



Co-compostaje de residuos ganaderos y vegetales: optimización del proceso y evolución de la materia orgánica en diferentes escenarios

— Tesis Doctoral de la Universidad Miguel Hernández de Elche —



ÁNGEL LUIS TORRES CLIMENT

**UNIVERSIDAD MIGUEL HERNÁNDEZ DE ELCHE
ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR DE ORIHUELA
DPTO. AGROQUÍMICA Y MEDIO AMBIENTE**

2015

Co-compostaje de residuos ganaderos y vegetales: optimización del proceso y evolución de la materia orgánica en diferentes escenarios

Co-composting of livestock and vegetable wastes: process optimization and organic matter evolution
in different scenarios

Tesis presentada por: Ángel Luis Torres Climent
Para optar al título de doctor

Directores: Raúl Moral Herrero
María Dolores Pérez Murcia
María Ángeles Bustamante Muñoz



Dr. Ignacio Gómez Lucas, Director del Departamento de Agroquímica y Medio Ambiente de la Universidad Miguel Hernández de Elche,

CERTIFICA

Que la Tesis Doctoral titulada **“Co-compostaje de residuos ganaderos y vegetales: optimización del proceso y evolución de la materia orgánica en diferentes escenarios”**, presentada por **D. Ángel Luis Torres Climent**, ha sido realizada en el Departamento de Agroquímica y Medio Ambiente de la Universidad Miguel Hernández de Elche.

El presente ejemplar ha sido revisado por el profesor que certifica

Fdo. Dr. Ignacio Gómez Lucas
Profesor Titular de Edafología y Química Agrícola
Elche, 12 de Octubre de 2015

Esta memoria ha sido presentada por **D. Ángel Luis Torres Climent**, Licenciado en Ciencias Químicas, para optar al grado de Doctor por la Universidad Miguel Hernández de Elche.

Fdo. Ángel Luis Torres Climent

Esta Tesis Doctoral ha sido dirigida por el **Dr. Raúl Moral Herrero**, Catedrático de Universidad, la **Dra. María Dolores Pérez Murcia**, Profesora Titular de Universidad, y por la **Dra. María de los Ángeles Bustamante Muñoz**, Profesora Ayudante Doctor, pertenecientes al Departamento de Agroquímica y Medio Ambiente de la Universidad Miguel Hernández de Elche.



Dr. Raúl Moral Herrero

Catedrático de Universidad de Edafología y Química Agrícola de la Universidad Miguel Hernández de Elche

Dra. María Dolores Pérez Murcia

Profesora Titular de Edafología y Química Agrícola de la Universidad Miguel Hernández de Elche

Dra. María de los Ángeles Bustamante Muñoz

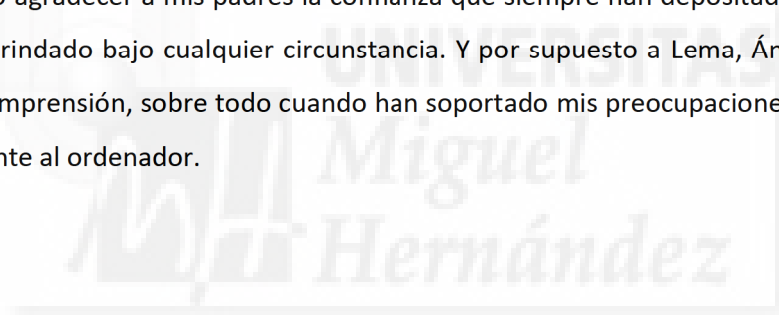
Profesora Ayudante Doctor de Ingeniería Química de la Universidad Miguel Hernández de Elche

Elche, 12 de Octubre de 2015

En primer lugar, quisiera agradecer a mis directores de tesis, el Dr. Raúl Moral Herrero, la Dra. María Dolores Pérez Murcia y la Dra. María de los Ángeles Bustamante Muñoz su apoyo incondicional, valioso asesoramiento y excelente profesionalidad.

Gracias a todos los compañeros que han trabajado en las investigaciones que integran la presente tesis: Julio Martín, Frutos Marhuenda, Xavier Barber, Concepción Paredes, Joaquín Moreno, Enrique Agulló, J. Andreu, Aurelia Pérez, P. Gomis y por supuesto mis directores de tesis, porque sin su inestimable trabajo esta tesis no habría sido posible.

Quiero agradecer a mis padres la confianza que siempre han depositado en mí y el apoyo que me han brindado bajo cualquier circunstancia. Y por supuesto a Lema, Ángel y Paula por su paciencia y comprensión, sobre todo cuando han soportado mis preocupaciones y largas sesiones de trabajo frente al ordenador.



ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Residuos ganaderos	3
1.1.1. Producción y tipos de residuos ganaderos	3
1.1.2. Características de los residuos ganaderos	4
1.1.3. Gestión y tratamiento de los residuos ganaderos	6
1.2. Residuos agrícolas	10
1.2.1. Producción y tipos de residuos agrícolas	10
1.2.2. Características de los residuos agrícolas	12
1.2.3. Gestión y tratamiento de los residuos agrícolas	12
1.3. Residuos del sector vitivinícola	14
1.3.1. Producción y tipos de residuos vitivinícolas	14
1.3.2. Características de los residuos vitivinícolas de bodega y alcoholera	17
1.3.3. Tratamiento de los residuos vitivinícolas sólidos	19
1.4. Lodos de depuradora de aguas residuales	21
1.4.1. Producción y tipos de lodos de depuradora	21
1.4.2. Características de los lodos de depuradora	22
1.4.3. Gestión y tratamiento de los lodos de depuradora	23
1.5. Compostaje	24
1.5.1. Definición del proceso de compostaje	24
1.5.2. Beneficios medioambientales del compostaje	26
1.5.3. Etapas del compostaje	26
1.5.4. Factores influyentes en el proceso de compostaje	28
1.5.5. Tecnologías de compostaje	35
1.5.6. Compostaje de estiércoles	36
1.5.7. Compostaje de residuos agrícolas	37
1.5.8. Compostaje de residuos vitivinícolas	39
1.5.9. Compostaje de lodos de depuradora	40
1.5.10. Evaluación de la calidad de un compost	41
1.6. Técnicas instrumentales avanzadas para el estudio del compostaje	48
1.6.1. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear	48
1.6.2. Espectroscopía de Infrarrojo mediante transformada de Fourier (FTIR)	52
1.6.3. Termogravimetría	54
2. OBJETIVOS	57

3. PUBLICACIONES	63
3.1. Composting of the solid phase of digestate from biogas production: optimisation of the moisture, C:N ratio and pH conditions. <i>Communications in Soil Science and Plant Analysis</i> , 46 (2015) 197-207.	65
3.2. Ensayos previos de optimización de compostaje mediante autocalentamiento: uso de herramientas bayesianas para su modelización. Red Española de Compostaje (2014) <i>De Residuo a Recurso: Estrategias de Gestión, Tratamiento y Valorización</i> , 355-359.	79
3.3. Optimization of medlar pruning waste composting process by cattle manure addition. <i>Communications in Soil Science and Plant Analysis</i> , 46 (2015) 228-237.	87
3.4. Chemical, thermal and spectroscopic methods to assess biodegradation of winery-distillery wastes during composting. <i>Plos One</i> , accepted in press.	99
4. RESÚMEN DE RESULTADOS, DISCUSIONES Y CONCLUSIONES	123
5. CONCLUSIÓN GENERAL Y PERSPECTIVAS DE FUTURO	147
6. BIBLIOGRAFÍA	151



1. Introducción

1. INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas ha crecido enormemente la concentración de población en las ciudades, se ha intensificado la agricultura y la ganadería en zonas muy localizadas y se ha desarrollado intensamente la industria agroalimentaria, provocando todo ello que se haya incrementado enormemente la producción de residuos de naturaleza orgánica, llegando a convertirse en una preocupación medioambiental de primer orden. Según datos de Eurostat (2010), en 2010 se produjeron en España 137 millones de toneladas de residuos. De esta cantidad el 17 % tuvo un origen doméstico, el 16 % fue generado por el sector servicios, el 12 % por el sector industrial y un 4 % por la agricultura, silvicultura, pesca y acuicultura (la minería y la construcción sumaron el resto).

1.1. RESIDUOS GANADEROS

1.1.1. PRODUCCIÓN Y TIPOS DE RESIDUOS GANADEROS

En España existen más de 23 millones de cabezas de ganado porcino y más de 18 millones de ganado ovino, lo que nos sitúa en el segundo lugar en la Unión Europea en ambas especies. En ganado bovino España ocupa la séptima posición. El sector porcino representa el 17% del total de la Unión Europea, siendo el segundo mayor productor de carne de cerdo después de Alemania (Eurostat, 2011). A nivel mundial el 80 % de los animales de producción ganadera lo componen el sector avícola, seguido por el bovino (6,6 %), ovino (5,0 %) porcino (4,7 %) y caprino (3,8 %). Hasta hace unas pocas décadas existía una estrecha relación entre el ganado y la actividad agrícola de las pequeñas granjas, destinándose el estiércol producido a fertilizar el suelo. El abaratamiento de los fertilizantes inorgánicos y el exceso de producción de estiércol, sin suficiente suelo agrícola donde aplicarlo, fueron convirtiéndolo en un problema, extendiéndose la práctica del vertido incontrolado y de la acumulación que puede provocar problemas de malos olores, lixiviados a aguas subterráneas y superficiales, contaminación del suelo y riesgos para la salud de animales y personas (Burton y Turner, 2003).

La UE-27 genera 1500 millones de toneladas de estiércoles al año principalmente de ganado vacuno y porcino (Holm-Nielsen y col., 2009). Se calcula que la producción de residuos del sector ganadero en España es de unos 140 millones de toneladas al año, siendo mayoritarias las deyecciones de bovino y porcino (Holm-Nielsen y col., 2009). La Figura 1.1. muestra una

estimación de la producción de estiércol en Europa y el mundo a partir de datos del estiércol producido por la ganadería española.

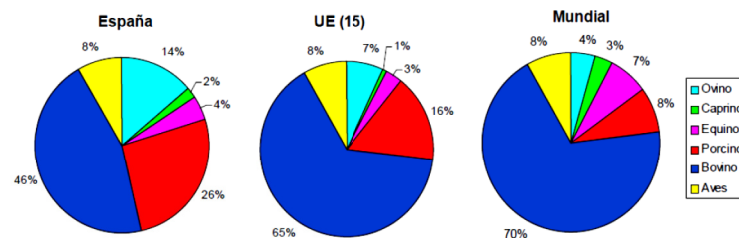


Figura 1.1. Distribución porcentual de estiércol, según el tipo de ganado, a nivel mundial, europeo (EU 15) y español. Moreno y Moral (2008).

La European Commission – Directorate General for Environment (2001) aporta datos sobre la producción de deyecciones diarias por tipo y tamaño de animal, siendo: en bovino entre 80-315 l/semana para terneros de menos de un año y vacas lecheras, respectivamente, en porcino entre 15-100 l/semana para lechones de menos de 20 kg y para verracos, respectivamente y en el sector aviar los valores son de 0,2 y 1,1 l/semana en pollos de carne y gallinas ponedoras, respectivamente.

1.1.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS RESIDUOS GANADEROS

Dependiendo del tipo de ganado y de las características de la instalación se pueden distinguir distintos tipos de estiércoles.

- Estiércol sólido: del ganado estabulado, vacuno, porcino, aves de corral, equino, caprino y conejos que no fluye por gravedad ni puede ser bombeado pero puede ser apilado.
- Estiércol de granja: constituido por heces, orina y cama de paja del ganado vacuno, porcino y equino.
- Estiércol líquido: cualquier estiércol que puede ser bombeado y fluye por gravedad.
- Purín: heces, orina y algo de cama, restos de comida y agua para su manejo dando un estiércol líquido con un contenido en materia seca del 1 al 10 %. Es principalmente generado por ganado porcino.

La composición de los estiércoles es muy variable puesto que depende de gran cantidad de factores como el tipo de animal, alimentación, edad, clima, tipo de instalación, forma de

recogida, con o sin cama, etc. Generalmente los estiércoles tienen alto contenido de materia orgánica, nitrógeno, fósforo y potasio, con alta actividad biológica, presentando cantidades bajas de metales pesados, compuestos orgánicos o restos de antibióticos (Canet y col., 2006). La tabla 1.1. recoge la composición de estiércoles según el tipo de ganado.

Tabla 1.1. Composición general de estiércoles según el tipo de ganado (g / kg sobre peso fresco). Burton y Turner, 2003.

