatment of wash samples was not significant in the analysis. In addition, a dynamic of stability with higher organic matter was obtained when the quantities of bulking agent were lower.

AGRADECIMIENTOS

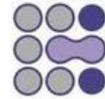
Quisiera agradecer la implicación del profesor Frutos Carlos Marhuenda Egea, quién dedicó su tiempo incluso en las horas más calurosas del verano alicantino a mis dudas y frustraciones. Gracias, de otra forma hubiera resultado imposible.

Por otra parte, estoy en deuda con los profesores Raúl Moral Herrero y Concepción Paredes Gil, por su eficiencia a la hora de responder cuestiones o dudas, realizar revisiones o simplemente proporcionarme ayuda de una forma u otra. Gracias por el apoyo.

Gracias a todos esos autores que me proporcionaron gran información de interés para aportar a mi trabajo de fin de máster.

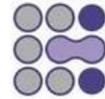
Por último, agradecer a aquellas personas que estuvieron en el camino e hicieron que disfrutara aún más si cabe lo que hago.





ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Compost	2
1.2 Métodos analíticos	9
1.2.1 Termogravimetría	9
1.2.2 Espectrometría de resonancia magnética nuclear de sólidos CP-MAS ¹³ C-NMR	13
2. OBJETIVOS	17
3. MATERIALES Y MÉTODOS	18
3.1. Descripción de las pilas de compostaje	18
3.2. Preparación de las muestras y métodos instrumentales	21
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
4.1. Termogravimetría	23
4.2. Espectrometría de resonancia magnética nuclear CP-MAS ¹³ C-NMR	38
5. CONCLUSIONES	42
6. REFERENCIAS	44
6.1 Legislación	44
6.2 Bibliografía	45

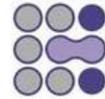


1. Introducción

Hoy en día la cantidad de residuos generada y su correcta gestión supone un hecho de extrema importancia. El desarrollo de nuevas tecnologías para su tratamiento, gestión y futuro aprovechamiento de los restos, evoluciona rápidamente. Queda de manifiesto la necesidad de una adecuada gestión de residuos tanto en tendencias legislativas, cada vez más restrictivas, como a nivel ambiental, en cuanto a emisión de gases, emplazamiento de vertederos y posible aprovechamiento, entre otras razones.

Varias normas de la Comisión Europea (CE) establecen el marco legislativo en cuestión de residuos. La Directiva 1999/31/CE, relativa al vertido de residuos, y la Directiva Marco de Residuos 2008/98/CE se corresponden con aquellas de mayor importancia. No obstante, la aplicación de dichas directivas sigue siendo muy insatisfactoria. Pasada la fecha de transposición en los relativos Estados miembros, todavía no se han incorporado o aplicado todas sus disposiciones en la legislación de muchos de ellos. Sigue habiendo un gran número de vertederos ilegales que carecen de las autorizaciones exigidas por la legislación comunitaria pertinente en materia de residuos (Informe de la Comisión Europea, 2009).

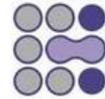
La gestión de residuos orgánicos en concreto posibilita actualmente el reciclaje de los mismos además de aplicaciones en diversos campos, como enmienda en agricultura o a nivel energético. Existen dos técnicas básicas de tratamientos de dichos residuos orgánicos (RO): digestión anaerobia y compostaje. Este estudio se centrará en el análisis de los componentes a lo largo del proceso de compostaje utilizando diversas técnicas avanzadas.



1.1 Compost

A lo largo de la historia, el compostaje se desarrolló paralelamente a la agricultura. En la actualidad, se presenta como un proceso prometedor en el campo del manejo de residuos sólidos además de poder proporcionar diversas aplicaciones de carácter energético. Un correcto control del proceso es primordial en la calidad del producto final, el compost, sin descuidar la composición inicial de la materia prima y su seguimiento a lo largo del proceso. Un adecuado procedimiento de compostaje mejorará el aspecto del residuo orgánico inicial, el manejo, calidad e higienización del mismo de tal manera que se considerará un compost maduro y apto para la utilización.

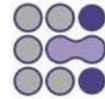
El compostaje se caracteriza por ser un proceso donde la materia orgánica se recupera y aprovecha, además de los nutrientes contenidos en los residuos orgánicos, con una reducción de masa y volumen iniciales del 50% (Dell'Abate y col., 2000, Provenzano y col., 2001). Estos beneficios a nivel ambiental lo definen como un proceso sostenible y de gran aplicación en la agricultura. A efectos prácticos, el compostaje se puede definir como un proceso natural de descomposición biológica aerobia de la materia orgánica, como consecuencia de actividades metabólicas combinadas de una amplia gama de microorganismos, en condiciones controladas de temperatura, humedad y aireación, seguida por la estabilización y maduración del producto (Iglesias Jiménez y Pérez García, 1991). Los sustratos orgánicos utilizados en el compostaje son, en mayor parte, derivados de plantas, cuyos principales componentes son carbohidratos (celulosa), proteínas, lípidos y lignina. Debido a que la lignina es el componente más recalcitrante de la pared celular de la



planta, cuanto mayor es la proporción de lignina menor es la biodisponibilidad del sustrato para los microorganismos (Haug, 1993). Este es un problema común de los materiales de alto contenido de carbono, que a menudo derivan de la madera y de otros materiales vegetales lignificados, con alto contenido de lignina que reducen su biodegradabilidad. Por ello la cantidad de lignina ha sido normalmente referenciada como la causante de la reducción de la tasa de degradabilidad de los materiales debido a la resistencia que produce al ataque microbiano (Vigil y Kissel, 1995).

Según Haug (1993), la celulosa y la hemicelulosa tienen un 70% de degradabilidad mientras que para la lignina se estima entorno al 0%. Sin embargo, para que se produzca la degradación de la celulosa y hemicelulosa, la lignina debe ser degradada por lo menos en parte, lo que implica la necesidad de que enzimas lignolíticas actúen para que se produzca correctamente el proceso de compostaje (Moreno y Mormeneo, 2008).

Es característica la adición de un agente estructurante para mejorar el desarrollo del proceso de compostaje (Bustamante y col., 2014). La lignocelulosa es el constituyente más importante de las paredes celulares de las plantas y es el material inicial cuantitativamente más elevado en el proceso de compostaje (Dell'Abate y col., 2000). Así pues, los compuestos orgánicos son degradados (mineralización) a moléculas orgánicas e inorgánicas más sencillas por la acción de las enzimas de los microorganismos para luego utilizarlas como nutrientes para su desarrollo. Se desarrolla el proceso de humificación, en el que se crean nuevas macromoléculas a partir de moléculas sencillas formadas en la descomposición, o bien se transforman de alguna de las moléculas iniciales. El proceso en conjunto produce fundamentalmente

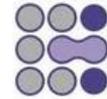


calor, CO_2 , H_2O y humus (compuestos húmicos) cuya característica más destacable es su mayor resistencia a posteriores procesos de descomposición. De esta forma podremos esperar una disminución en los carbohidratos (mineralización) y un aumento de los compuestos alifáticos (humificación), material de mayor resistencia, cuya relación mostrará el estado de madurez del compost.

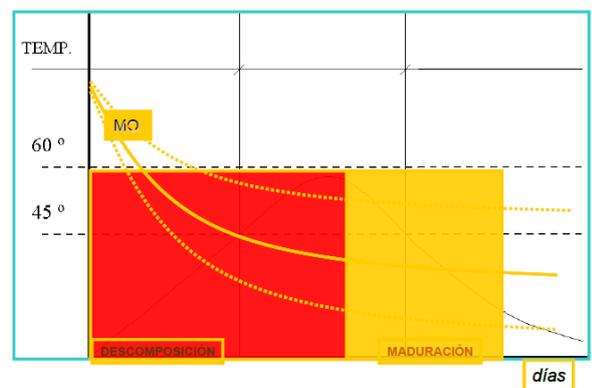
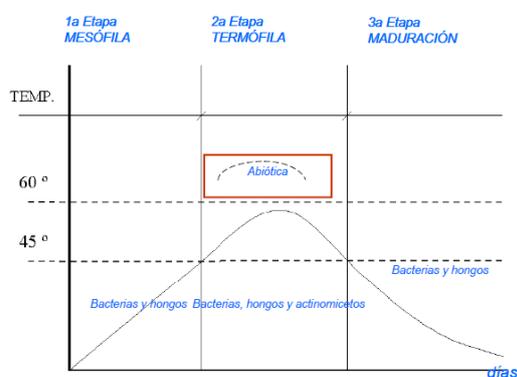
Aunque los productos finales de la descomposición aeróbica y mineralización son los mismos (CO_2 , H_2O , NO_3^- y SO_4^-), la descomposición implica la formación de una serie de compuestos orgánicos intermediarios, que no se producen en la mineralización, por lo que las sustancias húmicas se pueden originar a partir de procesos de descomposición y no de mineralización, y aunque estas sustancias son bastantes resistentes, su descomposición también puede ser llevada a cabo por la acción microbiana a largo plazo.

Se produce pues una extensa evolución de la población microbiana a lo largo del proceso ligada al cambio en las condiciones ambientales, fundamentalmente la temperatura, en las distintas etapas. Se produce de esta manera una disminución del contenido de materia orgánica inestable a lo largo del proceso como podremos observar en este estudio con las técnicas aplicadas, donde se produce la degradación de diferentes componentes orgánicos en orden de mayor simplicidad a menor, en mayor cantidad en principio a menor.

Este proceso presenta varias fases. En la fase inicial mesofílica, se produce una rápida degradación biooxidativa de fuentes de carbono fácilmente degradables dando paso a un fuerte incremento de la temperatura. Dicha fase



inicial precede a la termofílica que comenzará cuando la temperatura alcance los 40°C (Figura 1). En esta fase las proteínas, los carbohidratos no celulósicos, lípidos y hemicelulosa, todos ellos células de mayor complejidad, son degradados por los microorganismos termofílicos además de producirse la degradación de componentes fitotóxicos como amoníaco, ácidos orgánicos, etc. A continuación se produce una disminución de la temperatura proporcional a la poca actividad microbiana y con ello, una disminución en la degradación. Los componentes son más resistentes a la descomposición y requieren mayor tiempo para ella, como la celulosa, hemicelulosa y lignina. Con la degradación de la lignina, se produce una hidrólisis de los demás componentes de la biomasa vegetal, los cuales son la principal fuente de carbono y energía para los microorganismos (Alexander, 1967). La siguiente etapa corresponde a la fase de maduración, donde se producen reacciones de condensación y polimerización semejantes al proceso de humificación en el medio natural, formándose el producto final llamado compost. La duración de las fases anteriores y la eficiencia del proceso depende del tipo de materia orgánica inicial, que viene determinado por el grado de agitación y aireación (Tuomela y col., 2000).



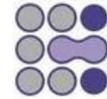
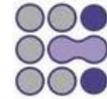


Figura 1. Curva teórica de temperatura de un proceso aerobio y curva indicando su relación con la pérdida de materia orgánica.

En cuanto a la estabilidad final del producto, el compost debe alcanzar un grado de maduración óptimo para su aplicación. De esta forma, aportará beneficios en agricultura tales como un aumento de materia orgánica en el suelo elevando su fertilidad. En caso contrario, pueden darse efectos negativos sobre el sistema suelo-planta como pueden ser bloqueos a nivel biológico del nitrógeno asimilable del suelo, condiciones anaerobias por el déficit de oxígeno resultante o elevada biodisponibilidad de metales pesados fitotóxicos, entre otros. Estas son las principales razones de que la aplicación de compost inmaduro fracase.

Existe cierta controversia por algunos autores entre las definiciones de madurez del compost y humificación del mismo y su equivalencia. No cabe duda que procesos de humificación (que, en este caso, no ocurren en un medio natural si no en uno controlado) del compost en su etapa final apuntan a una madurez incipiente, ya que se está produciendo una polimeración progresiva en la que la producción de ácidos fúlvicos disminuye y la de húmicos se dispara (elevado ratio AH/AF). Se ocasiona pues una evolución de la materia orgánica hacia formas más resistentes a la biodegradación, alcanzando la madurez y que en su aplicación, resultarán más beneficiosas para el cultivo.

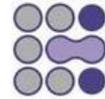
Por otra parte y referente a la aplicación del compost, el sureste español donde se sitúa este trabajo cuenta con un clima mediterráneo seco clasificado dentro de los climas áridos (Köppen, 1936). Esta climatología condiciona las características de su edafología, definida por suelos poco desarrollados, con alto porcentaje de carbonato cálcico y poco contenido de materia orgánica,



debido principalmente a las altas temperaturas y con ello, la elevada degradación que se produce sobre los compuestos orgánicos. Esta es una de las razones que justifica la utilización de compost, que si bien beneficia la producción de la agricultura, también puede ser aplicado como enmienda mejorando la conservación del suelo, protegiendo de la erosión y de la desertización. Se ha demostrado que la aplicación de compost con un grado de maduración suficiente proporciona una efectividad similar e incluso superior a otro tipo de fertilizantes (Chefetz y col., 1996, Paredes y col., 2005).