	Materia seca		Nitrógeno total		N-amónico		Fósforo (P ₂ O ₅)	
	Media	Intervalo	Media	Intervalo	Media	Intervalo	Media	Intervalo
Estiércol líquido / Purín								
Vacuno	65	15-123	3,9	2,0-7,2	2,3	1,0-4,9	1,3	0,2-6,0
Porcino	51	15-92	4,8	1,2-8,2	3,5	1,9-6,1	2,0	0,3-5,0
Aviar	170	10-130	11,1	2,0-18	5,2	1,9-7,8	8,9	0,9-15
Estiércol sólido								
Vacuno	223	160-430	4,8	2,0-7,7	1,3	0,5-2,5	3,0	1,0-3,9
Porcino	238	200-300	6,8	4,0-9,0	2,4	0,7-6,0	6,2	1,9-9,2
Aviar	406	220-550	23,6	5,1-25	10,9	3,7-18	16,6	8,0-27
"Broilers"	603	450-850	24,5	22-40	8,0	2,0-15	18,5	6,9-25

Se pueden destacar algunas características entre los estiércoles, según el ganado que las produce:

- El estiércol sólido y líquido de cerdo tiende a ser más alto en contenido de nutrientes que el estiércol de vacuno equivalente.
- Algunos estiércoles como los purines presentan un elevado contenido de agua (superando fácilmente el 90 %), hecho a tener en cuenta porque resulta limitante para su transporte, ya que el coste de transporte y aplicación es elevado en relación a su contenido en nutrientes.
- El contenido en nitrógeno varía en un amplio rango, siendo los valores más bajos los del estiércol de bovino y los más altos los de origen aviar. La disponibilidad del nitrógeno se estima en los estiércoles de bovino entre un 20-30 % durante el primer año, en los estiércoles de ovino y porcino entre 40-50 %, y del 61-66 % para la gallinaza, aunque al compostarse queda reducida al 32 % (Pomares y Canet, 2001).
- El fósforo presente en las deyecciones está en un 80 % en forma mineral, para el estiércol de porcino y bovino y en un 60 % para aves, siendo el fósforo orgánico superior en los estiércoles sólidos. En todos los estiércoles hay un elevado contenido de P respecto al de N, teniendo una relación N/P no equilibrada para la nutrición de la planta.

1.1.3. GESTIÓN Y TRATAMIENTO DE LOS RESIDUOS GANADEROS

Desde tiempos ancestrales las deyecciones ganaderas se han considerado como un recurso valioso para la tierra, por aportar nutrientes a los cultivos, por mantener el suelo esponjoso, retener agua y evitar su pérdida por erosión. No obstante la aplicación directa de los estiércoles al suelo también puede provocar algunos problemas como:

- ✚ La presencia de carbono orgánico degradable puede provocar inmovilización microbiana del nitrógeno inorgánico.
- ✚ La aplicación abusiva puede llevar a la acumulación de nitrógeno y fósforo con el riesgo de contaminación de aguas superficiales y subterráneas.
- ✚ Altas cantidades de purín pueden causar problemas por exceso de amoníaco y también puede contaminar las aguas por lixiviación de los nitratos.
- ✚ La alta conductividad eléctrica de los purines podría causar salinización.
- ✚ Presencia de metales pesados. El purín de cerdo puede contener alta concentración de cobre por estar presente en el sulfato de cobre utilizado como regulador del crecimiento y cinc de su óxido y sulfato, utilizados como fungicidas y desinfectantes de cochineras (Pomares y Canet, 2001).
- ✚ La presencia incontrolada de materia orgánica es un riesgo ambiental para los suelos agrícolas, que pueden sufrir anoxia y condiciones reductoras, debido a los procesos de degradación de este grupo orgánico.
- ✚ El vertido de residuos en condiciones anaerobias produce gases causantes de malos olores como sulfuro de hidrógeno (H_2S) y amoníaco (NH_3).
- ✚ Los residuos contienen microorganismos patógenos tales como *Salmonella*, *Campylobacter*, *Yersinia enterocolitica* y *Cryptosporidium* (Guan y Holley, 2003).
- ✚ La emisión de gases de efecto invernadero. El informe de Steinfeld y col. (2006) de la FAO "Livestock Long Shadow" afirmaba que el 18% de los gases de efecto invernadero (GEI) a nivel mundial son consecuencia de la ganadería.

Por tanto es importante que la aplicación de estiércoles al suelo se realice calculando las dosis adecuadas para cada cultivo. Se ha estipulado que la cantidad de nitrógeno añadido no puede superar los 170 kg N/ha/año en zonas vulnerables (DOCE, 1991,a). Según el Instituto Nacional de Estadística (INE, 2006) en el año 2004 en España se gestionaron un total de 98.051

tm de estiércol (considerando heces y orina de animales), lo que supone el 0,1 % del total generado, de lo que se recicló 67.165 tm con 30.886 tm de rechazo. Hay que tener en cuenta que no existe un tratamiento que haga desaparecer completamente el purín o el estiércol. Los únicos componentes que se pueden eliminar, mediante su transformación a gases inocuos para el medio ambiente, son: el agua (en vapor de agua), el nitrógeno (se transforma en nitrógeno molecular N_2) y la materia orgánica (se transforma en CO_2 y por ser procedente de la descomposición de la biomasa no se considera en el balance de CO_2). El resto de componentes únicamente se pueden separar o concentrar (Magrì y col., 2006) por alguno de los procedimientos siguientes.

1.1.3.1. Separación sólido-líquido

El proceso de separación de fases de las deyecciones ganaderas permite separar dos fracciones distintas: la fase sólida (FS), con un contenido en sólidos más elevado que las deyecciones originales y la fase líquida (FL), como fracción acuosa que contiene elementos disueltos y en suspensión. La separación sólido-líquido no modifica el contenido de componentes pero permite la aplicación de líneas de tratamiento, transporte y aplicación diferentes para cada una de las fases. En este sentido, la FS resultante se podría estabilizar con compostaje o transportar a zonas lejanas, y la FL se podría tratar o aplicar directamente en tierras agrícolas en las inmediaciones de la explotación.

1.1.3.2. Digestión aerobia

La digestión aerobia es un proceso microbiológico de descomposición de la materia orgánica en presencia de oxígeno aportado por agitación superficial (turbinas) o por burbujeo (difusores), provocando que el coste de la operación sea alto. Es el proceso equivalente al compostaje pero aplicado a un residuo líquido. El proceso sólo pretende una reducción de la materia orgánica, sin buscar una relación C/N adecuada, ni una calidad en el producto final obtenido.

1.1.3.3. Tratamientos con producción de energía. Digestión anaerobia

Básicamente consiste en la descomposición microbiológica anaerobia (en ausencia total de oxígeno) de la materia orgánica, la obtención de un gas combustible llamado biogás (con

aproximadamente un 60 % de metano) y un sustrato digerido llamado digestato. De entre todos los procesos que son susceptibles de ser aplicados sobre las deyecciones ganaderas, en especial las de consistencia semilíquida, la digestión anaerobia tiene grandes ventajas. El tratamiento de las deyecciones se realiza normalmente en reactores continuos de mezcla completa. En algún caso, cuando el contenido en sólidos es muy elevado (estiércol) se puede plantear el uso de reactores discontinuos. Para el tratamiento de residuos con bajo contenido en sólidos, o la fracción líquida de las deyecciones, se utilizan reactores que retienen la biomasa como los filtros anaerobios o los UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket).

La digestión anaerobia es un proceso complejo, resultado de la actividad combinada de una población bacteriana muy variada. En una primera fase se produce la hidrólisis de partículas y moléculas complejas por enzimas extracelulares producidas por los microorganismos fermentativos. Como resultado se producen compuestos solubles que serán metabolizados por las bacterias anaerobias en el interior de sus células. Los compuestos solubles, básicamente diferentes tipos de oligosacáridos y azúcares, alcoholes, aminoácidos y ácidos grasos, son fermentados por los microorganismos acidogénicos que producen, principalmente, ácidos grasos de cadena corta, alcoholes, dióxido de carbono e hidrógeno. Los ácidos grasos de cadena corta son transformados en ácido acético, hidrógeno y CO_2 , mediante la acción de los microorganismos acetogénicos. Finalmente ocurre la metanogénesis, que produce metano principalmente a partir de acético y a partir de H_2 y CO_2 .

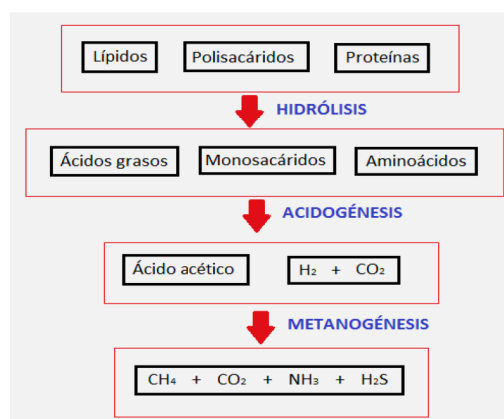


Figura 1.2. Esquema simplificado de la digestión anaerobia. Elaboración propia.

Afortunadamente la digestión anaerobia se puede comprender con un modelo más simplificado de dos etapas, como el de la figura 1.2.

En esta simplificación se considera una primera etapa o acidogénesis donde la materia orgánica es descompuesta y metabolizada a ácidos grasos volátiles y una segunda etapa o metanogénesis donde los ácidos grasos volátiles son transformados en biogás. Los principales productos finales del proceso de digestión anaerobia son:

- Biogás, formado por una mezcla de metano y dióxido de carbono con pequeñas proporciones de otros gases como H_2S , H_2 , NH_3 , etc. La riqueza del biogás depende del material digerido y del funcionamiento del proceso.
- Efluente, cuyas características dependen mucho del tipo de sistema, aunque en sistemas de mezcla completa se puede decir que el efluente es la mezcla del influente estabilizado y la biomasa microbiana producida. Durante la digestión anaerobia parte de la materia orgánica se transforma en metano, por lo que el contenido en materia orgánica del efluente es menor que en el influente. Además será un producto más mineralizado que el influente, con lo que normalmente aumenta el contenido de nitrógeno amoniacal y disminuye el de nitrógeno orgánico.

1.1.3.4. Co-digestión anaerobia de residuos ganaderos

La codigestión es la digestión conjunta de dos o más substratos diferentes con el objetivo de aprovechar la sinergia de las mezclas, compensando las carencias de cada uno de los substratos por separado. En la tabla 1.2. se indican las características relativas para la codigestión de diferentes residuos, donde flechas con sentidos diferentes indicarían un posible interés en la mezcla, al compensarse la carencia relativa de uno de los residuos.

Tabla 1.2. Características relativas para la codigestión anaerobia de diferentes residuos orgánicos. Flotats y col., 2001a

Residuo	Micro y macronutrientes	Relación C/N	Capacidad tampón (alcalinidad)	Materia orgánica biodegradable
Residuos ganaderos	↑	↓	↑	↓
Lodos EDAR*	↑	↑↓		↑↓
FORM**	↓	↑	↓	↑
Residuos agroindustriales	↓	↑	↓	↑

* Estación depuradora de aguas residuales (EDAR). ** Fracción orgánica de residuos municipales (FORM)

La codigestión se ha mostrado como una estrategia eficaz para incrementar la producción de biogás al digerir purines porcinos. Campos y col. (1999) experimentaron con mezclas de purines y residuos de la industria de zumos de frutas, mejorando la producción de

metano, y Flotats y col. (1999) con mezclas de purines y lodos de EDAR, entre otros. En España existen buenos ejemplos de empresas que realizan el proceso de codigestión de estiércoles, como el grupo San Ramón, empresa valenciana fundada en 1973, dedicada a la cría intensiva de ganado vacuno para la producción de leche y que realiza una co-digestión anaerobia del estiércol vacuno con subproductos cítricos, bajo temperatura controlada de 38 °C, ya utilizados en la propia granja como alimento del ganado. La aplicación de un balance de masas al digestor muestra que la concentración de sólidos totales en el sustrato pasa del 20 % al 9,3 % y la concentración de sólidos volátiles pasa de representar el 90 % de los (ST) al 75 % de los (ST), obteniéndose 118 kg de biogás por cada 1000 kg de sustrato (Pascual, A., 2010).

Los digestatos obtenidos en la co-digestión anaerobia suelen presentar ventajas sobre los residuos de partida (Pascual, A., 2010): composición homogénea, reducción de olores, reducción de ácidos grasos volátiles, AGVs (fitotóxicos), transformación de parte del N orgánico a N amoniacal, reducción de la materia orgánica degradable, facilidad en la separación de fases y se mantiene la concentración de nutrientes (NPK) de la alimentación. No obstante hay que tener presente que aunque la digestión anaerobia consigue la conversión de la materia orgánica en biogás y en sustrato digerido (digestado) con valor fertilizante, el digestato obtenido puede presentar características negativas, como su fitotoxicidad o su bajo nivel de higienización y estabilidad biológica (Poggi-Varaldo y col., 1999). Estos problemas pueden hacerlo desaconsejable para enmienda del suelo, sin un tratamiento previo como el compostaje, que le estabilice antes de ser usado como fertilizante o como enmienda orgánica.

1.2. RESIDUOS AGRÍCOLAS

El concepto de residuo agrícola hace referencia a todo material orgánico originado en los sistemas agrícolas o forestales. Por residuos de cosecha se entiende la fracción de cultivo que no constituye la cosecha, la parte de cosecha que no cumple con los requisitos de calidad para su comercialización y los restos de poda de cultivos leñosos.