Referente a las condiciones de la aplicación de composts maduros que otorga la Unión Europea y según el Libro Verde de la Comisión Europea sobre la Gestión de Biorresiduos en la Unión Europea, se insta a desarrollar las tecnologías y tratamientos de residuos orgánicos para la producción de compost. Se impulsa la recogida selectiva en los municipios de igual manera así como la participación y educación ciudadana en la materia. Se fomenta el compostaje, el reciclado de papel y la valorización energética, incluidos en todas las estrategias. La mayor parte de ellas subraya la importancia de utilizar residuos orgánicos separados en origen para lograr compost de buena calidad. Los pormenores de las estrategias en los diferentes Estados miembro y las medidas para alcanzar los objetivos varían considerablemente. Algunos Estados miembros optaron por medidas jurídicamente vinculantes, mientras que otros prefirieron establecer medidas voluntarias e incentivos (Informe de la Comisión Europea, 2005).

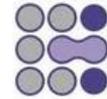
No obstante, la aplicación de compuestos en agricultura está estrictamente condicionada por la legislación europea y en especial por el Comité Económico y Social de la UE. Principalmente la aplicación de productos



orgánicos, metales pesados y nutrientes (Moreno-Casco, J. y Moral, R., 2008).

A nivel nacional, el Real Decreto 506/2013 establece y regula una normativa básica en materia de productos fertilizantes y normas necesarias de coordinación con las comunidades autónomas (Real Decreto 506/2013).

Para establecer el grado de madurez que requiere la legislación y el suelo, se necesita establecer parámetros físicos, químicos y biológicos adecuados. Para ello, el empleo de métodos analíticos se hace necesario a nivel general sobre las características de la materia y a nivel específico sobre sus propiedades y compuestos. La clave pues para conocer la transformación de la materia orgánica durante los procesos de compostaje está en la utilización combinada de técnicas avanzadas de análisis junto a métodos clásicos. Si bien es necesario combinar diferentes técnicas clásicas para una visión más completa de la muestra a analizar, el empleo de técnicas más avanzadas (como las presentes en este estudio) en combinación con las anteriores nos permite una visión en mayor profundidad pudiendo determinar qué componentes exactos presenta nuestra muestra, además de estructuras químicas, análisis cuantitativos y cualitativos. Todo ello nos permite un mayor conocimiento del proceso de compostaje pudiendo obtener mejores resultados en calidad y aplicación.



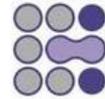
1.2 Métodos analíticos

Como se comentaba anteriormente, se dispone de diversas técnicas para determinar el grado de madurez. Sin embargo, la mayoría de los métodos utilizados en la actualidad no son definitivamente concluyentes por lo que respecta al producto final, debido a que la materia prima empleada es en algunas ocasiones realmente heterogénea. Algunas de las técnicas clásicas evalúan parámetros sensoriales de la madurez (temperatura, olor, color), la evolución de parámetros de la biomasa microbiana (cuantificaciones, respirometrías, parámetros bioquímicos), la materia orgánica humificada a partir de carbono extraíble y el ratio AH/AF, indicadores químicos de la madurez y evaluación de métodos biológicos como tests de fitotoxicidad.

Sin embargo, los métodos a utilizar en este estudio para la determinación de la madurez son de variante avanzada, como la termogravimetría y espectrometría de resonancia magnética nuclear. Estas técnicas, introducidas recientemente en la determinación de madurez del compost, facilitan y mejoran la interpretación del proceso y la evaluación de productos finales.

1.2.1 Termogravimetría

Mackenzie en el año 1979 definió de forma general el análisis térmico, como el grupo o conjunto de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la variación de la temperatura, mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado. Debido al amplio uso de las técnicas de análisis

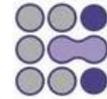


térmico, en el año 1991 la “*International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*” (ICTAC) estableció una nomenclatura común para las mismas definiéndolas como el conjunto de técnicas en las cuales una propiedad de la muestra es monitorizada frente al tiempo o la temperatura, mientras que la temperatura de la muestra es programada en una atmósfera controlada. Se denomina muestra a la sustancia situada dentro del equipo al comienzo del experimento y el resultado gráfico obtenido es una curva de análisis térmico (Sierra Alonso y col., 2010).

La temperatura es uno de los parámetros principales para evaluar el proceso de compostaje, determinando el rango en el que muchas de las reacciones biológicas tengan parte así como la capacidad de sanitización del proceso (De Bertoldi y col., 1996).

Concretamente, técnicas de descomposición térmica, tales como la termogravimetría (TG), termogravimetría derivativa (DTG) y análisis térmico diferencial (DTA), han sido aplicadas durante muchos años con el fin de elucidar las características estructurales de la materia orgánica natural (Blanco y Almendros, 1994; Dell’ Abate y col., 2000, Smidt y Lechner, 2005, Marhuenda-Egea y col., 2007).

Durante la fase de estabilización y maduración del compost, una parte de la materia orgánica se transforma en productos con un energía libre total más baja. Este hecho permite considerar el DTA y la TG como técnicas esperanzadoras para el control de contenido de energía en el compost y poder relacionar la pérdida de materia orgánica por oxidación en el proceso de maduración. Las variaciones en los perfiles de las curvas de DTG, cuando se



comparan dos muestras que difieren solo en el tiempo de compostaje, indica que la fracción orgánica correspondiente se ha transformado (Otero y col., 2002). Controlando el proceso es posible observar un aumento del residuo de combustión de la muestra, relacionado con un decrecimiento de la fracción orgánica del compost conforme avanza el proceso de maduración (Marhuenda-Egea y col., 2007). Asimismo, un parámetro importante para evaluar el grado de madurez del compost está en la relación entre la pérdida de masa del material más estable térmicamente respecto al menos estable (Dell' Abate y col., 2000; Mondini y col., 2003). El DTA se basa en los cambios de temperatura que se producen en una pequeña muestra en comparación con una muestra inerte sujeta al mismo programa de temperaturas. La temperatura a la que se produce la pérdida de peso está relacionada con la estructura del material que se quema. Por lo tanto, las curvas DTA proporcionan una importante información sobre las características químicas de la muestra y su evolución durante el proceso de compostaje.

La termogravimetría consiste básicamente en calentar la muestra en una atmósfera controlada proporcionando finalmente, información cualitativa y cuantitativa sobre el contenido de la muestra (Pietro y Castaldi, 2004). La TG es pues una técnica que permite hacer un seguimiento de la variación de masa de una muestra en función de la temperatura y/o el tiempo determinada por la emisión de compuestos volátiles durante el proceso y con ello, dicha variación. Cada experimento se evalúa en función de las curvas TG (masa y temperatura) y DTG (derivada de la masa respecto al tiempo y temperatura). Las curvas DTG permiten conocer las pérdidas de masa que tienen lugar a cada temperatura durante la combustión de la muestra (figura 2). Las variaciones en

los perfiles de las curvas DTG, cuando se comparan dos muestras que difieren solo en el tiempo de compostaje, indican que la fracción orgánica correspondiente se ha transformado (M. Otero, L.F. Calvo, B. Estrada, A.I. García y A. Morán, 2002).

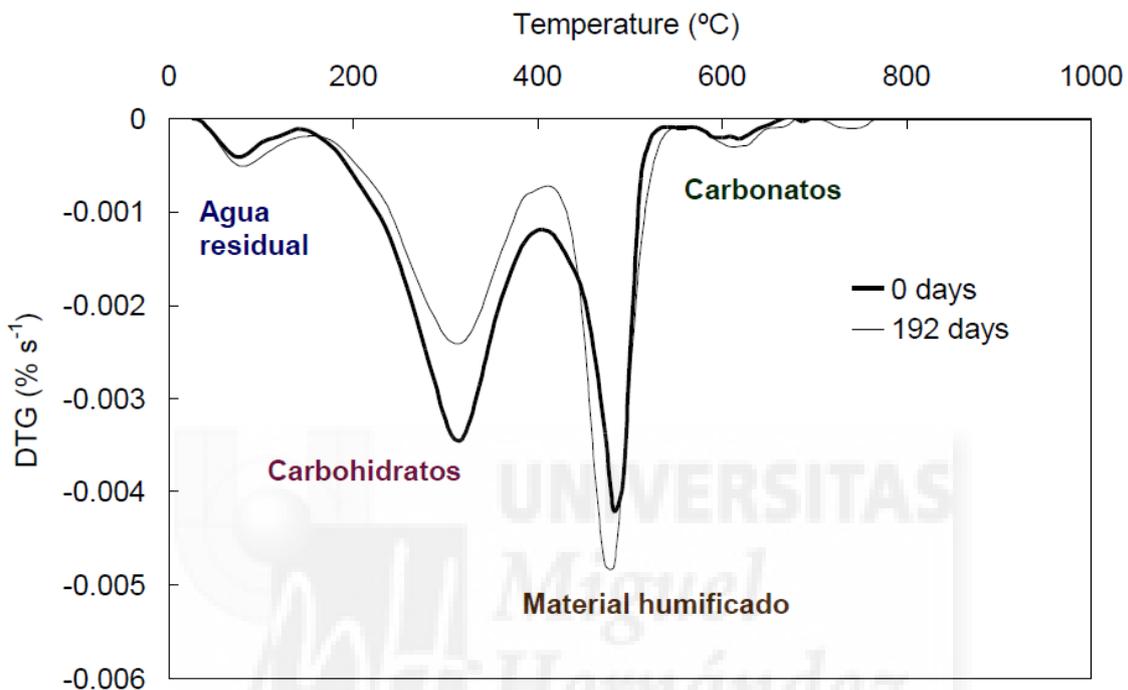
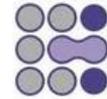


Figura 2. Gráfica DTG donde se muestra la pérdida de masa de los distintos materiales a lo largo del análisis.

El análisis térmico tiene la ventaja de ser simple, rápido, reproducible y puede ser utilizado sobre la muestra completa sin requerir ningún tratamiento previo (tan sólo un proceso de molido). No obstante supone la destrucción de la muestra.

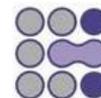
El índice de termoestabilidad (R_1), se utiliza para evaluar el nivel de maduración de la materia orgánica en el compost, se expresa como la relación entre la pérdida de masa asociada con el pico exotérmico en el rango de altas temperaturas (430-580 °C) y la pérdida de masa que tiene lugar en el rango de bajas temperaturas (200-430 °C) (Fernández, J.M. y col., 2012).



1.2.2 Espectrometría de resonancia magnética nuclear de sólidos CP-MAS ^{13}C -NMR

En los primeros años desde su descubrimiento en 1946, la RMN ha sido utilizada por los físicos para medir momentos magnéticos, hasta que el hallazgo de los desplazamientos químicos en los años cincuenta la convirtió en una herramienta muy poderosa para el estudio de la estructura molecular. Una de sus aplicaciones es que proporciona información directa de las características estructurales y conformacionales en estudios con materia orgánica (M.A. Wilson, 1987). A pesar de los problemas debidos a la presencia de impurezas paramagnéticas y la baja concentración de materia orgánica, esta técnica ha sido empleada en numerosos procedimientos como la caracterización de suelos, la investigación de procesos de descomposición, la caracterización de biopolímeros, estudios de unión de iones metálicos y xenobióticos, investigaciones del efecto del cultivo en el suelo, la importancia de incendios en el suelo y la influencia de factores climáticos (Simpson, M. J., Simpson, A. J., 2014). No obstante, en este estudio tenemos la enorme ventaja de que el contenido de materia orgánica de las muestras de composteras es elevado y el contenido de las impurezas de carácter paramagnético mucho menor que en suelos.

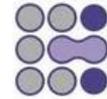
El método más común de RMN en estado sólido para estudiar la materia orgánica es la polarización cruzada con giro al ángulo mágico, CP-MAS, por sus siglas en inglés "*cross polarization, magic angle spinning*" (Inbar. Y col., 1989; Preston, 1996; Bladock y col., 1997; Almendros y col., 2000; Preston, 2001; Bladock y Smernik, 2002; Kögel-Knaber, 2002; Mathers y col., 2003; Conte y col., 2004; Cook, 2004; Nelson y Bladock, 2005; Keeler y col., 2006;



Gómez y col., 2007). En RMN los núcleos más estudiados son el carbono y el nitrógeno, aunque hay estudios con otros núcleos (M.A. Wilson, 1987). En este ejemplo de estudio emplearemos el ^{13}C -NMR.

La obtención de espectros de ^{13}C de alta resolución con su abundancia natural en muestras sólidas se consiguió en 1975 (Schaefer y Stejskal, 1976) gracias a la combinación de la técnica de MAS (giro al ángulo mágico) antes mencionada, con la polarización cruzada (CP), un método de transferencia de magnetización que aumenta en un factor de cuatro la señal de ^{13}C (Harris, 1976) (J.D. Mao, W-G. Hu, K. Schmidt-Rohr, G. Davis, E.A. Ghabbour y B. Xing, 2000). La rotación macroscópica de las muestras sólidas suple la insuficiencia de movimiento molecular en sólidos, evitando la anisotropía química debido a que no hay una distribución esférica alrededor de núcleos como en el caso de aromáticos, carboxilos y alquenos, susceptibles a ella. El giro de las muestras a gran velocidad minimiza a su vez la interacción dipolo-dipolo, donde los niveles energéticos Zeeman son desplazados ligeramente alrededor de los núcleos por la presencia de núcleos vecinos). En medio líquido estas perturbaciones se eliminan con un rápido movimiento browniano, sin alterar los resultados de RMN. Existen sondas que generan enormes velocidades de giro que pueden suplir algunos de los problemas comentados anteriormente, el inconveniente es que las cantidades de muestra en ellas no son suficientes en el estudio de materia orgánica.

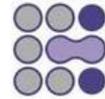
La polarización cruzada consiste en la transferencia de la polarización de los protones (de los espines I más abundantes) a los carbonos a los que están unidos (a los espines S mucho menos abundantes). Las muestras deben ser giradas, de esta forma los núcleos (con carga) giran alrededor de un eje que



forma un ángulo de 54.7 grados con la dirección principal del campo magnético externo, denominado ángulo mágico, provocando que se promedie el ensanchamiento dipolar y se puedan obtener espectros de alta resolución. Por último, se deben desacoplar los espines del protón (espines "I") durante el tiempo de adquisición de la señal de relajación de los espines de los carbonos (espines "s"). Los núcleos de las moléculas inducen un voltaje cuando regresan al equilibrio (señal de resonancia), que puede ser detectado por una bobina, amplificado y mostrado como una FID (*free induction decay*). Al procesar dicho FID se obtiene el espectro típico de resonancia magnética nuclear. Así por ejemplo, la señal de carbono que se analiza en un experimento, procede de la suma de numerosas transferencias de polarización por lo que se pueden acumular de dos a tres mil registros que permiten la obtención de una buena señal.

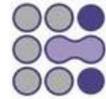
Las principales ventajas que presenta esta técnica residen fundamentalmente en que no presenta límite de concentración; los disolventes en la muestra no presentan inconvenientes; no es necesario determinar la composición de la muestra; es posible analizar las fracciones altamente insolubles; no son necesarias extracciones ya que se puede analizar la muestra en su total; y por último, es una técnica que precisa una mínima manipulación (Cook, 2004).

Por otra parte, algunos de los problemas que surgen están relacionados con la heterogeneidad de las muestras. Se generan numerosas señales de baja concentración procedentes de las diferentes especies presentes en la materia orgánica (Preston, 2001; Conte y col., 2004; Cook, 2004).



Algunas de las aplicaciones de esta técnica se dan en estudios relacionados con la evolución de la materia orgánica durante el proceso de compostaje de residuos de bodegas y destilerías (Martínez Sabater y col., 2009).





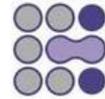
2. Objetivos

Desarrollar una metodología que sea aplicable a cualquier pila de compostaje para conocer su grado de madurez, combinando diferentes técnicas como la termogravimetría y la espectrometría de RMN en estado sólido.

Examinar cuidadosamente las transformaciones de la materia orgánica que se producen a lo largo del proceso de compostaje mediante análisis de las curvas de análisis térmico y espectros de RMN en estado sólido.

Optimizar la técnica de termogravimetría para el análisis de materiales orgánicos mediante el lavado de las muestras.

Tratar de establecer algunos parámetros analíticos apropiados para estimar el grado de madurez del compost (Mahuenda-Egea y col., 2007).



3. Materiales y métodos

3.1. Descripción de las pilas de compostaje

El estudio se ha realizado con el material de tres pilas de compostaje diferentes, pilas 60, 61 y 62. Estas pilas han sido desarrolladas dentro del proyecto PROBIOGAS que tiene como objetivo optimizar el compostaje de las fracciones sólidas procedentes de biometanización. Estos materiales son materia orgánica estabilizada anaeróbicamente. Se ha demostrado que un post-tratamiento en el digestato obtenido de la digestión anaerobia es aconsejable para mejorar sus características antes de su aplicación agrícola. Con la separación sólido-líquido, los contenidos de los componentes no cambian, pero este tratamiento físico logra una mayor distribución de los constituyentes, beneficiosa para el proceso (Bustamante y col., 2014). La separación sólido-líquido mediante procesos físicos como filtro-prensa, tamices o centrifugación, consigue dos fracciones a partir del digestato. En este experimento hemos compostado únicamente la fracción sólida separada de un digestato de vaca procedente de una vaquería productora de leche. La principal variable es el uso de material estructurante (en este caso poda de vid) en cantidades crecientes. Para la pila 60 se ha utilizado la fracción sólida del digestato sin adición de agente estructurante, mientras que en las pilas 61 y 62 se han usado un 10 y 20% en peso de poda de vid respectivamente. El uso de agente estructurante permite mejorar la dinámica degradativa del compostaje al mejorar la dinámica de los fluidos dentro de la pila e incorporar potencialmente una fuente de carbono a la pila. Además, tiene un efecto positivo reduciendo la conductividad, los niveles de nitrógeno y diluyendo los contenidos de metales

pesados en el producto final (Bustamante, M.A. y col, 2012; Bustamante, M.A. y col, 2013).

El uso de azufre y polvo de almendra en este experimento se utiliza de forma aditiva, en porcentajes muy bajos (< 1%) para reducir el pH y aumentar la relación C_T/N_T (Bustamante, M.A. y col, 2012). Por lo tanto, las pilas están compuestas de residuos de digestato de vaca, restos de poda de vid, azufre elemental y polvo de cáscara de almendra salvo la pila 60, sin restos de poda como ya se ha comentado anteriormente.

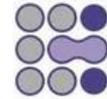
Se han analizado veinticuatro muestras de cada pila en distintos estadios del proceso de compostaje. Así M01, M02, M03, M04, M05 y M06 corresponden a los días 0, 11, 33, 67, 95 y 131 respectivamente del proceso de cada pila. Algunos de los promedios de los parámetros analizados se pueden observar en la Tabla 1. Así por ejemplo, podemos observar los bajos contenidos iniciales de carbono en la pila sin restos de poda, la evolución del nitrógeno amoniacal a lo largo del proceso o la reducción de materia orgánica.

Tabla 1. Diferentes muestras y parámetros analizados. H: Humedad; MO: Materia Orgánica; N-NH₄: Nitrógeno amoniacal; Cw: Carbono hidrosoluble; Nw: Nitrógeno hidrosoluble; Cw/Nw: relación carbono/nitrógeno hidrosolubles. Fuente: CEBAS.

	Días	H (%)	MO (%)	N-NH ₄ (mg/kg)	Cw (%)	Nw (%)	Cw/Nw
Pila 60							
M01	0	72,06	83	4848	0,80	0,08	9,83
M02	11	72,36	78	1079	0,92	0,10	9,17
M03	33	73,61	74	141	0,72	0,11	6,46
M04	67	77,18	68	66	0,61	0,23	2,70
M05	95	73,64	67	51	0,58	0,25	2,29
M06	131	71,79	66	66	0,63	0,37	1,70
Pila 61							
M01	0	66,33	85	3443	0,93	0,09	10,87
M02	11	63,64	82	392	0,97	0,10	9,97
M03	33	69,21	79	129	0,86	0,09	9,46
M04	67	75,12	74	60	0,65	0,10	6,53

M05	95	71,39	71	47	0,66	0,14	4,61
M06	131	69,60	70	102	0,67	0,23	2,92
Pila 62							
M01	0	60,33	86	2880	0,99	0,09	10,89
M02	11	57,97	85	269	0,94	0,09	10,38
M03	33	63,92	81	133	0,71	0,07	9,73
M04	67	71,18	77	55	0,70	0,06	11,47
M05	95	68,85	73	46	0,56	0,06	8,84
M06	131	66,13	71	111	0,60	0,14	4,36

En las pilas se utilizó el sistema Rutgers, sistema de pilas estáticas aireadas. Este sistema mantiene una temperatura tope, con ayuda de un sistema de ventilación regulado a su vez por un sistema de control de temperatura. Los materiales se colocan sobre un conjunto de tubos perforados conectados a un sistema que insufla aire a través de la pila. El aire es insuflado desde la base de la pila a través de orificios en las paredes de tres tubos de PVC de 3 metros de longitud y 12 cm de diámetro, utilizando un programa de aireación secuencial que depende de la temperatura de la masa, con una temperatura tope continua del aire de 65°C. Las pilas se voltearon dos veces, cuando la temperatura comenzó a disminuir, con el fin de mejorar tanto la homogeneidad de los materiales como el proceso de compostaje. La humedad de las pilas fue controlada semanalmente, añadiendo la cantidad necesaria de agua para mantener la humedad en un valor mayor del 40%. La evolución de la temperatura se monitorizó de igual forma. Se utilizó aireación forzada durante la fase bio-oxidativa, que duró 95 días en todas las pilas. La fase bio-oxidativa de compostaje se considera acabada cuando la temperatura está cerca de la temperatura ambiente cosa que no ocurrió en este caso. A continuación, la inyección de aire se detuvo para permitir que el compost de las pilas madurara durante el período de un mes. Se recogieron aproximadamente 1 kg de



muestra de compostaje fresco de las pilas en los días 0, 11, 33, 67, 95, y 131 (Bustamante, M.A. y col, 2012).

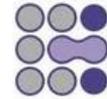
La principal ventaja de este sistema es el buen control que puede llevarse de oxígeno y temperatura. La principal desventaja que presenta es que al ser un sistema estático es necesario prestar mucha atención a las características del material a compostar y a los posibles problemas de compactaciones (Moreno-Casco, J. y Moral, R., 2008).

3.2. Preparación de las muestras y métodos instrumentales

Para los análisis realizados, las muestras se molieron con nitrógeno líquido. Una vez molidas se pesaron unos 200 mg, los cuales se utilizaron para el análisis térmico, la espectroscopia de RMN de sólidos y la espectroscopia FT-IR.

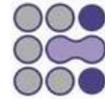
Pesamos otros 200 mg para realizar un lavado de la muestra. Este lavado consistió en añadir 1.5 mL de agua ultrapura, agitar con un vortex durante unos minutos para realizar el lavado de la muestra y centrifugar durante 15 minutos a 12.000 rpm. Esto se repitió tres veces para cada muestra. El precipitado obtenido tras la centrifugación se liofilizó y se molió en un mortero de ágata. Este material lavado se analizó únicamente mediante termogravimetría.

Con el pretratamiento de lavado de las muestras se pretende una optimización de los resultados con respecto a las muestras no lavadas, ya que el lavado puede eliminar la presencia de ciertos compuestos que puedan interferir en el método tales como catalizadores (Blanco y Almendros, 1994).



El análisis térmico se llevó a cabo con un equipo METTLER TOLEDO (TGA/SDTA851e/LF/1600) y PFEIFFER VACUUM (THERMOSTAR GSD301T) que permite registrar de forma simultánea el termograma y el espectro de masas de la combustión de gases. Todas las muestras se quemaron con una corriente de oxígeno/helio (20/80%), una circulación de gas a 100 ml min^{-1} con un rango de temperatura de 25 a $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ en un intervalo de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, 6.5 - 7.5 mg de muestra y una cazoleta de Al_2O_3 .

Para el análisis de resonancia magnética nuclear de polarización cruzada y giro al ángulo mágico (*Cross-Polarization Magic Angle Spinning Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance*, CPMAS ^{13}C -NMR) se utilizó un equipo BRUKER AVANCE DRX500 operando a 125.75 MHz para ^{13}C . Las muestras se empaquetaron en un rotor de óxido de zirconio de 4 mm de diámetro con tampones de Kel-F y se giraron a $10000 \pm 100 \text{ Hz}$. El tiempo óptimo de contacto para estas muestras en los experimentos CP-MAS fue de 1,0 ms. Se adquirieron entre 2000 y 5000 barridos por muestra, con un tiempo entre barridos de 1,5 s. Los espectros se procesaron con un LB (*line broadening*) de 50 Hz. La distribución especial en el rango de desplazamientos químicos del carbono se calculó mediante integración de la señal en siete regiones: carbonilo (210-165 ppm), O-aromático (165-145 ppm), aromático (145-110 ppm), O_2 -alquilo (110-95 ppm), O-alquilo (95-60 ppm), Nalquilo/metoxilo (60-45 ppm), y alquilo (45 a -10 ppm) (Nelson y Baldock, 2005). Esto sólo indica el tipo de C mayoritario en cada región.



4. Resultados y discusión

4.1. Termogravimetría

Las curvas de TG expresan la pérdida de masa total de la muestra debido a la combustión de la materia orgánica en una atmósfera oxidante, tal y como se detalla en la introducción. La primera pérdida de masa se debe a la deshidratación de la muestra (Figura 3). Este proceso es endotérmico, al contrario que los procesos de combustión que se producen a temperaturas más elevadas. Para evitar interferencias entre este proceso de pérdida de agua residual y los procesos de combustión que queremos estudiar, se mantiene la temperatura a 105 °C durante 10 minutos.

La segunda pérdida de masa entre 200 y 430 °C se atribuye al componente celulósico de la materia orgánica, más lábil. Mientras que la tercera, entre 430 y 580 °C, se relaciona con los componentes más complejos como lignina, cadenas alifáticas y materia humificada, los cuales son materiales más resistentes.