1.2.1. PRODUCCIÓN Y TIPOS DE RESIDUOS AGRÍCOLAS

La agricultura en España ha sido hasta hace pocas décadas un soporte fundamental de la economía del país y actualmente la producción agrícola española representa alrededor del 13 %

del conjunto de los Estados miembros de la UE. Los principales cultivos son el olivo, cebada, trigo, remolacha azucarera, maíz, patatas, centeno, avena, arroz, tomates, cebolla, vid y cítricos, recogiendo en las figuras 1.3.y 1.4. las superficies y las producciones de los principales cultivos del país.

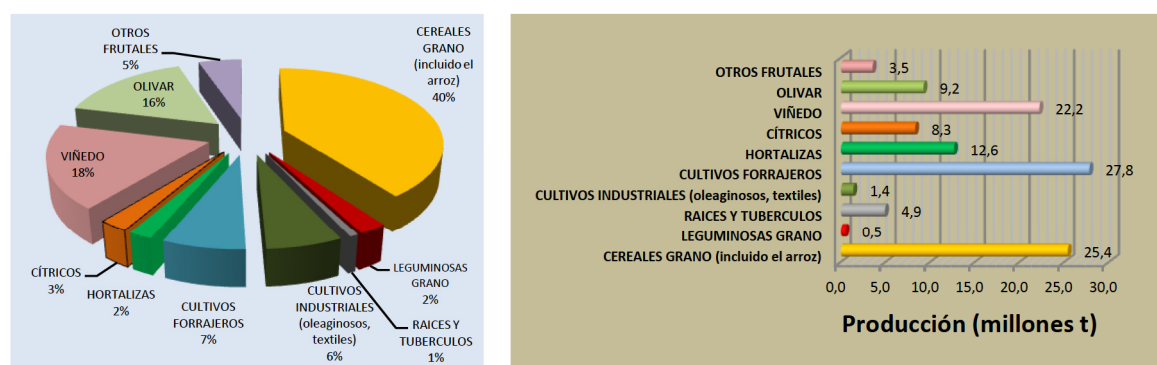


Figura 1.3. Superficie agrícola relativa por sectores en España. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (2013). Elaboración propia.

Figura 1.4. Producción agrícola en España, por sectores. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (2013). Elaboración propia.

La naturaleza de los residuos generados (paja, hojas, tallo, poda o varios) será diferente según el tipo de cultivo (cereales, hortalizas y frutícolas, oleaginosos u otros). Los cultivos que generan más residuos con relación a la producción obtenida son: almendro (3,17), remolacha forrajera (2,50), colza (1,86) y los cereales en general, que a pesar de su menor relación (1,32) tienen especial importancia por su elevada producción. La figura 1.5., presenta la distribución de la producción de residuos vegetales en España, Europa (UE 15) y a nivel Mundial, respectivamente.

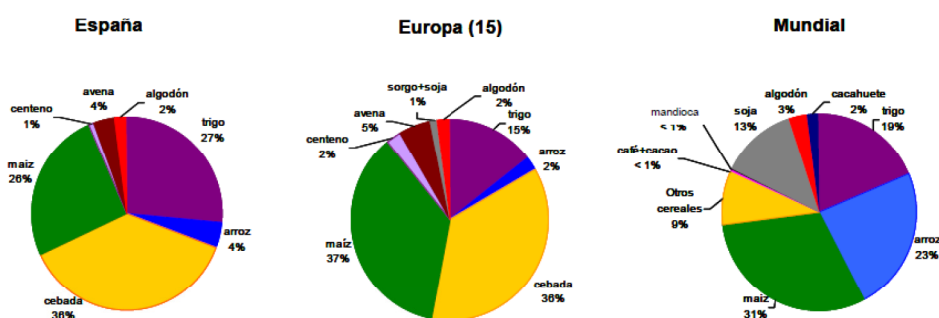


Figura 1.5. Distribución de la producción de residuos vegetales a nivel mundial, europeo (15) y España. Moreno y Moral (2008).

1.2.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS RESIDUOS AGRÍCOLAS

Los residuos agrícolas son sólidos de naturaleza orgánica que presentan un contenido hídrico muy variable (según el desarrollo del cultivo en la época de recolección), elevado contenido de materia orgánica, fracción mineral variable (según el órgano o fracción vegetal de que se trate) y generalmente poseen un contenido de C elevado y de N bajo, presentando una relación C/N alta, aunque con notables diferencias según la naturaleza y composición del residuo tal y como se recoge en la tabla 1.3. Los nutrientes minerales como K, P, Mg y Ca, se encuentran en menor cantidad siendo variable según el tipo de residuo. La biodegradabilidad de los residuos agrícolas vendrá determinada por su contenido relativo en moléculas fácilmente asimilables (azúcares solubles y otras moléculas de bajo peso molecular), de hemicelulosa y celulosa, y de otros componentes que presentan una degradación más lenta como las ceras, lignina y otros polifenoles.

Tabla 1.3. Composición de algunos residuos agrícolas (% sobre materia seca).
Moreno Casco, J. y Moral Herrero, R. (2008).

Cultivo	Tipo de residuo	Ct ^a	CO ^b	MO ^c	Nt ^d	C/N ^e	Hemicelulosa	Lignina	Celulosa	
Cereal	Arroz	Paja	39,2-41,0	32,1-35,6	78,1-85,0	0,6-1,3	30-61	20,9-28,0	10,0-12	33,8-34,0
	Arroz	Cáscara	40,3	-	-	0,3	-	-	-	-
	Avena	Paja	37	-	-	0,5-1,1	48-98	-	-	-
	Cebada	Paja	47,3	-	-	0,6	-	33,6	6,1	47,5
	Centeno	Paja	46,0	-	-	1,8	-	29,7	1,4	23,4
	Maíz	Paja	40	38,7	77,4	0,7	55	27,0	25,0	32,0
	Trigo	Paja	43,6-46,6	-	-	0,3-0,5	80	40,5	5,0	41,5
Hortícola	Alcachofa	Tallo	-	-	-	-	14,8	15,2	21,8	
	Atramus	Tallo	44,6	-	-	3,1	-	-	-	
	Col blanca	Hojas	40,1	-	-	1,6	-	5,4	0,7	11,4
	Guisante	Tallo	45,7	-	-	1,3	-	24,6	8,7	38,7
	Haba	Tallo	41,1	-	-	3,4	-	-	-	
	Patata	Tallo	45,7	-	-	2,6	-	10,4	6,5	27,5
	Pimiento	Tallo	-	29,2	55	2,3	13	-	19	-
	Leguminosas	Tallo y hojas	-	-	-	-	20	-	-	-
Otros	Olivo	Hojas	-	50,5	-	1,7	30	-	-	-
	Vid	Poda	-	46,1	-	0,9	50-150	-	-	-
	Vid	Orujo	47,2-51,5	-	-	1,43-2,44	-	-	25,9-33,6	4-12
	Algodón	Vainas y semillas	-	42,3	82,8	2,1	20	23,0	23,0	40,0

a Carbono total; b Carbono orgánico; c Materia orgánica; d Nitrógeno total; e Relación C/N; - Dato no disponible

1.2.3. GESTIÓN Y TRATAMIENTO DE LOS RESIDUOS AGRÍCOLAS

1.2.3.1 Utilización directa

En España la quema de residuos agrícolas ha sido y es una práctica bastante habitual entre los agricultores porque permite una eliminación rápida de los mismos, destruye propágulos de malas hierbas, reduce parásitos y patógenos y restituye minerales al suelo. No obstante también representa pérdida de biomasa, contaminación atmosférica y presenta riesgo de incendios, no constituyendo por tanto una opción adecuada de gestión.

Por otra parte la incorporación al suelo o enterrado supone un aporte importante de materia orgánica que sufrirá una humificación posterior y además recicla los nutrientes asimilados por los cultivos. Pero esta práctica también presenta riesgos porque al ser el nitrógeno un factor limitante de la actividad biológica y los microorganismos ser más eficientes en su absorción que las plantas, un exceso de actividad puede inmovilizar este elemento y las plantas sufrir la llamada “hambre de nitrógeno” en el siguiente cultivo.

Otra alternativa para los residuos forrajeros y algunos otros residuos vegetales es la de destinarse a la alimentación animal, recomendándose en este caso, un proceso de ensilado, consistente en disponer los sustratos en condiciones de anoxia. De esta forma se promueven los procesos microbianos fermentativos que generan ácidos que reducen el pH e inhiben el crecimiento microbiano, aumentando la digestibilidad de los residuos. No obstante, también esta opción debe vigilarse, especialmente en aquellos materiales que puedan presentar contaminantes como pesticidas que podrían pasar al animal.

1.2.3.2. Biocombustibles y extracción de productos químicos

Una de las aplicaciones de los residuos agrícolas que más interés está despertando en los últimos años es la obtención de biocombustibles como el bioetanol, biodiesel, biohidrógeno y biogás, siendo el bioetanol y el biodiesel los dos que parecen ofrecer más posibilidades como sustitutos del petróleo. El bioetanol se produce a partir de residuos lignocelulósicos por fermentación microbiana de azúcares solubles liberados a partir de la celulosa y hemicelulosa, mediante hidrólisis química, enzimática o microbiana. El biodiesel se produce mediante transesterificación de triacilgliceroles de aceites vegetales y grasas animales. La obtención de biodiesel presenta la dificultad de que se requieren grandes extensiones de cultivo para obtener una producción suficiente de aceites de semillas.

Los procesos físico-químicos para el tratamiento de residuos vegetales, incluyen el tratamiento térmico mediante combustión con obtención de energía, pirolisis o gasificación. Cuando los residuos agrícolas se someten a elevadas temperaturas (800-1000 °C) se produce “gas de síntesis o syngas” constituido por CO y H₂ que puede ser utilizado o para generar etanol y alcanos líquidos, útiles en diversas industrias y para bioconversiones microbianas (Demirbas y

col., 2004). Mediante extractivos químicos se pueden obtener compuestos útiles para las industrias alimentaria, química, agroquímica, cosmética, farmacéutica, textil y papelera.

1.3. RESIDUOS DEL SECTOR VITIVINÍCOLA

1.3.1. PRODUCCIÓN Y TIPOS DE RESIDUOS VITIVINÍCOLAS

La producción mundial de vino en el año 2014 fue de 270 millones de hL de los cuales Francia, Italia y España ya representan el 48 % (OIV, 2014). España presenta la mayor superficie de viñedos mundial (1038 miles de ha en 2014, (OIV, 2014)) seguida de China, Francia e Italia con 799, 792 y 690 miles de ha, respectivamente. España produjo 38200 miles de hectolitros durante el año 2014 (OIV, 2014) siendo uno de los principales productores, detrás de Francia (46700 miles de hl) e Italia (44700 miles de hl). La figura 1.6. muestra la importancia relativa de los principales países productores de vino en el mundo.

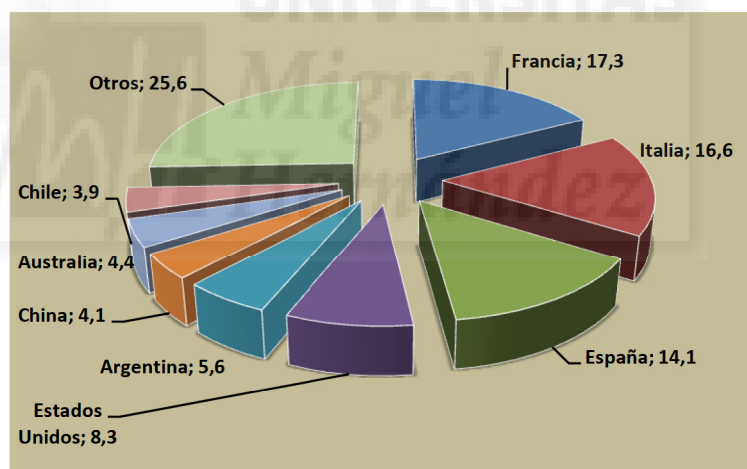


Figura 1.6. Porcentaje de producción mundial de vino por países (sin contar mostos) durante 2014 (OIV, 2014). Elaboración propia.

El Reglamento (CE) nº 491/2009, (CE, 2009) que establece la organización común del mercado agrícola distingue dos posibles actividades para el sector vinícola: la elaboración del vino y la extracción del alcohol de los subproductos del proceso anterior. La figura 1.7. presenta las etapas del proceso de elaboración del vino tinto, blanco y rosado, incluyendo las cantidades de los distintos subproductos a partir de 100 kg de uva. Durante el proceso que sufre la uva en la bodega, se generan diferentes residuos y subproductos. Los residuos líquidos se producen durante la limpieza de las instalaciones y son considerados aguas residuales. Los orujos y las lías

son considerados subproductos porque constituyen materias primas para obtener alcohol y tartratos en las alcoholeras.

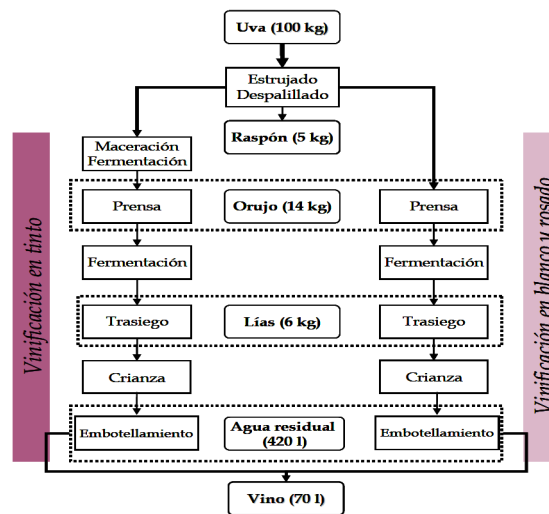


Figura 1.7. Esquema simplificado de los productos generados durante los procesos de vinificación (Vogt y col., 1986; KEPOS, 2000; Seoáñez y col., 2000).

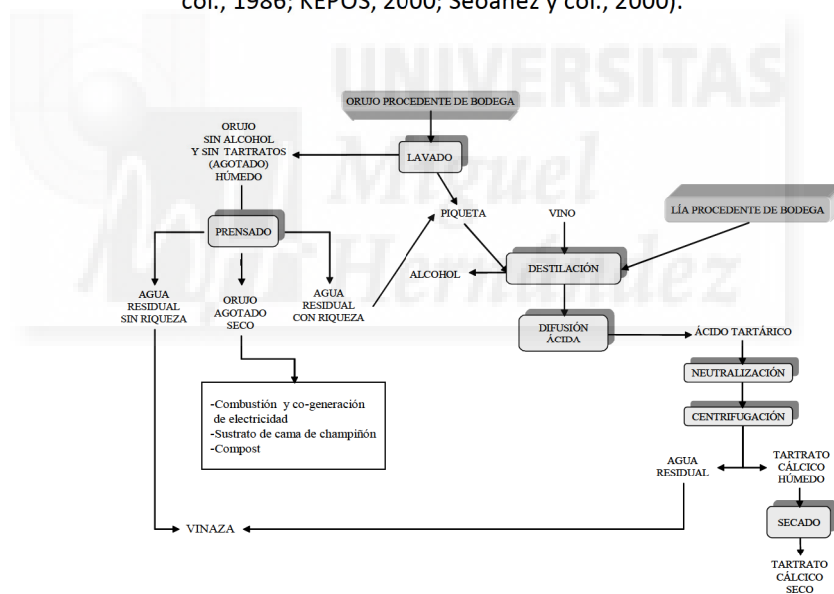


Figura 1.8. Esquema simplificado del proceso de extracción del alcohol y del tartrato de calcio de los orujos y lías de vinificación (Bustamante, 2007).

Por otro lado la actividad de las denominadas alcoholeras consiste en recuperar el alcohol y los tartratos presentes en los orujos, lías y vino de excedentes de producción. Los productos finales serán un residuo sólido, orujos y las vinazas de alcoholera. En la Figura 1.8. se muestra un esquema simplificado de las operaciones que se realizan en la alcoholera. Según diferentes trabajos (Vogt y col., 1986; KEPOS, 2000; Seoáñez y col., 2000) se puede estimar la producción de residuos vitivinícolas en las cantidades siguientes: 7,1 kg raspón/HL vino, 20 kg

orujo/HL vino, 8,6 kg lías/HL vino y 0,6 m³ aguas residuales/HL vino. Utilizando estos datos y la producción vinícola durante el periodo 2007 - 2011 (OIV, 2011) se puede construir la gráfica de la figura 1.9. que estima la producción de subproductos y residuos de la industria del vino en España. Según esta misma estimación, la producción de aguas residuales presentaría un valor medio de 21,9 Hm³ para este mismo periodo.

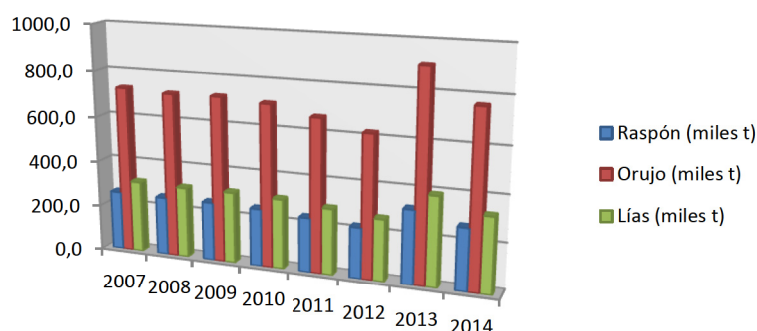


Figura 1.9. Estimación de producción de los diferentes subproductos y residuos generados por la industria del vino en España durante el periodo 2007-2014 (OIV, 2011) y (OIV, 2014). Gráfico: elaboración propia.

En la tabla 1.4. se resume la información relacionada con las características y el volumen de generación de los principales materiales orgánicos generados en el proceso de elaboración del vino (Rodrigo-Señer y Pascual-Vidal, 2001).

Tabla 1.4. Caracterización y cuantificación de los residuos generados en el proceso de elaboración del vino (Rodrigo-Señer y Pascual-Vidal, 2001).

Operación	Residuo	Porcentaje (g/100 g uva)	Cantidad generada (Tm/año)	Componentes fundamentales
Despallado	Raspón	3 – 8	300.000	Raspón
Prensado	Orujo	13 – 20	> 1.000.000	Hollejo, pepitas y pulpa de uva
Fermentación/ Trasiegos/ Clarificación	Lías/heces	2,4	144.000	Vino, levaduras, sales inorgánicas y coloides orgánicos floculados
Trasiegos, clarificación	Tartratos	0,18	11.000	Sales inorgánicas y coloides orgánicos floculados
Filtraciones	Perlita Diatomeas Placas de carbón Cartuchos	Variable	Variable	Material filtrante con sólidos orgánicos y/o sales inorgánicas

Es evidente que las actividades de la industria vitivinícola y alcoholera generan un gran volumen de residuos sólidos y líquidos. Además su gestión se tiene que enfrentar a que su generación se concentra en cortos períodos de tiempo (septiembre-noviembre) lo que dificulta

su almacenamiento y con características (elevada humedad, olores, rápida descomposición, etc.) que dificultan su manejo.

1.3.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS RESIDUOS VITIVINÍCOLAS DE BODEGA Y ALCOHOLERA

- ✚ El raspón se obtiene durante el proceso de despallado del racimo de uva en el que se separan los granos del racimo. Está formado por el tronco principal o pedúnculo, por la estructura que sustenta los granos de uva llamada escobajo y por la unión del grano con el escobajo llamada pedicelo. Contiene celulosa, taninos, azúcares y ácidos bajo la forma de bitartrato de potasio, que se disuelven en el mosto al fermentar, además de albuminoides, que según su grado de desecación, puede proporcionar cierta astringencia al vino. El raspón presenta pH ácido, alto contenido en materia orgánica de carácter ligno-celulósico, altas concentraciones de polifenoles hidrosolubles, niveles destacables en macronutrientes y bajos contenidos en metales pesados (Bustamante y col., 2008a). El peso del raspajo oscila entre el 3 y el 8 % del peso de los racimos (López y col., 1994).
- ✚ El orujo contiene el hollejo o piel de los granos de uva, la pulpa y las semillas de los mismos. Se obtiene tras el estrujado y prensado. Contiene de un 60 a un 70 % de agua y de un 30 a un 40 % de parte sólida. Los constituyentes del orujo se reparten en hollejo (10 %), pepitas (7 %) y pulpa (83 %) (López y col., 1994). El orujo presenta pH ácido, alto contenido en materia orgánica de carácter ligno-celulósico, concentraciones de polifenoles hidrosolubles inferiores a las del raspón, niveles destacables en macronutrientes, especialmente K y bajos contenidos en metales pesados (Bustamante y col., 2008a).
- ✚ Se denominan lías, heces o fangos a los componentes del vino que sedimentan tras los trasiegos realizados, después de la fermentación, formados por albúmina, microorganismos como levaduras vivas o muertas, pigmentos, sales tartáricas como bitartrato de potasio y tartrato de calcio, componentes de la pulpa de uva y pepitas de la uva. Las lías presentan pH ácido, notable contenido en materia orgánica, sobre todo de carbono hidrosoluble, concentraciones de polifenoles hidrosolubles notables, altos niveles de macronutrientes especialmente N y P, altos contenidos en Cu, pero bajos contenidos en metales pesados (Bustamante y col., 2008a).

- ✚ Las aguas residuales de bodega son aguas obtenidas de las operaciones de acondicionamiento del fruto y limpieza de equipos empleados en la recepción de la vendimia, en la vinificación, en los trasiegos y en los filtrados, siendo fuente de vertidos orgánicos y ocasionalmente químicos (Chandraraj y Gunasekaran, 2004; Jackson, 2004). Las aguas residuales de bodega presentan el pH fundamentalmente ácido, con valores básicos puntuales por las operaciones de limpieza. Alta carga orgánica (DQO y DBO5) especialmente en formas solubles. Niveles bajos de polifenoles hidrosolubles, concentraciones notables de macronutrientes y bajos contenidos de micronutrientes y metales pesados (Bustamante y col., 2005).

- ✚ El lodo de depuración es el lodo obtenido en aquellas bodegas donde se realiza un tratamiento de depuración aeróbica de las aguas residuales. Suele presentar contenidos notables en carbono orgánico, altos en nitrógeno y bajos en fósforo (Saviozzi y col., 1994).

- ✚ El orujo desalcoholizado es el residuo sólido obtenido en las alcoholeras, del lavado a alta temperatura de los orujos, para la recuperación del alcohol y tartratos. A consecuencia de este lavado, el orujo desalcoholizado presenta un menor contenido de sales y compuestos orgánicos solubles que el orujo. Presenta pH ácido, contenidos notables en materia orgánica, niveles moderados de polifenoles hidrosolubles y macronutrientes, bajos contenidos de micronutrientes y bajos contenidos de metales pesados (Bustamante y col., 2008a).

- ✚ La vinaza son las aguas residuales producidas en las alcoholeras durante los procesos de obtención de alcohol y tartratos, a partir de los orujos y las lías. Las vinazas presentan pH ácido y conductividad eléctrica superior a la de las aguas residuales, alta carga orgánica (DQO y DBO5), mayores niveles de polifenoles hidrosolubles que las aguas residuales, altas concentraciones de macronutrientes, especialmente N, K y Ca, contenidos notables de micronutrientes y bajos contenidos de metales pesados (Bustamante y col., 2005).

La tabla 1.5. incluye las principales características de los residuos de bodegas y alcoholeras.

Tabla 1.5. Principales características de los residuos y los subproductos sólidos generados en bodega y en alcoholera (datos referidos a materia seca). (Bustamante y col., 2008a).

	Raspón				Orujo				Lía				Orujo desalcoholizado		
	Media	Intervalo	CV	DO	Media	Intervalo	CV	DO	Media	Intervalo	CV	DO	Media	Intervalo	CV
pH	4,4 a	3,8 – 6,1	19	NS	3,8 a	3,4 – 5,4	11	NS	4,0 a	3,6 – 7,2	25	**	5,5 b	3,8 – 6,9	18
CE (dS/m)	4,44 bc	3,05 – 6,14	22	*	3,40 b	2,32 – 5,35	15	**	5,59 cd	3,99 – 13,79	47	*	1,62 a	0,56 – 2,48	36
MO (g/kg)	920 c	879 – 940	2	NS	915 c	873 – 947	2	NS	759 b	598 – 936	15	NS	912 c	845 – 941	3
C _{ox} (g/kg)	316 b	26 – 357	11	NS	280 ab	218 – 408	16	NS	300 ab	226 – 376	13	NS	276 ab	233 – 359	13
C _{hidro} (g/kg)	74,5 b	17,7 – 121,8	49	NS	37,4 a	17,1 – 104,1	40	**	87,8 b	44,3 – 168,9	37	**	18,3 a	10,0 – 36,7	37
Polifenol. (g/kg)	19,0 c	3,8 – 34,9	55	**	2,6 ab	0,9 – 13,6	82	NS	7,5 b	1,9 – 16,3	57	NS	1,6 a	1,0 – 3,5	45
NTK (g/kg)	12,4 a	9,7 – 16,6	18	NS	20,3 b	17,0 – 24,2	9	***	35,2 c	17,2 – 59,7	37	NS	21,3 b	18,2 – 27,5	12
P (g/kg)	0,94 a	0,52 – 1,35	25	NS	1,15 a	0,62 – 1,72	22	NS	4,94 b	1,61 – 10,3	53	NS	1,64 a	0,73 – 4,22	60
K (g/kg)	30,0 a	22,5 – 41,6	22	NS	24,2 a	11,8 – 37,9	27	***	72,8 b	17,6 – 158,1	57	*	11,9 a	5,6 – 17,7	28
Ca (g/kg)	9,5 a	6,6 – 15,5	25	NS	9,4 a	5,4 – 20,6	29	NS	9,2 a	3,6 – 15,5	47	NS	14,6 a	8,1 – 25,8	38
Mg (g/kg)	2,1 b	1,3 – 4,3	43	NS	1,2 a	0,7 – 2,2	26	NS	1,6 ab	0,4 – 3,7	53	NS	1,2 a	0,7 – 2,0	31
Fe (mg/kg)	128 a	24 – 301	69	*	136 a	54 – 279	37	*	357 a	84 – 1756	127	NS	370 a	161 – 842	53
Mn (mg/kg)	25 a	10 – 66	66	NS	12 a	< 0,2 – 100	120	NS	12 a	< 0,2 – 21	63	NS	17 a	4 – 28	39
Cu (mg/kg)	22 a	3 – 71	98	NS	28 a	6 – 279	147	***	189 b	13 – 1187	169	**	23 a	15 – 35	27
Zn (mg/kg)	26 a	13 – 72	59	NS	24 a	14 – 35	23	NS	46 a	14 – 84	50	NS	19 a	12 – 28	24

MO: materia orgánica; C_{hidro}: carbono orgánico hidrosoluble; DO: significación estadística de las diferencias debidas al origen del residuo (denominación de origen). *, **, ***: significativo a P < 0,05, 0,01, 0,001, respectivamente, NS: no significativo. Valores medios en filas seguidos por la misma letra no son significativamente diferentes (P < 0,05, test Tukey) entre los distintos grupos de residuos.