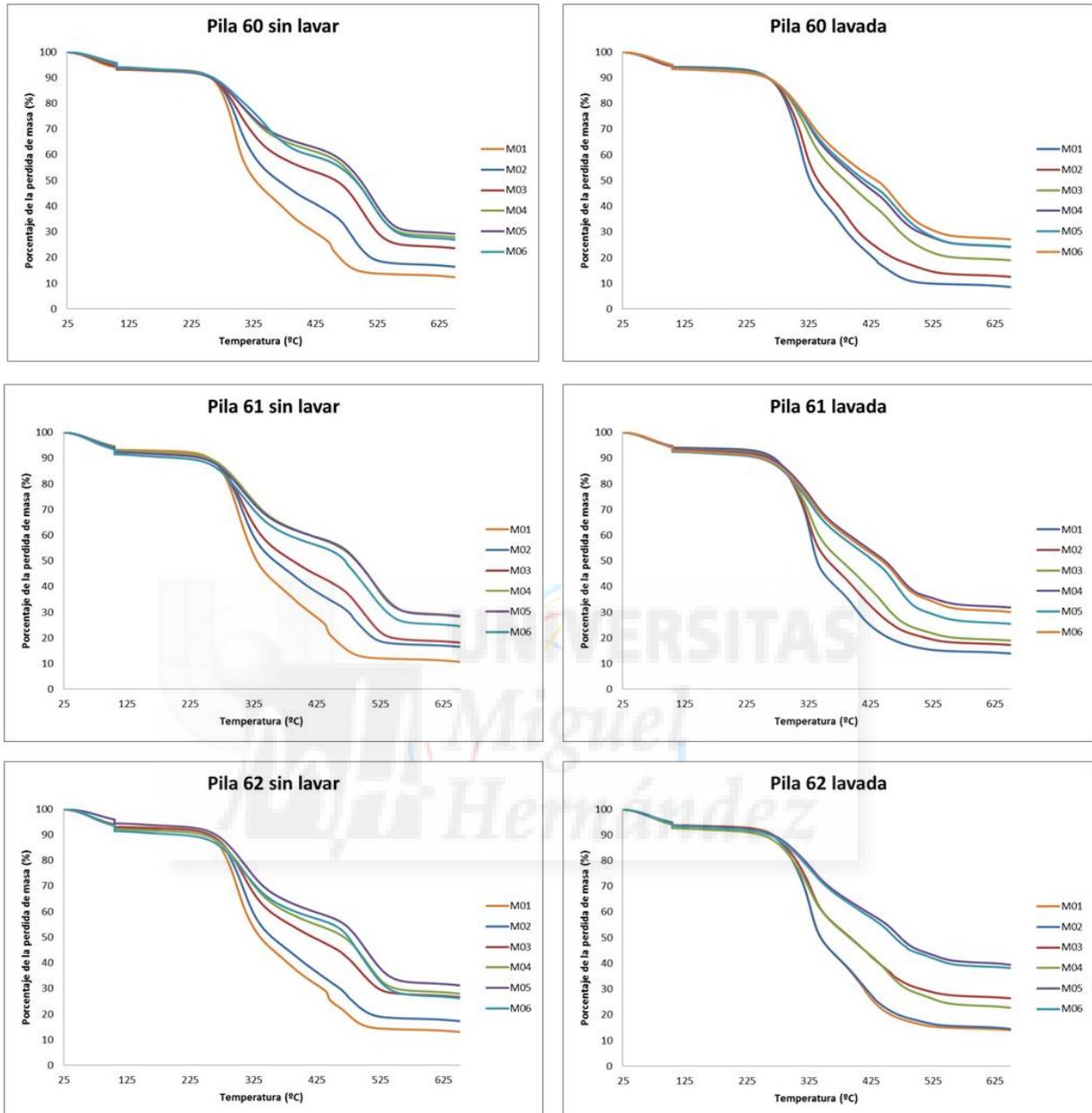
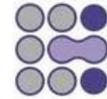


Figura 3. Curvas TG. Las gráficas de la izquierda corresponden a las muestras sin lavar y las de la derecha a las muestras lavadas. La muestra inicial es M01 (día 0) y la final M06 (día 131).

Las tres pilas presentan un comportamiento similar en cuanto al proceso de combustión. En las muestras sin lavar se obtienen unos saltos mejor definidos que en las lavadas y a temperaturas ligeramente menores. En todas ellas se puede observar que la cantidad de muestra quemada va disminuyendo



desde la muestra inicial hasta la final (Tabla 2).

Tabla 2. Porcentajes de masa residual para las muestras inicial y final de cada pila. La fila superior corresponde a las muestras sin lavar y la inferior a las muestras lavadas.

Pila 60		Pila 61		Pila 62	
Muestras sin lavar					
M01	M06	M01	M06	M01	M06
12,39%	27,02%	10,68%	24,58%	13,07%	26,21%
Muestras lavadas					
M01	M06	M01	M06	M01	M06
8,61%	27,13%	13,94%	30,09%	14,10%	38,28%

Esto indica que el material más lábil es descompuesto en las etapas iniciales del proceso de compostaje, quedando el material recalcitrante. Este material sería más resistente a los microorganismos presentes en la pila.

Las curvas DTG obtenidas de las curvas TG nos muestran que materiales se van degradando preferentemente durante el proceso de compostaje. Las figuras muestran las curvas DTG de diferentes estados de descomposición del tratamiento de residuos de digestato de vaca con restos de poda de vid y polvo de almendra (Figura 4). Así mismo, la DTG indica las temperaturas características para la pérdida de masa que tiene lugar.

Generalmente se relaciona la zona de baja temperatura de la curva (200-430 °C) con la combustión de carbohidratos y otros compuestos alifáticos como lípidos simples y aminoácidos, y por tanto, con la fracción fácilmente degradable de la materia orgánica. Mientras tanto, la zona de alta temperatura (430-580 °C) se encuentra asociada a la reacción de compuestos aromáticos u

otros polifenoles, característicos de una fracción de materia orgánica más estable (Fernández, J.M. y col., 2012).

Un posible factor a tener en cuenta durante el análisis térmico es la presencia de iones que puedan actuar como catalizadores (Blanco y Almendros, 1994). Por ello se ha efectuado un pretratamiento de lavado de las muestras.

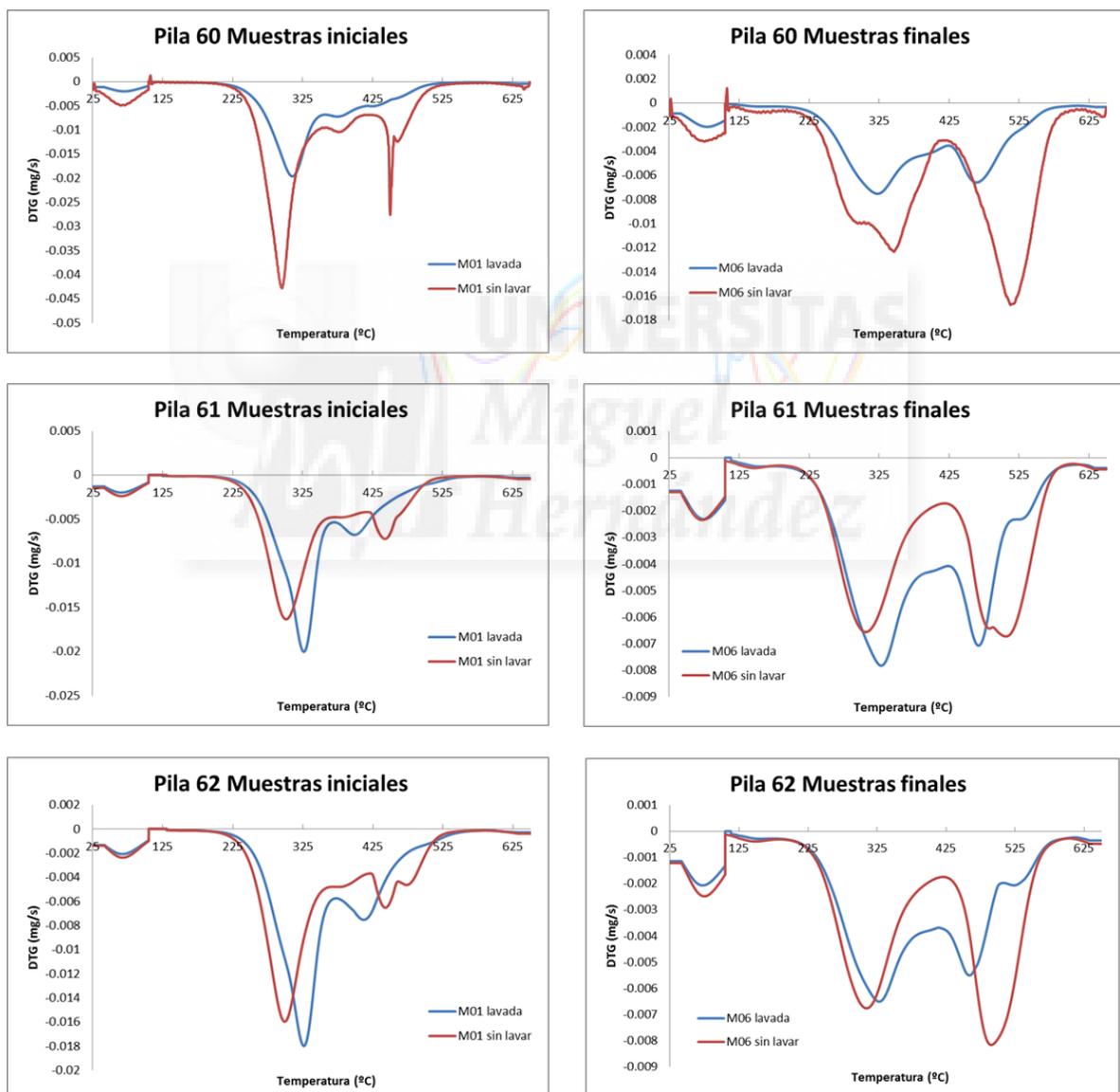
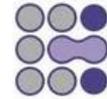


Figura 4. Curvas DTG de las tres pilas (pila 60, pila 61 y pila 62). Las curvas de la izquierda corresponden a las muestras iniciales y la de la derecha a las muestras finales. La curva roja representa la muestra sin lavar y la azul la muestra lavada.



Se pueden observar varias diferencias entre ambas curvas. En el primer pico de las muestras lavadas se puede ver la formación de un hombro, mientras que en las muestras sin lavar se obtienen un pico más estrecho en la pila 60, pero no en las otras pilas. Para el segundo pico se observa una diferencia más pronunciada, aunque no son diferencias tan apreciables como las que hemos encontrado en otros materiales. Lo que se observa es un desplazamiento de las temperaturas máximas de los picos hacia valores mayores. Todo esto puede deberse a los constituyentes minerales solubles presentes en el compost (Blanco y Almendros, 1994), principalmente puede deberse a sales de amonio dado el origen de los residuos. Estas sales pueden catalizar la combustión de la materia orgánica y por ello se obtienen esas diferencias entre los perfiles de las muestras antes y después de lavarlas.

Se puede observar que el máximo durante el proceso de compostaje va trasladándose a temperaturas más altas, esto puede deberse a que el material va estabilizándose incluso dentro del pico de los carbohidratos. Este efecto se aprecia en todos los casos estudiados.

Para calcular R_1 determinamos el porcentaje de pérdida de masa entre los rangos de temperaturas (Tabla 3).

Tabla 3. Porcentaje de pérdida de masa en los rangos de temperatura del pico 1 y el pico 2 e índice R_1 .

		M01	M02	M03	M04	M05	M06
PILA 60							
Sin lavar	Pico 1	61,23	50,35	38,29	30,91	29,56	33,30
	Pico 2	19,67	26,38	30,92	34,36	34,63	33,33

	R ₁	0,32	0,52	0,81	1,11	1,17	1,00
Lavada	Pico 1	70,08	64,68	49,20	43,65	42,31	39,31
	Pico 2	15,37	16,13	25,19	25,22	26,63	26,64
	R ₁	0,22	0,25	0,51	0,58	0,63	0,68
PILA 61							
Sin lavar	Pico 1	62,39	52,01	45,94	32,36	31,59	33,65
	Pico 2	19,88	23,45	28,18	31,72	31,84	32,57
	R ₁	0,32	0,45	0,61	0,98	1,01	0,97
Lavada	Pico 1	65,61	57,27	50,77	36,41	38,51	37,00
	Pico 2	14,28	18,81	23,37	24,66	28,02	25,28
	R ₁	0,22	0,33	0,46	0,68	0,73	0,68
PILA 62							
Sin lavar	Pico 1	59,19	53,56	41,62	35,59	33,14	32,55
	Pico 2	20,64	21,62	24,37	28,20	29,60	32,09
	R ₁	0,35	0,40	0,59	0,79	0,89	0,99
Lavada	Pico 1	62,25	61,12	47,33	46,26	32,09	32,92
	Pico 2	17,25	17,47	19,60	23,18	21,79	21,85
	R ₁	0,28	0,29	0,41	0,50	0,68	0,66

Este índice va aumentando durante el proceso de compostaje en las tres pilas, esto hace referencia a la cantidad relativa de materia orgánica más estable frente a la menos estable. Este mismo fenómeno se ha descrito en numerosos estudios del proceso de compostaje (Dell'Abate y col., 2000; Rovira y col., 2008).

Se puede observar que no existen diferencias significativas entre los índices obtenidos para muestras lavadas y muestras sin lavar, a pesar de las

diferencias observadas anteriormente en las curvas DTG. Esto es un indicativo de que la importancia de lavar las muestras antes de su análisis no es elevado, pudiendo por tanto realizar análisis de rutina en pilas de compostaje sin llevar a cabo el proceso de lavado previo. Esto es así si sólo pretendemos determinar cuanta materia orgánica se degrada durante el proceso de compostaje. En la determinación de otros parámetros puede interferir.