1.3.3. TRATAMIENTO DE LOS RESIDUOS VITIVINÍCOLAS SÓLIDOS

- Obtención de alcohol. El alcohol se obtiene en las alcoholeras de la destilación de las lías y de los orujos procedentes de los procesos de vinificación. El alcohol extraído se usa para elaborar aguardiente de orujo o como alcohol en otras bebidas como brandy, licores, etc.
- Extracción y recuperación de compuestos para la industria alimentaria y farmacéutica. Malatos, ácido cítrico, polifenoles (antioxidantes, fitoquímicos, colorantes como flavonoides y antocianos). Los orujos son fuente importante de compuestos fenólicos (antocianos, catequinas, taninos, ácidos fenólicos, cianidinas o estilbenos) (Schieber y col., 2001), algunos de los cuales presentan propiedades antioxidantes, como el grupo de los flavonoides (Negro y col., 2003). Por su carácter antioxidante son utilizados como suplementos dietéticos y en la producción de fitoquímicos (Alonso y col., 2002; Gonzalez-Paramas y col., 2004), así como para la obtención de compuestos fenólicos bio-activos (Santos-Buelga y Scalbert, 2000; Moure y col., 2001; Ray y col., 2001) o para la producción de colorantes antocínicos para uso alimentario (Marakakis, 1982).
- Producción de pululano (polisacárido de alto valor industrial).
- Producción de lacasa. El orujo puede utilizarse en la producción de levaduras, mediante una extracción en la que se obtiene una disolución rica en azúcares que es utilizada en la fermentación (Lo Curto y Tripodo, 2001) o de enzimas, como la lacasa, debido al contenido lignocelulósico de las semillas (Moldes y col., 2003).

- Obtención de aceite de la semilla. Las semillas de uvas frescas pueden contener de 5 a 20 % de aceite en peso o de 12 a 16 % del peso seco (Bourzeix y col., 2000). Como proceso de obtención del aceite se suele utilizar el prensado y posterior extracción con disolventes. El aceite de semillas de uva refinado se utiliza en alimentación, cosmetología, fabricación de jabones líquidos y en lipoquímica (producción de ácidos grasos) (Bourzeix y col., 2000).
- Obtención de fibra dietética o alimentaria. Las pepitas y los hollejos de los orujos presentan un alto contenido en proteínas o fibras alimentarias que pueden utilizarse para preparar suplementos dietéticos para las personas (Shrikhande, 2000; Gonzalez-Paramas y col., 2004; Alonso y col., 2002) o complemento en piensos para alimentación animal.
- Obtención de energía por incineración o biogás. Los residuos sólidos secos como los hollejos o la granilla tienen un poder calorífico elevado habiéndose determinado que el poder calorífico de los hollejos agotados secos junto con la granilla es de aproximadamente 4.500 kcal/kg (Rodrigo-Señer y Pascual-Vidal, 2001). Existen estudios de pirólisis con residuos vitivinícolas (Encinar y col., 1996, 1997; Blasi y col., 1999) obteniéndose energía y carbón vegetal.
- Alimento para animales.
- Adsorbente en la descontaminación de efluentes con metales pesados (raspón)
- Obtención de tartratos. Aunque se pueden recuperar sales tartáricas durante el proceso de elaboración del vino, la mayor parte se recupera en la alcoholera, donde el tartrato es obtenido como un precipitado de tartrato de calcio a partir del ácido tartárico contenido en los orujos y las lías desalcoholizadas, mediante un proceso de separación química por vía ácida. Las sales tartáricas son utilizadas en la industria alimentaria, farmacéutica y química, e incluso en la propia industria del vino, para ajustar el pH de los mostos que van a fermentar o como núcleos de cristalización en la destartarización del vino.
- Uso directo como enmienda o fertilizante de suelos agrícolas. En el pasado se solían añadir directamente a los suelos de las viñas el orujo y los raspones. Hay trabajos que estudian el efecto de aplicar directamente orujo (Sorlini y col., 1998), pero sobre todo de aplicar el lodo de la depuración de las aguas residuales de bodega (Strivastava y Sahai, 1987; Levi-Minzi y col., 1997; Masoni y col., 2000; Mariotti y col., 2000; Mariotti y col., 2001; Masoni y col., 2002). Hay que tener muy presente que aplicar directamente estos residuos sin haber sido tratados previamente puede acarrear graves problemas por su alto contenido en compuestos fenólicos y su salinidad.

Los tratamientos descritos para los residuos vitivinícolas presentan algunas dificultades, como que la mayor parte son procesos complejos y caros, no representan una solución completa puesto que generan lodos u otros residuos y aquellos que obtienen sustancias de interés dependen del valor de mercado de los productos obtenidos.

1.4. LODOS DE DEPURADORA DE AGUA RESIDUALES

Los lodos de depuradora se puede definir como residuos que se originan en la depuración de las aguas residuales urbanas, tienen naturaleza semisólida, heterogénea, con composición muy variable, determinada por las características del agua residual tratada, por los métodos de depuración utilizados y por el tratamiento al que se somete al lodo.

1.4.1. PRODUCCIÓN Y TIPOS DE LODOS DE DEPURADORA

Según el grado de estabilización se distinguen dos tipos de lodos: frescos y digeridos. Los lodos frescos son aquellos que no han recibido ningún tratamiento de fermentación, suelen presentar un olor muy desagradable y alto contenido en gérmenes patógenos. Los lodos digeridos se originan al someter los lodos frescos a un proceso de digestión aerobia o anaerobia, tienen un olor menos desagradable y un menor contenido en gérmenes patógenos. España ocupa la quinta posición en la UE con respecto a la producción de lodos, representando un 8,4 % del total, (Figura 1.10.), lo que suponen 759915 toneladas de materia seca por año, según datos de Eurostat (2010).

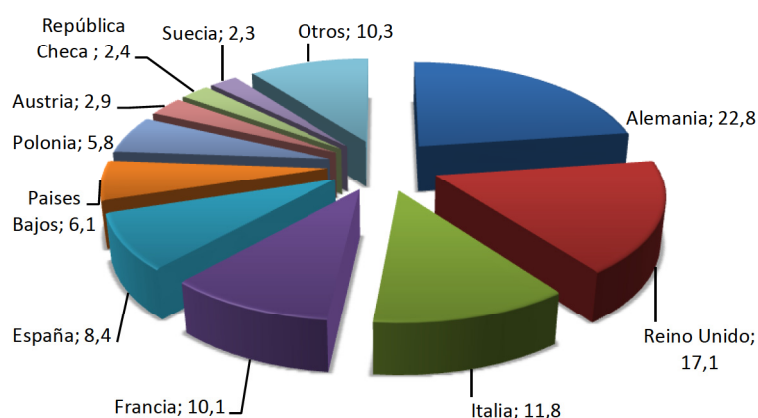


Figura 1.10. Distribución porcentual de los lodos de depuradora generados en diversos países europeos durante el 2010. Eurostat (2010). Elaboración propia.

1.4.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS LODOS DE DEPURADORA

Para realizar una adecuada gestión medioambiental de los lodos, es necesario valorar algunas de sus características físicas y químicas, como:

- **Materia orgánica:** poseen niveles relativamente altos, presentando la mayoría de los lodos contenidos superiores al 50 % sobre materia seca. Este hecho, permite valorizar los lodos como abono pero debe tenerse muy en cuenta la estabilidad de esta materia orgánica, según el origen de los lodos.
- **pH:** representa la acidez o basicidad del lodo en una suspensión lodo-agua. La naturaleza de los lodos varía entre ligeramente ácido y ligeramente básico.
- **Salinidad:** el contenido es muy variable, pudiendo encontrarse niveles de conductividad eléctrica entre 1 - 9 dS/m, dependiendo de la cantidad de sales que presente el agua residual y del tratamiento a que se ha sometido el lodo. El riesgo de salinización de suelos adquiere mayor importancia cuando estos residuos han sido tratados con productos floclulantes como tricloruro de hierro, cloruro de calcio, etc., ya que en tales casos pueden presentarse problemas de toxicidad en cultivos sensibles a cloruro.
- **Nutrientes:** los contenidos en nitrógeno y fósforo, les confiere un importante valor fertilizante. Además, constituyen una fuente importante de otros elementos esenciales para las plantas como calcio, magnesio, potasio y micronutrientes (hierro, cobre, manganeso, zinc y boro).
- **Metales pesados:** el contenido en metales pesados de los lodos constituye el principal problema de sus aplicaciones agrícolas por los riesgos de toxicidad para plantas, animales y personas.

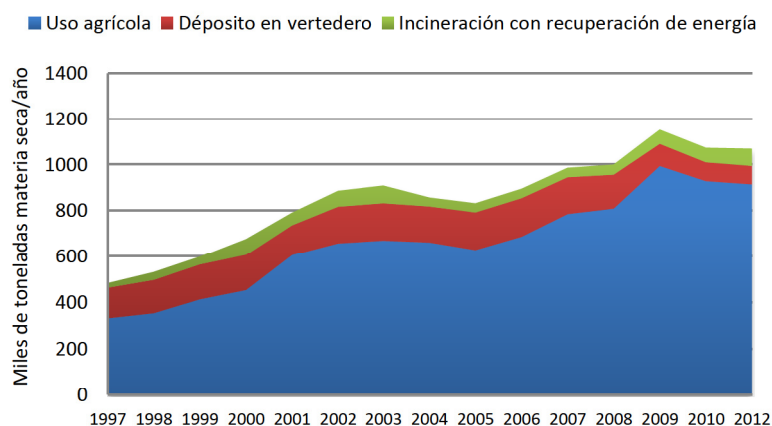
La tabla 1.6. presenta los valores medios de parámetros físicos y químicos de lodos de 82 depuradoras del sureste español analizadas durante el periodo 2001-2006 en el trabajo de Pérez-Murcia y Moreno-Caselles (2008).

Tabla 1.6. Composición media de los lodos de depuradora del sureste español (valores sobre materia seca) (Pérez-Murcia y Moreno-Caselles, 2008).

Parámetro	Unidad	Valor medio	Desviación estándar	Rango de variación
pH extracto 1:10	--	6,54	0,45	3,92-7,73
CE extracto 1:10	dS m ⁻¹	2,37	1,75	0,50-12,1
Materia orgánica total	%	53,0	10,59	14,0-74,8
Nitrógeno	%	4,74	1,42	1,16-8,40
Carbono orgánico total	%	33,0	6,12	12,0-46,2
Relación C/N	--	5,80	2,33	1,90-20,40
Fósforo	%	0,94	0,32	0,24-2,35
Potasio	%	0,33	0,18	0,08-1,27
Calcio	%	7,60	3,71	1,01-25,40
Magnesio	%	0,79	0,65	0,01-5,17
Sodio	%	0,26	0,39	0,02-4,66
Hierro	mg kg ⁻¹	12914	24068	14-150549
Cobre	mg kg ⁻¹	427	467	26-4912
Manganeso	mg kg ⁻¹	129	90,7	29-836
Cinc	mg kg ⁻¹	941	1429	152-24634
Cadmio	mg kg ⁻¹	8,12	16,1	1,0-189
Níquel	mg kg ⁻¹	50,5	121	2,0-1500
Plomo	mg kg ⁻¹	137	109	4,0-1119
Cromo	mg kg ⁻¹	544	3139	2,0-32662
Mercurio	mg kg ⁻¹	0,92	0,95	0,1-7,0

1.4.3. GESTIÓN Y TRATAMIENTO DE LODOS DE DEPURADORA

En general este tipo de residuo se elimina mediante el vertido en aguas continentales, reutilización, disposición en vertederos e incineración. En España, el destino principal de los lodos de depuradora es la reutilización para uso agrícola, habiendo experimentado un notable incremento en los últimos años; en menor cuantía ha aumentado también, los destinados a incineración, mientras que la cantidad de lodos abocados a vertedero, se ha mantenido prácticamente constante (Figura 1.11.) según datos del Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, MAGRAMA (2013).