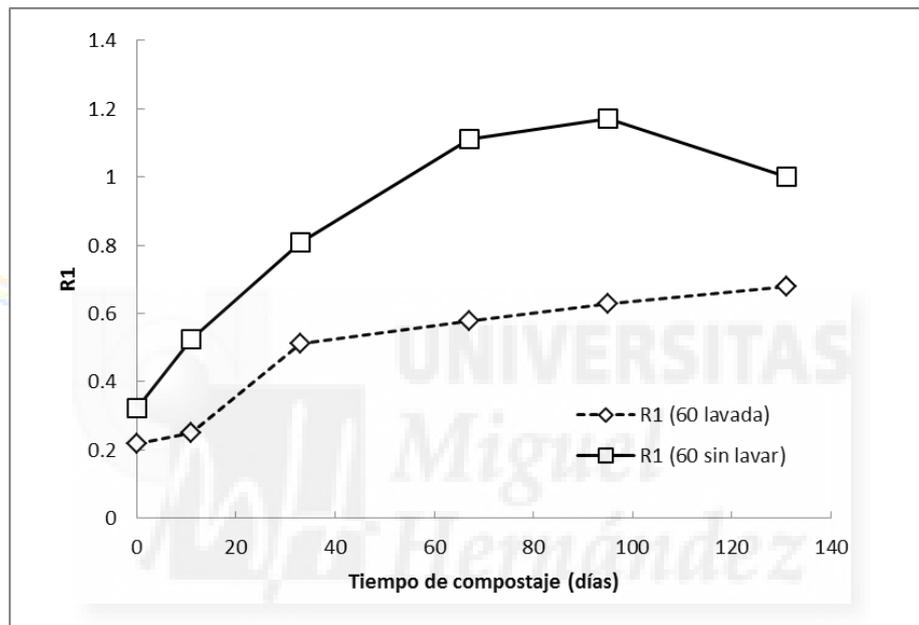


Figura 5. Evolución del índice R_1 frente al tiempo de compostaje en la pila 60, tanto para las muestras lavadas como sin lavar.

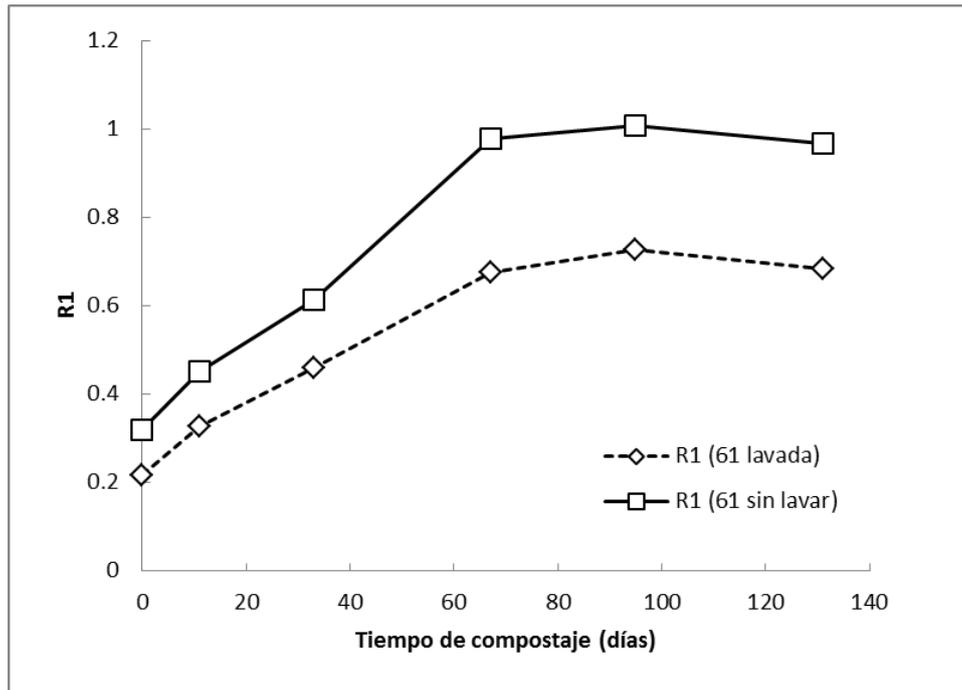


Figura 6. Evolución del índice R_1 frente al tiempo de compostaje en la pila 61, tanto para las muestras lavadas como sin lavar.

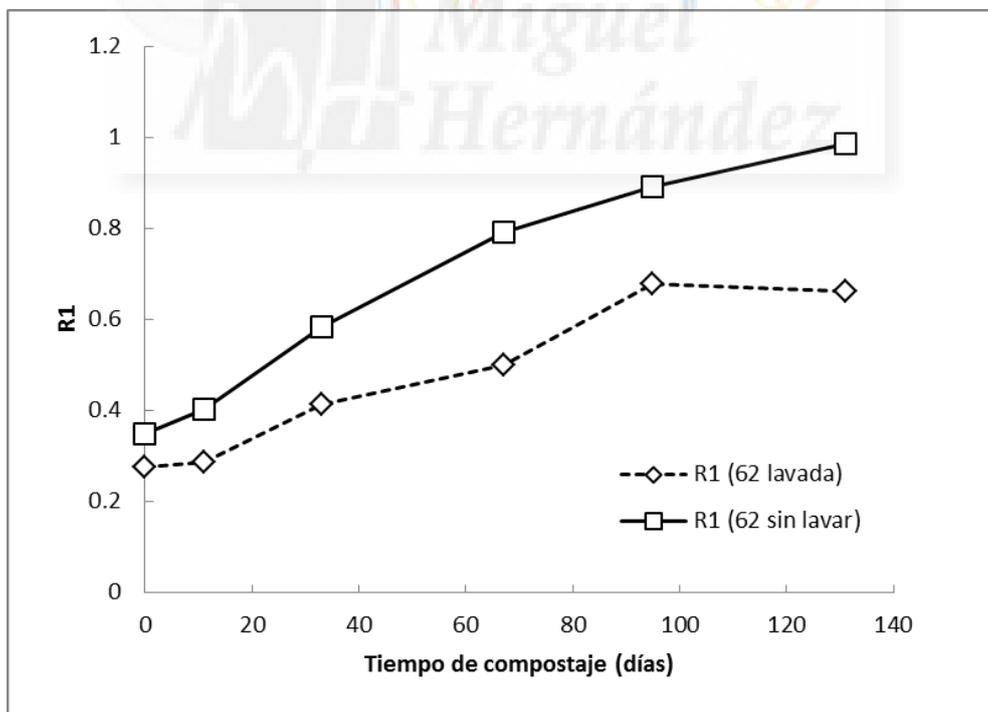
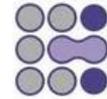


Figura 7. Evolución del índice R_1 frente al tiempo de compostaje en la pila 62, tanto para las muestras lavadas como sin lavar.

Con estas figuras confirmamos que no existen diferencias importantes



entre las muestras lavadas y sin lavar, ya que en las tres pilas tienen una tendencia muy similar. Las diferencias están en cuanto a los valores de R1, como se podía apreciar en la Tabla 2. Lo que podemos considerar, a la vista de estos valores, es la adecuada estabilización del material de todas las pilas.

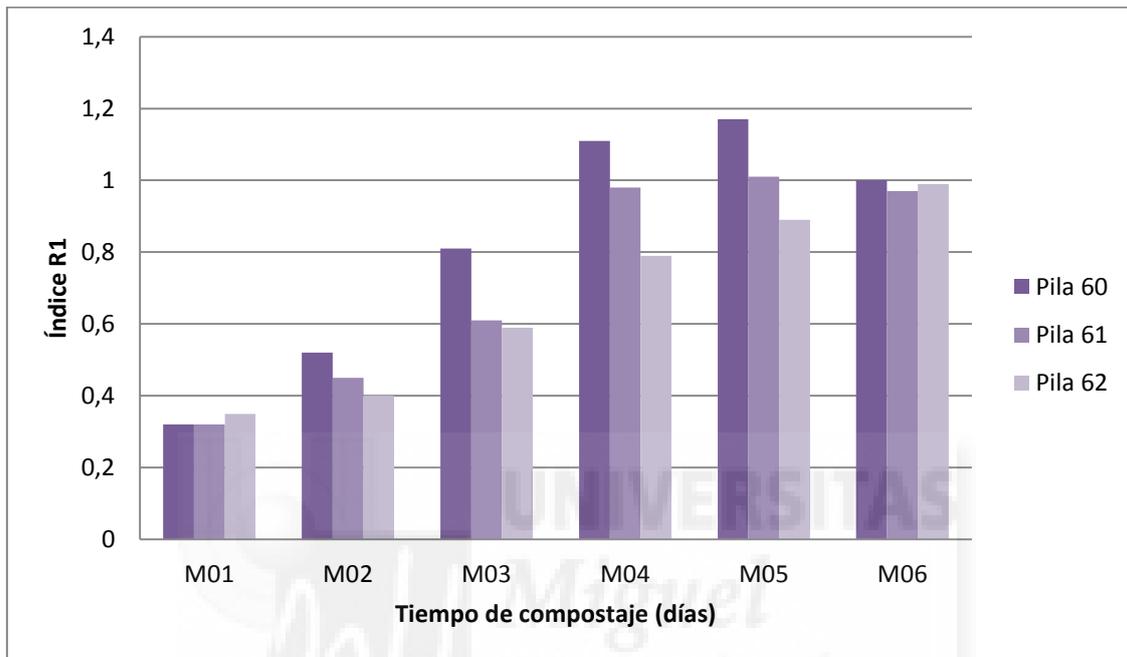


Figura 8 Gráfica que muestra el incremento del índice R1 para cada pila sin lavar.

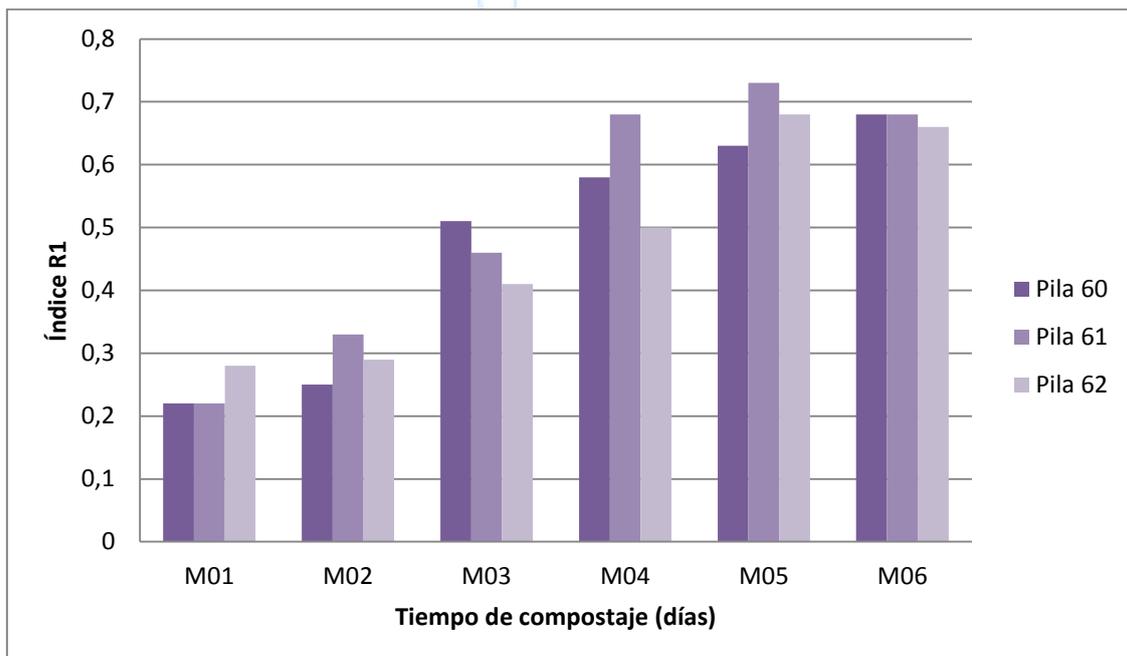
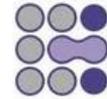


Figura 9 Gráfica que muestra el incremento del índice R1 para cada pila lavada.



En las figuras anteriores (8 y 9) se puede apreciar de forma más clara la falta de diferencias significativas entre pilas lavadas y no lavadas con respecto al índice R1. Con respecto a las pilas, en general se observa que las tres (la pila 60 sin estructurante, la 61 con un 10% de estructurante y la 62 con un 20%) poseen niveles de materia orgánica estable muy similares en el día 131 (M06). Sin embargo, sí podemos destacar diferencias con respecto a la pila 60 (sin estructurante) en diferentes estadios del proceso. Los índices R1 de la pila 60 son más elevados debido a que posee materia orgánica más lábil que se ha estabilizado antes. Una de las causas es que, en comparación con las otras pilas, no posee carga de lignina procedente del estructurante, más difícil de degradar. Así se puede observar también que la pila 61 (10% de estructurante) tiene mayores índices que la pila 62 (20%).

En las curvas DTG se pueden observar tres zonas bien diferenciadas. Una ligera disminución en el rango de temperatura entre 25 a 105 °C, se debe principalmente a una pérdida de agua residual. Entre 200 y 430 °C, y 430 y 580 °C, dos picos prominentes muestran la principal disminución de materia orgánica que tiene lugar durante el compostaje (Figura 10). Mientras que el primer pico corresponde a los carbohidratos, el segundo corresponde a la materia humificada que aumenta durante el compostaje, referente a la mineralización y enriquecimiento de componentes recalcitrantes.