**Figura 1.11.** Evolución de la gestión de lodos en España. MAGRAMA (2013). Elaboración propia.

Las Directivas del Consejo y las Decisiones de la Comisión de la UE sobre gestión de residuos se dirigen en los últimos años hacia una progresiva reducción de la materia orgánica residual proveniente de RSU que se destina a vertederos así como de la cantidad de lodos de depuradoras que no se valoricen, aprovechando la materia orgánica y los nutrientes en ellos contenidos. En este sentido la valorización por reutilización agrícola permite minimizar el problema medioambiental de contaminación que puede provocar otras formas de eliminación y puede reducir algunos de los problemas que afectan a los suelos como la erosión, carencias orgánicas, minerales y microbianas. No obstante la reutilización de estos lodos es controvertida porque aunque presentan un gran potencial para la fertilización de los suelos agrícolas por su riqueza en materia orgánica y elementos fertilizantes como nitrógeno y fósforo, también pueden poseer concentraciones elevadas de metales pesados, compuestos orgánicos difícilmente degradables y microorganismos patógenos (virus, bacterias, etc.) presentes en las aguas residuales.

1.5. COMPOSTAJE

1.5.1. DEFINICIÓN DEL PROCESO DE COMPOSTAJE

Probablemente los inicios del compostaje se remontan al momento en que la humanidad cambió de nómada a sedentaria y tuvo que empezar a gestionar los residuos, enterrándolos, quemándolos, utilizándolos como alimento para animales o realizando un precario y largo proceso de compostaje. En 1930 el agrónomo Sir Albert Howard fue la primera persona que realizó un compostaje “científico” en la India, al que se denominó sistema “Indore”, y que realizó combinando capas de estiércol, lodos, hojas y paja. Tras la II Guerra Mundial la agricultura comenzó a utilizar fertilizantes sintéticos que reemplazaron a los estiércoles y al compost, pero a partir de 1973 con la crisis del petróleo resurge el interés por el compostaje.

El compostaje se define como un proceso biooxidativo controlado, que se desarrolla sobre sustratos orgánicos heterogéneos en estado sólido, debido a la actividad secuencial de una gran diversidad de microorganismos. Durante el proceso la materia orgánica es transformada en condiciones aeróbicas por reacciones de oxidación-reducción, catalizadas por enzimas microbianas. Implica el desarrollo de una fase termofílica que genera temporalmente fitotoxinas, siendo productos de la biodegradación el dióxido de carbono, agua, minerales y una materia

orgánica estabilizada denominada compost, con ciertas características húmicas y libre de compuestos fitotóxicos y agentes patógenos (Zucconi y De Bertoldi, 1987).

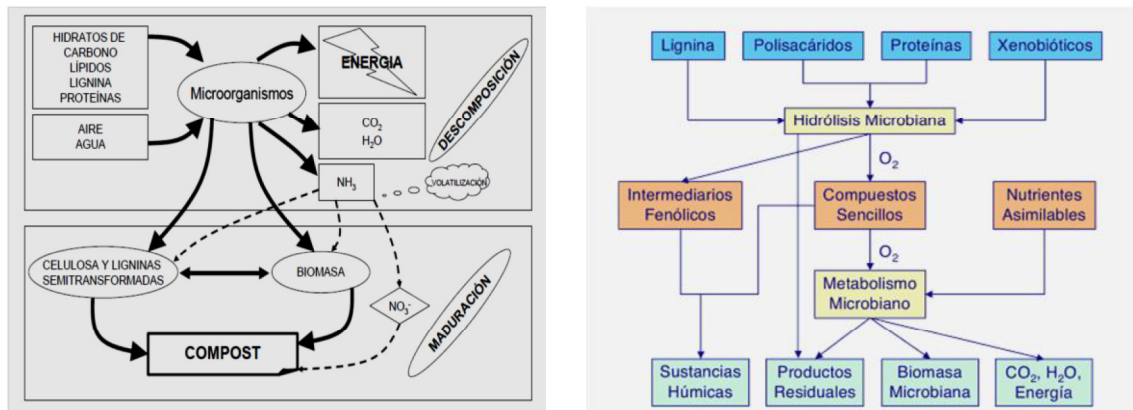


Figura 1.12. Esquema del proceso de compostaje. Moreno Casco, J. y Moral Herrero, R. (2008).

Figura 1.13. Reacciones bioquímicas básicas durante el compostaje. Fuente: Casco y Bernat (2008).

Las figuras 1.12. y 1.13 muestran esquemas simplificados del proceso de compostaje. Idealmente, los productos finales de un sistema de compostaje bien manejado son dióxido de carbono, vapor de agua, calor, materia orgánica estabilizada y amoníaco, aunque la proporción de éstos varía con la disponibilidad de carbono y nitrógeno en el residuo y con las condiciones en que se desarrolla el proceso en cada etapa del mismo (Keener y col., 1993).

Durante el compostaje, los microorganismos utilizan la materia orgánica como nutriente para su desarrollo, provocando su descomposición, mineralización y humificación. La descomposición es un proceso por el cual las moléculas orgánicas complejas se degradan a moléculas orgánicas e inorgánicas más sencillas. El término mineralización se debería aplicar exclusivamente a la degradación de moléculas orgánicas en las moléculas más sencillas de estos elementos que se encuentran en la naturaleza (N_2 , CO_2 , H_2O , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} etc.). En la estabilización o humificación se forman macromoléculas llamadas sustancias húmicas, a partir de productos de la descomposición o a partir de moléculas más complejas presentes en los materiales iniciales a compostar. Las sustancias húmicas formadas son sustancias resistentes al cambio en procesos posteriores de descomposición. La descomposición implica la formación de compuestos orgánicos intermedios que no se originan en la mineralización y por tanto las sustancias húmicas se pueden originar a partir de la descomposición pero no de la

mineralización. Las sustancias húmicas son bastante resistentes, aunque su descomposición puede ser llevada a cabo por los microorganismos a largo plazo (Tan, 2000).

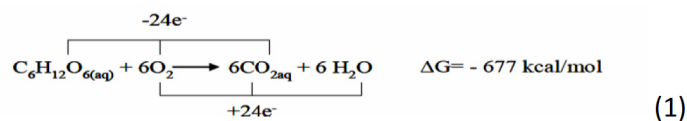
1.5.2. BENEFICIOS MEDIOAMBIENTALES DEL COMPOSTAJE

Un proceso de compostaje, adecuadamente controlado, permite claros beneficios para el medio ambiente, algunos de los cuales se enumeran a continuación:

- Facilita la gestión de los residuos orgánicos, reduciendo su peso, peligrosidad, volumen y provocando su humificación y oscurecimiento (Nakasaki, 2005).
- Elimina fitopatógenos presentes en los residuos iniciales (Elorriota y col., 2003).
- Recupera la materia orgánica, evitando su abandono en vertederos, reduciendo los problemas que puede originar y la reactividad del residuo.
- Mejora la fertilidad y conservación de los suelos. Controla la erosión que repercute en un ahorro de energía al facilitar el trabajo del suelo y mejorar el aprovechamiento del agua.
- Ahorra fertilizantes, con el consiguiente ahorro de materias primas y energía que conlleva su fabricación.
- Mejora la producción vegetal y su calidad.
- Suprime patologías, permitiendo ahorrar pesticidas.
- Transforma residuos orgánicos en materiales estables que pueden emplearse como enmienda, abono o sustrato de cultivos sin suelo.

1.5.3. ETAPAS DEL COMPOSTAJE

Durante el compostaje los microorganismos quimiheterótrofos utilizan los sustratos orgánicos como fuente de carbono y energía en presencia de oxígeno, a través de distintas rutas metabólicas que convergen en el ciclo de Krebs, donde se produce gran cantidad de energía, parte de la cual se disipará en forma de calor (1).



Según Casco y Bernat (2008) en el compostaje se reconocen cuatro fases (Figura 1.14.) atendiendo a las variaciones de temperatura y las reacciones metabólicas dominantes: fase mesófila (10-42 °C); fase termófila (45-70 °C); fase de enfriamiento o segunda mesófila y fase de maduración.

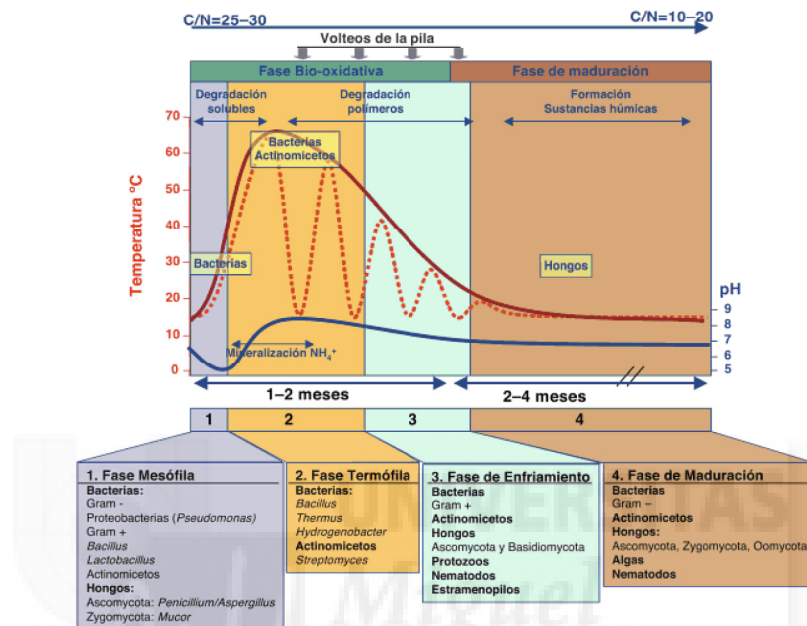


Figura 1.14. Etapas del proceso de compostaje. Fuente: Casco y Bernat (2008).

- En la fase inicial o mesofílica comienzan a desarrollarse bacterias y hongos mesófilos que descomponen los carbohidratos y las proteínas más fácilmente degradables (Trautmann y col., 1996), principalmente bacterias Gram negativas y productoras de ácido láctico (Ryckeboer y col., 2003). Conforme la población mesofílica indígena se multiplica, aumenta la actividad metabólica y se va incrementando la temperatura lo que provoca que cambie la microbiota mesófila a termófila cuando se alcanzan de 42 a 45 °C, iniciando la fase termófila (Moreno y Mormeneo, 2008).

- En la fase termofílica, los microorganismos son reemplazados por los actinomicetos, hongos y bacterias termofílicas que degradan las proteínas, carbohidratos no celulósicos, hemicelulosa y posiblemente los lípidos, pero no atacan ni a lignina ni a celulosa. La degradación de la lignina la realizan sólo los microorganismos llamados basidiomicetos, alcanzando la máxima actividad transcurrido un mes desde el inicio del proceso, habiéndose observado que su actividad disminuye con los volteos (De Bertoldi y col., 1983).

- En la fase de enfriamiento se produce un descenso de la temperatura y de velocidad, junto a una reaparición de microorganismos mesófilos que degradan azúcares, hemicelulosa y celulosa.

- Finalmente en la fase de madurez, se estabiliza y polimeriza el humus a temperatura ambiente, desciende el consumo de oxígeno y desaparece la fitotoxicidad, formándose un producto final llamado compost. La duración de las fases del compostaje depende de la naturaleza de la materia orgánica que se composta y de la eficiencia del proceso, que está determinado por el grado de agitación y aireación (Tuomela y col., 2000). La fase bio-oxidativa se activa en operaciones de volteo y concluiría una vez que la producción de calor disminuye debido al agotamiento de los compuestos fácilmente biodegradables, provocando que decrezca la actividad microbiana (Moreno y Mormeneo, 2008).

1.5.4. FACTORES INFLUYENTES EN EL PROCESO DE COMPOSTAJE

Los microorganismos que realizan el proceso de compostaje son aerobios y por ello necesitan de unas condiciones de temperatura, humedad, aireación, nutrientes y pH que permitan y favorezcan su actividad (Gottas, 1956; Golueke, 1974; Poincelot, 1975; Saña y Soliva, 1987; Moreno y Moral, 2008).

1.5.4.1. Temperatura

Para que el calor tenga un efecto de retroalimentación en el proceso, los materiales deberán estar dispuestos de tal forma que se reduzca su disipación. El calor desprendido en la descomposición de la materia orgánica provoca que varíe la temperatura de la pila en valores que dependerán de lo adecuados que sean los factores influyentes, del tamaño de la pila (a mayor volumen de pila, se genera más calor, pero también la pérdida de calor es proporcional a la superficie), de las condiciones ambientales y del tipo de aireación (Ekinci y col. 2004). En cualquier caso la evolución de la temperatura puede informar del grado de eficacia del proceso, puesto que existe una relación directa entre la magnitud de la degradación de la materia orgánica y la temperatura y con el tiempo en que la temperatura ha sido alta.

Los volteos de la masa que composta son una práctica que se suele realizar cuando la temperatura de la misma comienza a bajar, tras haberse alcanzado los máximos durante la fase

termófila (sin sobrepasar los 65 °C), consiguiendo así alargar los periodos con temperatura alta que aseguran la optimización del compostaje y la higienización. Los Reglamentos UE nº 1774/2002 y 208/2006 establecen las normas sanitarias aplicables a los subproductos animales no destinados al consumo humano, fundamentalmente tratando de evitar que se propaguen patógenos provenientes de los estiércoles, durante el proceso de compostaje o por medio del compost elaborado. Una temperatura elevada durante un corto periodo de tiempo puede ser tan efectiva como una temperatura baja durante mucho tiempo (Haung, 1993). Para que se produzca la inhibición de los patógenos y de las semillas de las malas hierbas la EPA (Environmental Protection Agency en EEUU) considera que un período de cuatro días con temperatura mayor o igual a 40 °C y un período de al menos cinco horas con temperatura superior a 55 °C a 20 es suficiente.