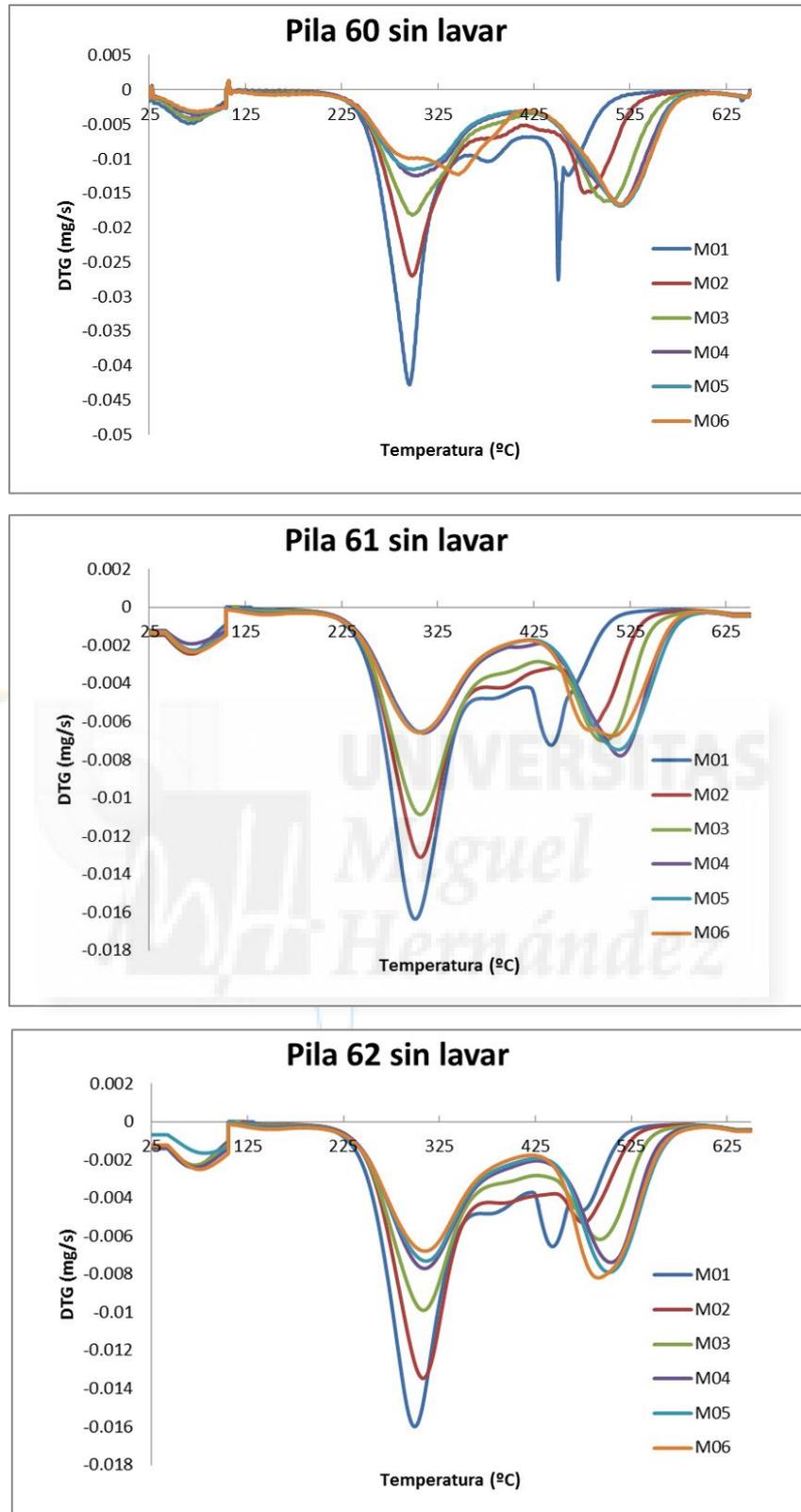
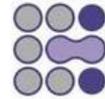


Figura 10. Curvas DTG de las muestras de las pilas 60, 61 y 62 sin lavar.



Danaska Alonso Martínez

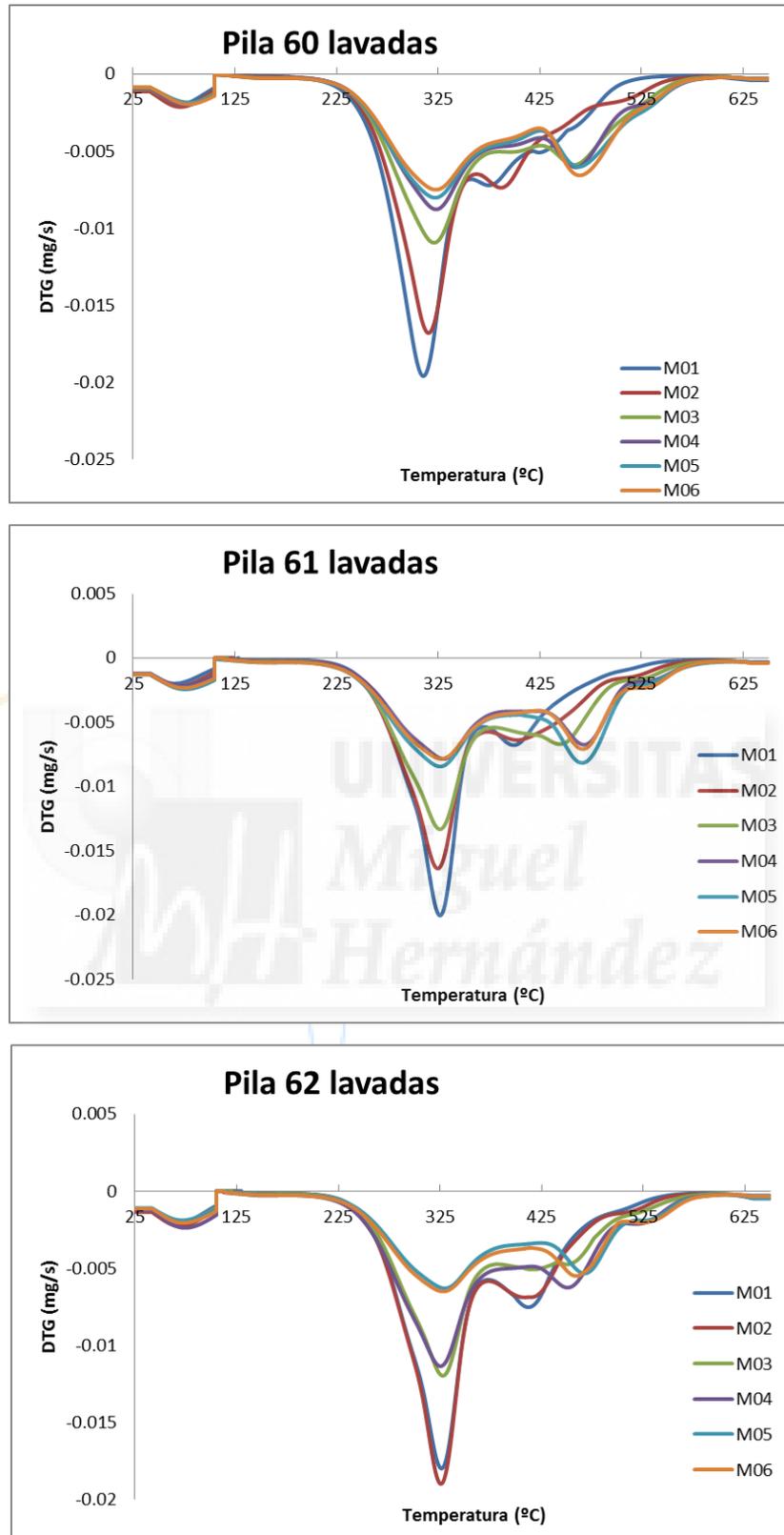
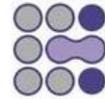


Figura 11. Curvas DTG de las muestras de las pilas 60, 61 y 62 lavadas.

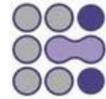


El primer pico disminuye considerablemente con el tiempo de compostaje, ya que durante este proceso los carbohidratos son degradados por los microorganismos.

En el segundo pico también puede observarse una disminución con el tiempo de compostaje, aunque mucho menor que con el pico de carbohidratos. Se puede observar como la materia humificada sufre un efecto de concentración durante el proceso de compostaje, lo cual se muestra en el aumento del segundo pico respecto al primero.

En las curvas DTA se pueden observar dos picos exotérmicos de la reacción de la materia orgánica con distinta estabilidad térmica. Estos picos se corresponden con la pérdida de masa que tiene lugar durante el proceso de combustión.

En las curvas se pueden observar dos picos, el primero se atribuye a los carbohidratos que se queman en primer lugar, y el segundo a materiales más resistentes. En estos experimentos de DTA se mide el calor desprendido durante la reacción y estos valores se correlacionan perfectamente con la pérdida de masa que se determina en los experimentos de TG y DTG.



Danaska Alonso Martínez

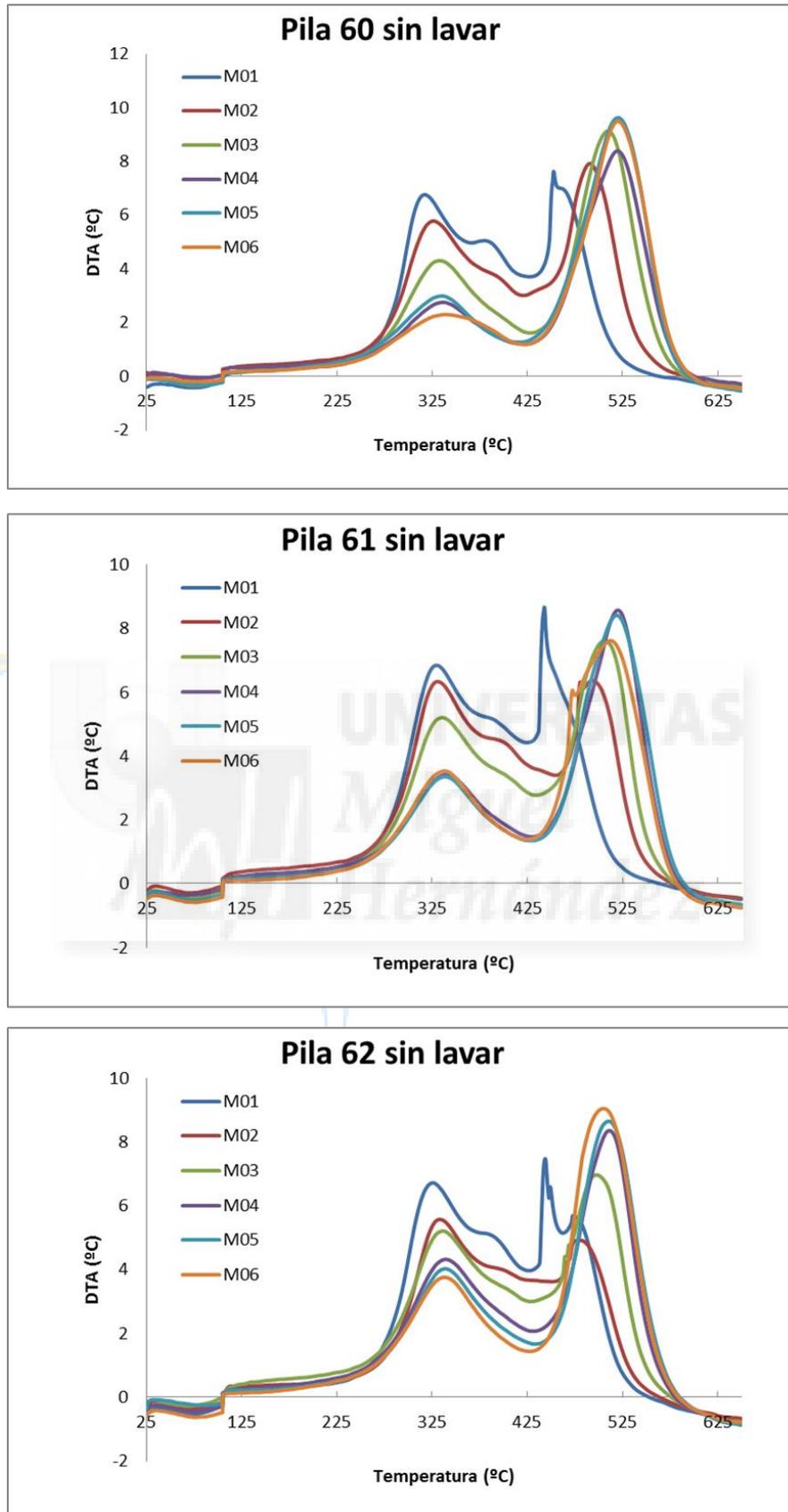


Figura 12. Curvas DTA de las pilas 60, 61 y 62 sin lavar.

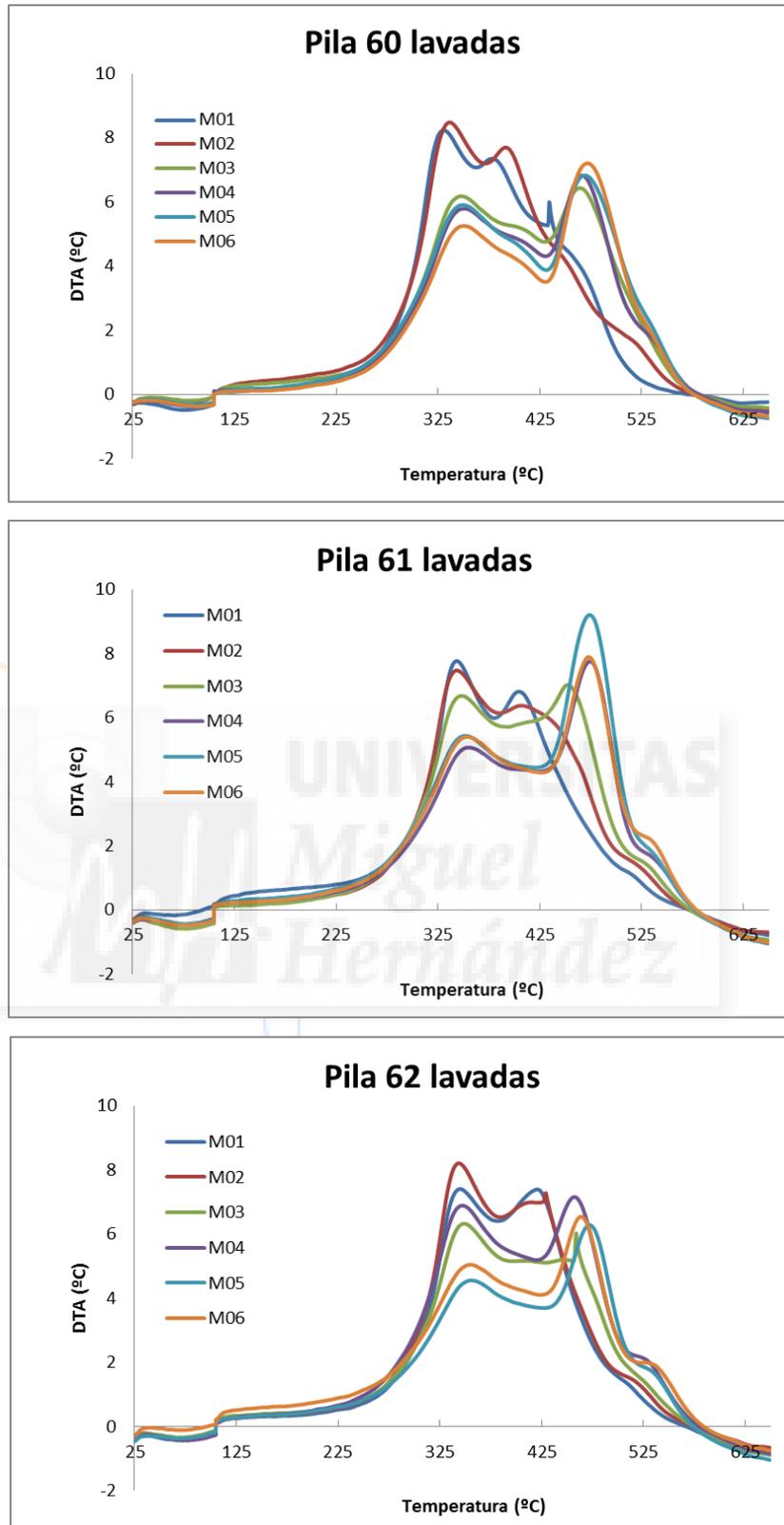


Figura 13. Curvas DTA de las pilas 60, 61 y 62 lavadas.

4.2. Espectrometría de resonancia magnética nuclear CP-MAS ^{13}C -NMR

La espectrometría de resonancia magnética nuclear CP-MAS ^{13}C -NMR nos permite obtener información acerca de la transformación de la materia orgánica durante el proceso de compostaje. La principal ventaja que presenta esta técnica es que se trabaja con la muestra al completo y por tanto se analizan todos los carbonos orgánicos presentes. De todas, esta técnica no es del todo cuantitativa porque no obtenemos información de los carbonos cuaternarios por el hecho de no poseer hidrógenos unidos que les transfieran la magnetización.

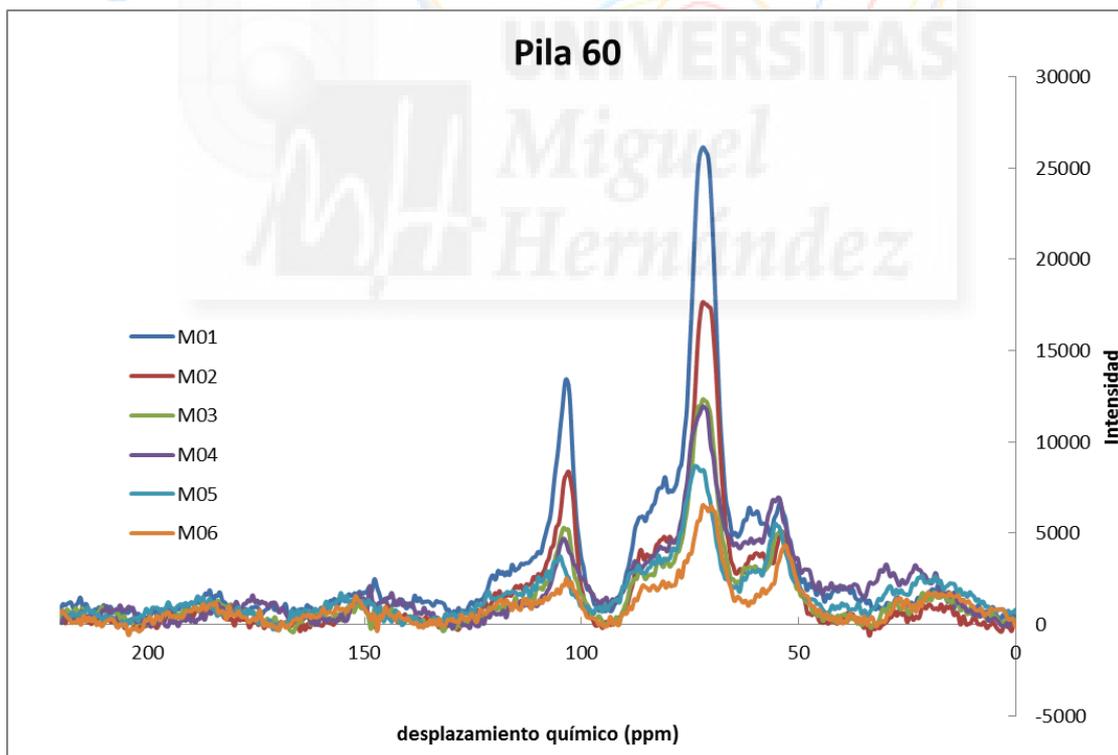
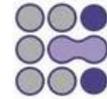


Figura 14. Espectros de CP-MAS ^{13}C -NMR de muestras de la pila 60.

En los espectros de las pila 60 (Figura 14) puede verse una disminución



del pico de los carbohidratos a lo largo del proceso de compostaje, lo cual concuerda con lo encontrado en las curvas de termogravimetría. También podemos observar un aumento de la señal en la zona alifática (-10 a 45 ppm), que corresponde a la materia orgánica más resistente a la degradación. Este aumento puede deberse a un efecto de concentración de este tipo de materiales.

Los espectros muestran una serie de picos más intensos en las regiones de 105, 78, 72, 64, 33 y 30 ppm. El pico más intenso se asigna a los carbohidratos, el pico a 72 ppm al C₂, C₃ y C₅, 84 ppm al C₄, 63 ppm al C₆ y 105 ppm al carbono anomérico C₁ en unidades de azúcares. La hemicelulosa contribuye en señales de baja intensidad, a 21 ppm grupos acetilos y 172 ppm carbonilos. Las moléculas aromáticas como la lignina son responsables de señales a 153 ppm y 147 ppm. Los picos a 33 y 30 ppm corresponden a carbonos metileno en cadenas alquílicas. Picos alrededor de 83 y 88 ppm se relacionan con componentes no cristalinos y cristalinos de C₄ (Blanco, M.J. y col., 1997)

Tabla 4. Asignación de las regiones químicas de los espectros (Nelson y Baldock, 2005).

Regiones (ppm)	Asignación
210 – 165	Grupos carboxilos y carbonilos
165 – 145	Grupos C-O-R o C-N-R aromáticos
145 – 110	Grupos C-H aromáticos
110 – 95	Grupos O ₂ -alquilo
95 – 60	Grupos O-alquilo

60 – 45	Grupos N-alquil o metoxi
45 a -10	Grupos alquilos

Considerando estas regiones, podemos obtener la integral de las señales en dichas zonas y de esta forma seguir la evolución de la materia orgánica durante el proceso de compostaje.

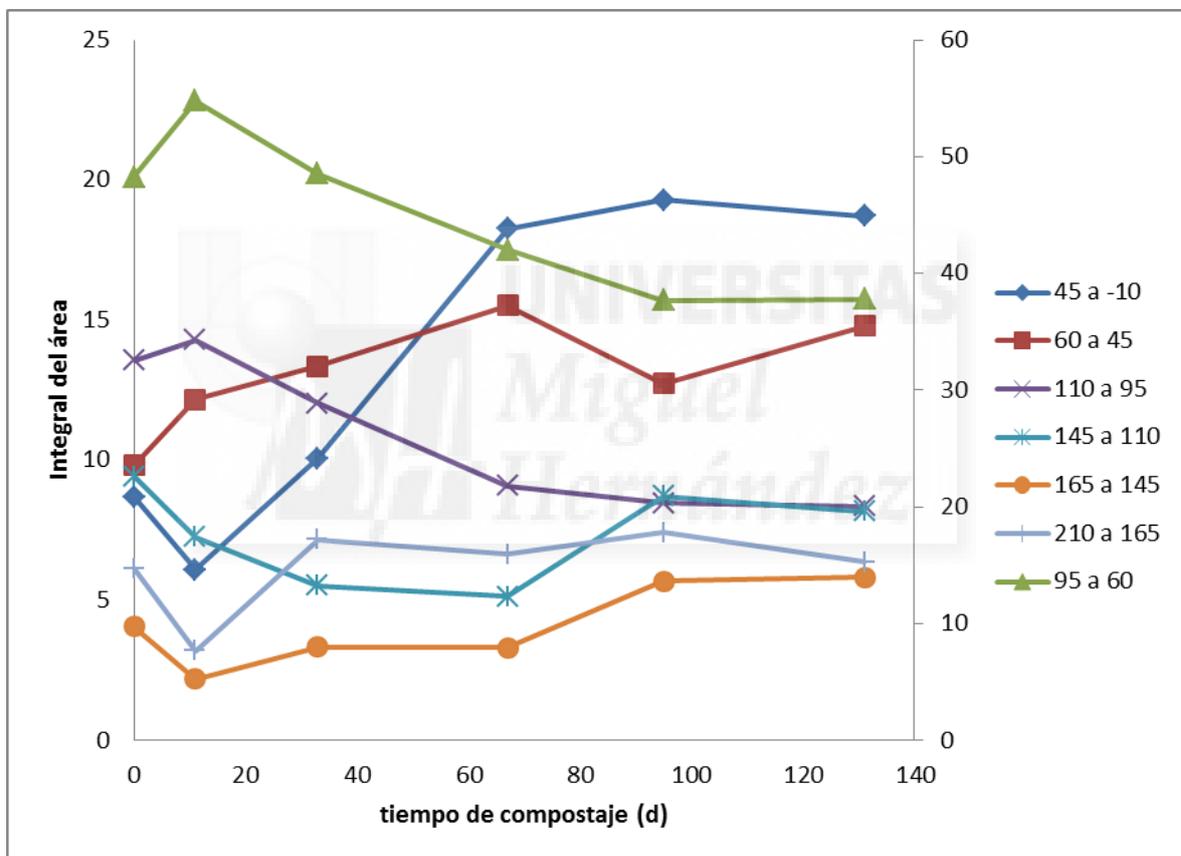


Figura 15. Evolución de los valores de las integrales de las diferentes regiones del espectro de RMN para las muestras de la pila 60.

En estas figuras se puede observar principalmente la disminución de los carbohidratos (región 95-60, curva de color verde) y el aumento de las cadenas alifáticas (región 45 a -10, curva de color azul), debido a un efecto de concentración. Este es el hecho más importante que sufre la pila durante el

proceso de compostaje. En la pila FSA este comportamiento no se ve tan claro como en las pilas A y B. Lo que está en concordancia con los datos obtenidos en el análisis térmico.

Es importante ver la relación entre esos materiales alifáticos y los carbohidratos, ya que de ese modo podremos ver la estabilización que se produce del compost.