1.5.4.2. Agua

La presencia del agua en la masa que composta es imprescindible, dado que constituye el medio de transporte de las sustancias solubles que sirven de alimento a los microorganismos y de las sustancias de desecho (McKinley y col., 1985a). La humedad de la masa que composta debe ser aquella que no ocupe totalmente los poros de dicha masa para que permita la circulación del oxígeno y de otros gases generados en el proceso (Miyatake y col., 2006). Según Saña y Soliva, (1987) y Stentiford (1996) la humedad óptima para el crecimiento de los microorganismos se considera la comprendida en el intervalo 40 – 60 %. No obstante Haung (1993) reporta que la humedad óptima depende del tipo de residuo, así por ejemplo, para la paja de cereales está entre 75 y 85 %, para astillas de madera entre 75 y 90 % y para residuos sólidos urbanos entre 50 y 55 %.

Cuando la humedad está por encima del 60 %, entonces el agua desplaza al aire de los espacios libres existentes entre las partículas y las condiciones se vuelven anaerobias (Golueke, 1989; Hamoda y col., 1998), disminuyendo la velocidad y originándose malos olores. El exceso de humedad se puede reducir aumentando la aireación (Haung, 1993). Controlando la humedad y la aireación se puede controlar la temperatura. Por otra parte, hay experiencias que han probado el uso de aguas residuales de industrias agroalimentarias, como alpechines del aceite (Paredes y col., 2000; Paredes y col., 2002), aguas residuales de origen vinícola, vinazas, para mantener la humedad de las pilas, consiguiéndose así la eliminación de estos residuos.

1.5.4.3. pH

El pH es un parámetro que tiene una influencia directa, por su acción sobre los procesos microbianos. Un valor extremo de pH puede limitar la actividad biológica, influyendo en la velocidad o las reacciones que ocurren en el proceso. Valores de pH comprendidos entre 5,5 y 8 se consideran óptimos, porque en general los hongos toleran un amplio margen de pH (5 - 8), mientras que las bacterias tienen un margen más estrecho (pH 6 - 7,5) (Costa y col., 1991). Valores de pH iniciales inferiores a 5 son tóxicos sobre todo para microorganismos termófilos y los pH extremos básicos, además de afectar a los microorganismos, influyen en la conservación del nitrógeno (Kirchann, H. y Lundvall, A. 1993). La evolución del pH en el compostaje presenta tres fases (Figura 1.15.).

- ✚ En la fase mesófila inicial se produce una disminución del pH debido a la descomposición de la materia orgánica más lábil, produciéndose liberación de ácidos orgánicos (esta bajada del pH puede ser muy pronunciada si existen condiciones anaeróbicas).
- ✚ En la segunda etapa se produce una progresiva alcalinización del medio, debido a la pérdida de los ácidos orgánicos y a la producción de amoníaco por la descomposición de las proteínas (Sánchez-Monedero y col., 2001).
- ✚ Y en la tercera fase el pH tiende a la neutralidad porque se forman compuestos húmicos que presentan propiedades tampón. En muchas ocasiones se ha usado el pH para estudiar la evolución del compostaje, sin embargo se debe tener en cuenta que su medida, que se realiza en el laboratorio sobre el extracto acuoso de las muestras tomadas en las pilas, es sólo una aproximación del pH "in situ" (Sundberg y col, 2004).

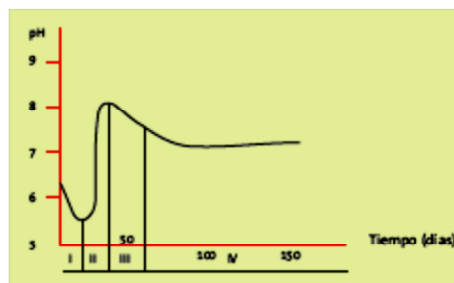


Figura 1.15. Evolución característica del pH durante el compostaje. Mustin (1987), modificado de Poincelot (1974).

1.5.4.4. Aireación

La aireación es fundamental para el proceso de compostaje, porque si es insuficiente se sustituirán microorganismos aerobios por anaerobios, con el consiguiente retardo en la descomposición, la aparición de sulfuro de hidrógeno y la producción de malos olores (Bidlingmaier, 1996). Por otra parte un exceso de aireación puede provocar desecación y enfriamiento en la masa de compostaje, reduciéndose la actividad metabólica de los microorganismos (Zhu, 2006). Básicamente existen tres mecanismos de aireación de las pilas: la aireación pasiva o natural, la aireación forzada que se realiza con ventiladores o soplantes o por la aspiración de aire que circula a través de los materiales que se están compostando y la inyección directa de oxígeno al interior de un reactor cerrado (Rynk, 2000a, 2000b).

✚ La aireación pasiva o natural se produce por tres mecanismos: difusión molecular, viento y convección térmica.

- La difusión ocurre siempre que exista una diferencia de concentración de un componente entre dos medios (material compostando y exterior). Este mecanismo hará circular el oxígeno hacia el interior y el dióxido de carbono hacia el exterior de la pila. Este fenómeno es muy lento y tiene escaso efecto en las pilas que se están aireando (Haug, 1993; Miller, 1991).
- El viento puede aportar oxígeno en aquellas instalaciones que se encuentran al aire libre y se manifiesta por la observación de emisiones de vapor de agua de las pilas con las ráfagas de viento (Rynk y Richard, 2004).
- La convección térmica es probablemente la principal forma de aireación pasiva en la mayoría de sistemas de compostaje (Lynch y Cherry, 1996). Se basa en que el calor generado en el proceso, aumenta la temperatura de los gases presentes, disminuyendo su densidad, saliendo de la masa en compostaje. El vacío generado por esta salida de gases provoca que penetre aire fresco. La eficacia de este mecanismo depende de la diferencia de temperatura entre los gases del interior y el aire del ambiente y de la mayor o menor resistencia al flujo de aire que penetra, dada por la mayor o menor porosidad del material. La porosidad es muy importante en mezclas húmedas o densas, como las que se pueden encontrar en el compostaje de biosólidos, pues puede reducir o eliminar la transferencia convectiva de oxígeno (Finstein y col., 1983).

La mayoría de sistemas con aireación pasiva incluyen agitación o volteo periódico de los materiales pero aunque el volteo introduce aire fresco, éste es consumido rápidamente (Epstein, 1997; Haung, 1993) resultando que el mayor efecto del volteo es reconstruir el espacio poroso, facilitando la convección y difusión.

✚ La aireación forzada consiste en suministrar aire por presión positiva pasando desde la red a los materiales (Stentiford, 1996) o por presión negativa, absorbiendo el aire a través del exterior y luego a través de la red de distribución. La aireación forzada suele ser controlada en función de la temperatura de los materiales que se están compostando y el flujo es activado cuando la temperatura sobrepasa la temperatura fijada. En otras ocasiones se utiliza un temporizador a intervalos regulares para mantener las condiciones aeróbicas cuando la temperatura se encuentra por debajo de la fijada, especialmente durante las etapas iniciales y finales del proceso (Finstein y col., 1983).

1.5.4.5. Tamaño de la partícula

Cuanto mayor es la superficie de exposición, a la acción de los microorganismos por unidad de masa, mayor será la velocidad del proceso. Pero, aunque un tamaño pequeño de la partícula provoca mayor superficie de ataque, también se reduce el espacio entre partículas y aumenta la fricción, limitando la circulación de los gases, difusión del oxígeno hacia el interior y del dióxido de carbono hacia el exterior (Haung, 1993). Para compostar materiales que presentan una baja porosidad como los lodos de depuradora, purines de cerdo, etc. se debe añadir un agente estructurante que aumente la porosidad y aireación de la masa a compostar. Las dimensiones optimas de las partículas son distintas según los criterios de los autores, pero varían entre 1 y 5 cm (Haung, 1993), entre 2 y 5 cm (Kiehl, 1985) o entre 2,5 y 2,7 cm (Tchobanogolus y col., 1994).

1.5.4.6. Relación C/N

El carbono presenta dos importantes funciones para los microorganismos, por una parte es fuente de energía y por otra constituye el 50 % de su masa celular, siendo su elemento estructural básico. El nitrógeno es un elemento esencial para la reproducción celular debido a la naturaleza proteica del protoplasma, es el elemento principal de las proteínas y en las bacterias

constituye el 50 % de su biomasa. Si hay poco nitrógeno la población microbiana no crecerá a su tamaño óptimo, bajando la velocidad del proceso. Los microorganismos suelen utilizar 30 partes de carbono por 1 parte de nitrógeno, tomándose como adecuado un intervalo de 25-35 para la relación C/N inicial de la mezcla a compostar (Jhorar y col., 1991). La relación C/N determina la evolución del proceso:

- Si la relación C/N es mayor de 40, los microorganismos deben oxidar el exceso, provocando la ralentización del proceso, necesitándose la aparición sucesiva de diversas especies microbianas. Cuando mueren estos microorganismos, el nitrógeno de su biomasa se recicla, aunque puede quedar inmovilizado, disminuyendo su mineralización.
- Si la relación C/N es inferior a 18 – 19, el compostaje es más rápido (Golueke y col., 1987; Zhu, 2006) pero se desprenderá el exceso de nitrógeno en forma amoniacal, autoregulándose la relación C/N (Jhorar y col., 1991).

La relación C/N decrece durante el compostaje tal y como se observa en la Figura 1.16.

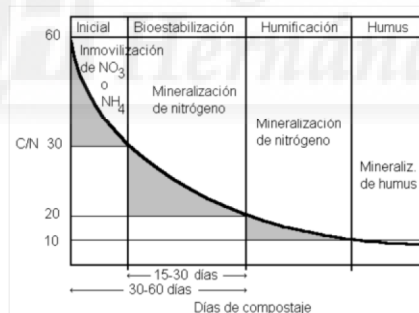


Figura 1.16. Evolución característica de la relación C/N durante el proceso de compostaje. (Kiehl, 1985, Sánchez-Monedero, 2001). Extraído de: Moreno y Moral (2008).

1.5.4.7. Nutrientes

El fósforo es fundamental para la formación de compuestos celulares ricos en energía y por tanto necesarios en el metabolismo microbiano. Además de C, N y P existen los nutrientes, que presentes en menor cantidad (micronutrientes) también son importantes para la síntesis enzimática en los microorganismos, en el propio metabolismo y en el transporte intra y extracelular (Miyatake y col., 2006). Los microorganismos solo pueden aprovechar compuestos

simples por lo que las moléculas más complejas se deben romper en otras más sencillas (por ejemplo proteínas en aminoácidos y éstos en amoníaco) para poder ser asimiladas (Castaldi y col., 2005). La relación óptima C/P para el compostaje está entre 75 y 150, mientras que la relación N/P debe estar entre 5 y 20.

1.5.4.8. Materia orgánica

Durante el proceso de compostaje la materia orgánica tiende a descender debido a su mineralización y la consecuente pérdida de carbono en forma de dióxido de carbono, pudiendo llegar a suponer estas pérdidas casi el 20 % del peso de la masa compostada (Zucconi y De Bertoldi, M., 1987). Este descenso ocurre en dos etapas, en la primera se produce un decrecimiento de los carbohidratos, transformándose las cadenas largas en otras más cortas, pudiendo agruparse para originar compuestos húmicos. En la segunda etapa, otros materiales más resistentes como las ligninas, se van degradando y/o transformando en compuestos húmicos (Tomati y col., 2000; Castaldi y col., 2005). La velocidad de transformación de la materia orgánica dependerá de la naturaleza física y química de la misma, de los microorganismos que intervengan y de las condiciones del proceso (humedad, aireación, temperatura y pH) (Michel y col., 2004). Un factor clave en la degradación de la materia orgánica es la biodegradabilidad. La biodegradabilidad es una medida de la degradabilidad de un sustrato (Tchobanoglous y col., 1994). Según Haung (1993) las celulosas, hemicelulosas y otros azúcares presentan una biodegradabilidad del 70 %, los lípidos y las proteínas del 50 % y las ligninas de 0. La biodegradabilidad de la materia orgánica se ha relacionado con el contenido en lignina de acuerdo con la fórmula (2) propuesta por Chandler y col (1980), originalmente para procesos de digestión anaerobia. De esta expresión se deduce que un sustrato sin lignina, tampoco se degradará totalmente (lo hará en un 83 %) porque la descomposición de la materia orgánica esta acoplada con la producción de sustratos bacterianos, algunos de los cuales no son degradables:

$$\text{Fracción biodegradable} = 0,83 - (0,028 \times \text{contenido en lignina en \% sólidos volátiles}) \quad (2)$$

1.5.4.9. Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica de un compost vendrá marcada por la composición y naturaleza del material de partida que determina la concentración de sales y en menor medida por la formación de iones amonio o nitrato durante el proceso (Sánchez-Monedero y col., 2001).