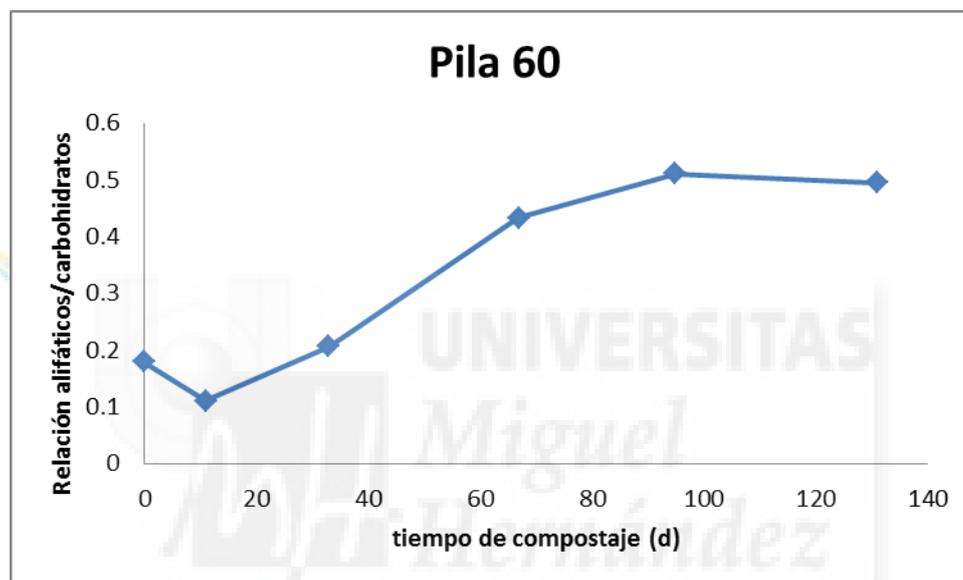
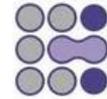


Figura 16. Evolución de la relación entre material alifático y carbohidratos durante el tiempo de compostaje para muestras de la pila 60.

En las pila 60 vemos claramente el proceso de estabilización de la materia orgánica (Figura 16), ya que la relación disminuye con el tiempo con una tendencia hiperbólica, lo cual indica que ya no habrá una variación importante en la transformación de la materia orgánica. Dada la similitud entre las pilas, podremos considerar que los resultados con las otras pilas serían semejantes a los presentados aquí.



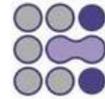
5. Conclusiones

Los métodos de análisis térmico nos han permitido determinar el grado de madurez de la materia orgánica a lo largo del proceso de compostaje. Con los porcentajes de pérdida de masa obtenidos en las curvas TG hemos podido determinar el índice R_1 (índice de maduración). Las curvas DTG nos han proporcionado información sobre los materiales que se han degradado preferentemente en las distintas etapas del proceso. Las curvas DTA coinciden con los resultados obtenidos de las curvas DTG y curvas TG, aportando información sobre el calor desprendido en la reacción.

Por otra parte, la técnica CP-MAS ^{13}C -NMR nos aporta información acerca de la transformación de la materia orgánica e información cuantitativa de los distintos componentes en las etapas del proceso de compostaje. Este método nos permite seguir la evolución y transformación de la materia orgánica a lo largo del proceso, ya que observamos que la intensidad en los picos se modifica conforme transcurre el compostaje. Finalmente, se produce una degradación preferente de los carbohidratos y un incremento de materiales alifáticos, probablemente por un efecto de concentración en la pila de compostaje. La relación de ambos factores nos indica el grado de madurez del compost en las diferentes etapas.

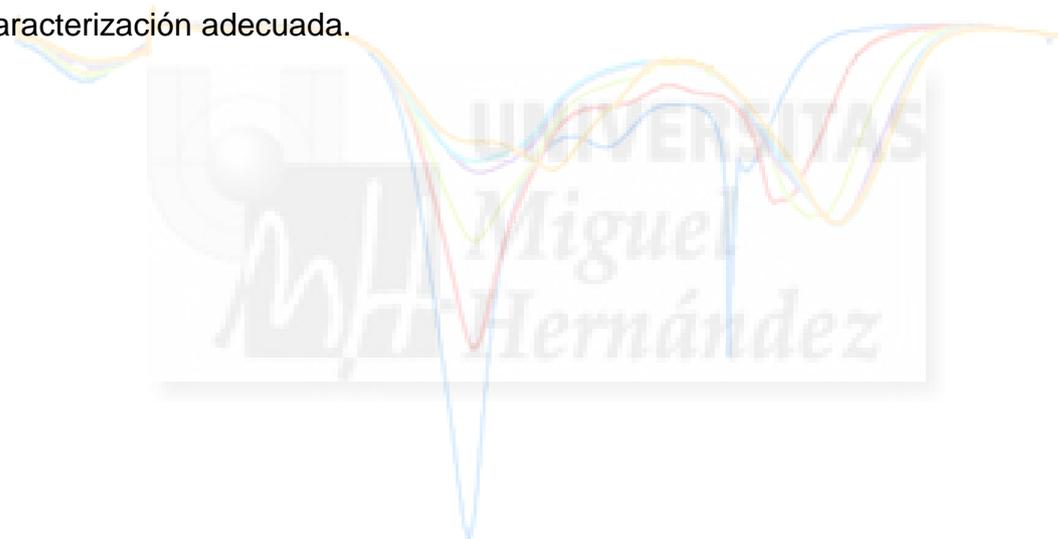
Si bien se han utilizado en los análisis muestras lavadas para obtener una posible optimización de la técnica de termogravimetría en análisis de compuestos orgánicos, no se han encontrado grandes diferencias en estas determinaciones.

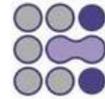
Con respecto a los diferentes índices R_1 obtenidos, se observa una



dinámica de mayor-menor índice en función de la menor-mayor cantidad de estructurante respectivamente. Así, la pila sin estructurante (60) posee mayor índice de estabilidad al no poseer estructurante, material más refractario a la degradación. La pila 62 en cambio, con mayor proporción de estructurante, presenta unos índices de estabilidad de la materia orgánica más bajos, debido a su presencia.

En definitiva, la combinación de las técnicas utilizadas en este estudio nos permite conocer el grado de madurez de la materia orgánica en el proceso e información cuantitativa sobre la misma, por lo que obtenemos una caracterización adecuada.

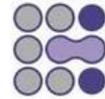




6. Referencias

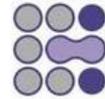
6.1 Legislación

- Informe de la Comisión, de 20 de noviembre de 2009, relativo a la aplicación de la legislación comunitaria en materia de residuos, en especial, a la aplicación de la Directiva 2006/12/CE relativa a los residuos, de la Directiva 91/689/CEE relativa a los residuos peligrosos, de la Directiva 75/439/CEE relativa a la gestión de aceites usados, de la Directiva 86/278/CEE relativa a los lodos de depuradora, de la Directiva 94/62/CE relativa a los envases y residuos de envases, de la Directiva 1999/31/CE relativa al vertido de residuos y de la Directiva 2002/96/CE sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos para el periodo 2004-2006 [COM(2009) 633 final – no publicado en el Diario Oficial].
- Informe de la Comisión, de 30 de marzo de 2005, sobre las estrategias nacionales para reducir los residuos biodegradables destinados a vertederos de conformidad con el artículo 5, apartado 1, de la Directiva 1999/31/CE relativa al vertido de residuos.
- Real Decreto 506/2013, de 28 de junio, sobre productos fertilizantes, transponiendo los aspectos del Reglamento (CE) nº 2003/2003, del Parlamento Europeo y del Consejo, de 13 de octubre de 2003, relativo a los abonos, cuya concreción y desarrollo han sido encomendados a los Estados miembros.

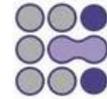


6.2 Bibliografía

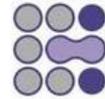
- Alexander, M. Introduction to soil microbiology. Jhon Wiley & Sons, Inc., New York. 1967.
- Blanco, M. J. y Almendros, G.J. Maturity assessment of wheat Straw composts by thermogravimetric analysis. *Agric. Food Chem.* 42 (1994), pp. 2454-2459.
- Blanco, M.J. y Almendros, G. Chemical transformation, phytotoxicity and nutrient availability in progressive composting stages of wheat Straw. *Plant and Soil* 196 (1997) 15-25.
- Bustamante, M.A., Albuquerque, J.A., Restrepo, A.P., de la Fuente, C., Paredes, C., Moral, R., Bernal, M.P. Co-composting of the solid fraction of anaerobic digestates, to obtain added-value materials for use in agriculture. *Biomass & Bioenergy.* 43 (2012), pp. 26-35.
- Bustamante, M.A., Moral, R., Bonmatí, A., Palatsí, J., Solé-Mauri, F., Bernal, M.P. Integrated waste management combining anaerobic and aerobic treatment: A case study. *Waste and Biomass Valorization.* 5 (2014), pp. 481-490.
- Bustamante, M.A., Restrepo, A.P., Albuquerque, J.A., Pérez-Murcia, M.D., Paredes, C., Moral, R., Bernal, M.P. Recycling of anaerobic digestates by composting: effect of the bulking agent used. *Journal of Cleaner Production.* 47 (2013), pp. 61-69.
- Chefetz, B., Hatcher, P. G., Hadar, Y. y Chen, Y. Chemical and biological characterization of organic matter during composting of municipal solid



- waste. *J. Environ. Qual.* 25 (1996), pp. 776-785.
- De Bertoldi, M., Sequi, P., Lemmes, B., Papi, T. (Eds.). *The Science of Composting*. Blackie Academic and Professional, Glasgow, (1996), pp. 49-59.
 - Dell'Abate, M. T., Benedetti, A. y Sequi, P. J. Thermal methods of organic matter maturation monitoring during a composting process. *Therm. Anal. Cal.* 61 (2000), pp. 389-396.
 - Fernández, J. M.; Plaza, C.; Polo, A.; Plante, A. F. Use of thermal analysis techniques (TG-DSC) for characterization of diverse organic municipal waste streams to predict biological stability prior to land application. *Waste Management.* 32 (2012) 158-164.
 - Harris, R. K. Royal Society of Chemistry. *Nuclear Magnetic Resonance*, Volume 5. 1976.
 - Haug, R.T. *The Practical Handbook of Compost Engineering*. Lewis Publishers, Boca Raton, EE.UU. 1993.
 - Iglesias Jiménez, E., Pérez García, V. *Resour. Conserv. Recycl.* 6 (1991), pp. 45-60.
 - Köppen, W.P. *Clasificación climática de Köppen-Geiger* (1936).
 - Marhuenda-Egea, F.C., Martínez-Sabater, E., Jordá, J., Moral, R., Bustamante, M.A., Paredes, C. y Pérez-Murcia, M.D. Dissolved organic matter fractions formed during composting of winery and distillery residues: evaluation of the process by fluorescence excitation-emission matrix. *Chemosphere.* 68 (2007), pp. 301-309.



- Martínez-Sabater E, Bustamante MA, Marhuenda-Egea FC, El-Khattabi M, Moral R, Lorenzo E, Paredes C, Gálvez LN, Jordá JD. Study of the evolution of organic matter during composting of winery and distillery residues by classical and chemometric analysis. 2009.
- Mondini, C., Dell' Abate, M.T., Leita, L., y Benedetti, A. *J. Environ. Qual.* 32 (2003), pp. 2379-2386.
- Moreno-Casco, J. y Moral, R. (Edit. Cient.). Compostaje. Ediciones Mundi-Prensa, Madrid (2008).
- Moreno, J., Mormeneo, S. Microbiología y bioquímica del proceso del compostaje. 2008. Pp. 111-140.
- Nelson, P. N.; Baldock, J. A. Estimating the molecular composition of a diverse range of natural organic materials from solid-state ¹³C NMR and elemental analyses. *Biogeochemistry*. 72, (2005), pp. 1-34.
- Otero, M., Calvo, L. F., Estrada, B., García, A.I. y Morán, A. Thermogravimetry as a technique for establishing the stabilization progress of sludge from wastewater treatments plants. *Thermochim. Acta*. 389, (2002), pp. 121-132.
- Paredes, C., Cegarra, J., Bernal, M.P. y Roig, A. Influence of olive mill wastewater in composting and impact of the compost on a Swiss chard crop and soil properties. *Environ. Int.* 31, (2005), pp. 209-214.
- Pietro, M. y Castaldi, P. Thermal analysis for the evaluation of the organic matter evolution during municipal solid waste aerobic composting process. *Thermochim. Acta*. 413 (2004), pp. 209-214.



- Provenzano, M.R., de Oliveira, S.C., Santiago Silva, M.R. y Senesi, N. Assessment of maturity degree of composts from domestic solid wastes by fluorescence and Fourier transform infrared spectroscopies. *J. Agric. Food Chem.* 49, (2001), pp. 5874-5879.
- Schaefer, J., Stejskal, E.O. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance of Polymers Spinning at the Magic Angle. *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 1031 (1976).
- Sierra Alonso, I., Gómez Ruiz, S., Pérez Quintanilla, D., Morante Zarcero, S. Análisis instrumental, Volumen I, (2010), pp. 206.
- Simpson, M. J., Simpson, A. J. NMR Spectroscopy: A Versatile Tool for Environmental Research. 2014.
- Smidt, E., Lechner, P., Schwanninger, M., Haberhauer, G. y Gerzabek, M.H. Characterization of waste organic matter by FT-IR spectroscopy: Application in waste science. *Appl. Spectrosc.* 56, (2002), pp. 1170-1175.
- Tuomela, M., Vikman, M., Hatakka, A., Itävaara, M. *Bioresour. Technol.* 72 (2000), pp. 169-183.
- Vigil, M. F., Kissil, D. E. Rate of nitrogen mineralized from incorporated crop residues as influenced by temperature. *Soil Science Society of America Journal.* 59 (1995), pp. 1636-1644.