La conductividad eléctrica suele aumentar durante el compostaje por la mineralización de la materia orgánica que provoca un efecto de concentración, aunque también puede descender porque se produzca lixiviación de iones. La dosis de composta añadida a un suelo debe ser proporcional a la conductividad eléctrica, porque una salinidad excesiva provocaría dificultades en la absorción del agua por las raíces.

1.5.5. TECNOLOGÍAS DE COMPOSTAJE

Los sistemas de compostaje pueden clasificarse en sistemas abiertos y sistemas cerrados.

✚ En los sistemas cerrados el proceso se realiza en recipientes llamados reactores o digestores, siendo un sistema que presenta ventajas como las siguientes: existe un mayor control de las condiciones del proceso, necesitan un menor espacio para la construcción de sus instalaciones, los tiempos de compostaje son relativamente más cortos y se evitan las emisiones de malos olores, pero en cambio requieren elevadas inversiones lo que les hace en muchas ocasiones económicamente inviables (Stentiford, 1987). En el compostaje cerrado pueden distinguirse sistemas estáticos como el compostaje en túnel y en contenedores aireados y sistemas dinámicos como los contenedores aireados-agitados, túneles dinámicos y los reactores de tambor rotativo.

✚ En los sistemas de compostaje abiertos los materiales a compostar se colocan en pilas/hileras, montones o mesetas y se diferencian también dos tipos: estático y dinámico.

- En los llamados *sistemas dinámicos* la aireación de la pila se realiza periódicamente mediante volteos lo que provoca que el nivel de oxígeno no se mantiene constante y que el proceso sea más lento. Además las instalaciones ocupan mayores espacios que en otros métodos, para poder realizar el volteo lateral de las pilas. Este sistema es menos efectivo en la inactivación de patógenos que los métodos estáticos (De Bertoldi y col., 1985).
- En los *sistemas estáticos* ventilados se coloca el material sobre un conjunto de tubos perforados, conectados a un sistema que aspira o insufla aire a través de la pila. Cuando

la temperatura excede el óptimo, se activa un ventilador para inyectar aire y enfriar la pila. Con ventilación se consigue una rápida transformación de los residuos en composts (4-8 semanas) pero se debe vigilar la homogeneidad del material a compostar puesto que durante el proceso no se realiza mezclado de los materiales.

1.5.6. COMPOSTAJE DE ESTIÉRCOLES

Previo a la aplicación agrícola de las deyecciones ganaderas, es aconsejable estabilizar el alto contenido de materia orgánica para obtener un producto que, con mejores características, evite posibles problemas en la fertilización. Para que el sistema de compostaje tenga lugar, son necesarias unas condiciones iniciales de humedad, estructura y composición:

✚ La humedad entre el 40 y el 65 % se considera adecuada para que se desarrolle correctamente el proceso. El incremento de temperatura que se produce durante el compostaje evapora el agua, por lo tanto ésta se deberá restituir para mantener la humedad en el nivel adecuado para el proceso.

✚ La porosidad debe ser suficiente para permitir el paso del aire y evitar zonas de anaerobiosis, en la mayoría de los casos es necesario mezclar los residuos con material estructurante (restos de poda, paja, etc.).

✚ La relación C/N es clave para el correcto desarrollo del compostaje. Se recomiendan valores entre 25 y 35, puesto que valores superiores limitan la velocidad del proceso y valores menores provocan la emisión de grandes cantidades de nitrógeno en forma de amoníaco. En muchos casos es necesario mezclar los residuos ganaderos con material vegetal, tanto para regular la humedad, la porosidad, como la relación C/N. Cuando el proceso de compostaje se aplica a estiércol de bovino, una relación (fracción vegetal/estiércol) de 1:1 es suficiente. No obstante, si el estiércol tiene suficiente contenido de paja (se estima un consumo mínimo de 6 kg/URP·día) se puede realizar el compostaje sin necesidad de añadir un material estructurante (Bonmatí y Magrí, 2008). Para la fracción sólida de purines y la gallinaza, es necesario aportar un residuo con alto contenido en carbono para equilibrar la relación C/N (Bonmatí y Magrí, 2008).

En condiciones ideales de trabajo, el contenido de nitrógeno total no varía, únicamente parte del nitrógeno amoniacal pasa a orgánico. En situaciones no ideales, las pérdidas de

nitrógeno pueden llegar a ser muy elevadas, disminuyendo el valor fertilizante del compost y ocasionando problemas de contaminación ambiental. Es difícil conseguir operar con pérdidas de nitrógeno por debajo del 10 %. Durante el compostaje de los estiércoles es conveniente asegurar que se alcanzan temperaturas termófilas durante un tiempo suficientemente largo porque las altas temperaturas permiten la higienización de las deyecciones, eliminando patógenos, semillas, huevos y larvas de insectos. Asimismo se eliminan malos olores, por descomposición de compuestos volátiles, y se reduce el peso y el volumen como consecuencia de la degradación de la materia orgánica a CO₂ y sobre todo debido a la evaporación del agua (Haug, 1993).

El proceso de compostaje aplicado a gallinaza, estiércol o fracción líquida de purines de bovino o vacuno permite obtener un producto de elevada calidad, minimizando costes de transporte (Teira y col., 1999) y hasta posibilitando la obtención de substratos substitutivos de la turba (Cáceres y col., 2006). La fracción sólida de purines de cerdo también puede ser objeto de compostaje, aunque su menor relación C/N requiere una atención especial, así como el contenido en metales pesados (Cu y Zn) de estos purines. La biodisponibilidad de éstos puede depender de si la fracción sólida se encuentra compostada (Moral y col., 2006).

1.5.7. COMPOSTAJE DE RESIDUOS AGRÍCOLAS

El compostaje permite descomponer y estabilizar las sustancias orgánicas en condiciones termófilas, como resultado del calor producido biológicamente (Barrington y col. 2003; Iyengar y Bhave 2006), constituyendo un tratamiento adecuado para residuos agrícolas, donde podemos incluir a los residuos de poda. Sin duda alguna la operación de aprovechamiento más ampliamente aceptada para los residuos agrícolas es el compostaje, aunque se deben tener en cuenta algunos aspectos que pasamos a analizar.

La relación (C/N) es uno de los factores más importantes que afectan al proceso de compostaje, así como a las propiedades del producto final (Zhu, 2007). Relaciones C/N entre 25 y 30 se consideran generalmente óptimas para el proceso de compostaje. La mayoría de residuos agrícolas tienen una relación C/N demasiado elevada para desarrollar con éxito el proceso de compostaje, dado que puede desembocar en un tiempo de tratamiento largo o baja eficiencia de degradación. Por ello en muchos casos deben enriquecerse en nitrógeno o mezclarse con otros residuos ricos en este elemento para ajustar la relación (Tabla 1.7.).

Tabla 1.7. Proporción en C/N de diferentes sustratos para compostaje.
Tchobanoglous y col. (1993)

Material	% C	% N	C/N
Residuos de procesado de alimentos			
Residuos de frutas	52.2	1.5	34.8
Cáscaras de patatas	37.5	1.5	25
Excrementos			
Vaca	57.5	2.3	25
Caballo	74	3.7	20
Ave	94.5	6.3	15
Oveja	81.4	3.7	22
Lodos o fangos			
Activados de depuración (digeridos)	29.83	1.9	15.7
Activados de depuradora	35.28	5.6	6.3
Maderas y paja			
Restos de aserradero	17	0.1	170
Serrín	20-50	0.1	200-500
Paja de trigo	38.4	0.3	128
Madera de pino	50.61	0.07	723
Papel			
Mezcla	43.25	0.25	173
Periódico	49.15	0.05	983
Cartón	44.9	0.01	4490
Revistas	32.9	0.07	470
Residuos de jardinería			
Cortaduras de césped	43.22	2.15	20.1
Hojas frescas	20-80	0.5-1.0	40.0-80.0
Bermuda grass	47.04	1.96	24

Los estiércoles animales parecen ser una fuente de nitrógeno adecuada y eficaz, que también muestra un efecto inoculante durante el compostaje de los residuos agrícolas y existen múltiples trabajos que recogen experiencias de co-compostaje que los incluyen. Paredes y col. (2000) utilizan una mezcla de desechos de algodón con estiércol de aves de corral y las aguas residuales de almazara. Castaño y su hojarasca fueron compostados con gallinaza sólida (Guerra-Rodríguez y col. 2001), aserrín con estiércol de cerdo (Huang y col. 2004), paja de trigo con estiércol de lácteos (Wang y col. 2004), virutas de madera con gallinaza (Ahn y col. 2007), paja de trigo y piñas con estiércol de cabra (Kulcu y Yaldiz 2007), paja de arroz con estiércol de cerdo (Zhu, 2007) y podas de sarmiento con fracción sólida de un digestato de la digestión anaerobia de purín de vacuno (Bustamante y col., 2012).

- Los pesticidas y patógenos vegetales suelen ser eliminados durante el compostaje (Moreno, 2005) por la actividad microbiana y las elevadas temperaturas del proceso pero los elementos plásticos utilizados en algunos cultivos hortícolas deben ser eliminados mecánicamente para evitar su presencia en el compost.

- Los residuos vegetales presentan capacidad esponjante y elevada porosidad lo que les convierte en unos excelentes agentes estructurantes para ser mezclados con otros residuos semilíquidos y/o excesivamente ricos en nitrógeno como purines, vinazas o alpechines.
- La presencia de lignocelulosa en los residuos vegetales les hace aptos para aportar durante el compostaje este componente básico en la formación del humus. Los residuos de poda producidos por los principales cultivos leñosos generan entre 1,3 y 3 tm/ha de materia seca, con un valor potencial de 333 a 750 kg/ha de humus (Martínez, 2006). De esta manera el aporte de materia orgánica como compost en ecosistemas agrícolas pueden ayudar al mantenimiento de una reserva de humus en el suelo y al incremento de su actividad biológica (Iranzo y col., 2004; Roca-Pérez y col., 2005).

1.5.8. COMPOSTAJE DE RESIDUOS VITIVINÍCOLAS

Las bodegas producen una serie de residuos biológicos, incluyendo los tallos de la uva y los lodos de las aguas residuales de plantas de tratamiento (Díaz y col., 2002; Ranalli y col., 2001; Trillas y col., 2002). A pesar de existir numerosos métodos para gestionar los residuos vitivinícolas, el compostaje se presenta como una opción barata, sencilla y efectiva para tratar, reducir el volumen de residuos y obtener compost de alta calidad que puede ser utilizado, incluso en los cultivos más exigentes como la agricultura ecológica o el cultivo sin suelo. Ahora bien la optimización del proceso requiere un adecuado diseño de las mezclas que reduzca el efecto de ciertas características de estos materiales como pH, contenido en polifenoles, etc. Algunos trabajos reportan interesantes resultados sobre el compostaje de este tipo de residuos:

- ✚ El compostaje de los residuos de las bodegas permite su devolución al propio al suelo (Ferrer y col., 2001), siendo creciente el interés por usar compost en viñedos debido a la pobreza general de sus suelos, caracterizados por bajos niveles de humus y por su exposición a la erosión (Balanya y col., 1994; De Bertoldi y col., 1986.).
- ✚ La aplicación del compost aumenta los porcentajes de materia orgánica, los niveles de nutrientes, pues proporciona una fertilización de acción lenta durante un largo período de tiempo, la biomasa microbiana y mejora las propiedades físicas de los suelos (aireación, capacidad de retención de agua, etc) (Ribereau-Gayon y Peybaud, 1982).
- ✚ Los bajos niveles de extracciones de nitrógeno en el viñedo (30-50 kg N / Ha) y la gran sensibilidad del viñedo joven al exceso de nitrógeno, determinan las características de la

materia orgánica necesaria (Delas, 2000; Vez, 1993), es decir que el compost a utilizar en los viñedos debería ser maduro, estabilizado correctamente y con una disposición de la fracción de N en el medio y largo plazo, siendo posible con estas características la aplicación de dosis relativamente altas del compost (30-50 t/Ha) como enmienda física para ayudar a la estructuración del suelo.

1.5.9. COMPOSTAJE DE LODOS DE DEPURADORA

Una de las principales dificultades para realizar con éxito el compostaje de fangos es elevado contenido en agua, hasta un 95%, porque disminuye los espacios vacíos en el lodo, impidiendo o dificultando la transferencia de oxígeno en la matriz a compostar. Para reducir estos problemas, el acondicionamiento de los fangos antes del compostaje es una etapa esencial para el proceso. Este acondicionamiento consiste en mezclar el lodo con otros materiales que permitan mejorar sus características tanto estructurales como nutricionales. El uso de acondicionadores estructurales y nutricionales ha sido ampliamente estudiado. Así, McCartney y Chen (2001) describieron el efecto de distintos estructurantes como virutas de madera, paja, hojas y trozos de cerámica en el compostaje de lodos de depuradora urbana mediante pilas volteadas. Morisaki y col. (1989) utilizaron como estructurante cascarillas de arroz, corteza de cerdo y serrín para el compostaje de lodos de depuradora, observando una disminución en las pérdidas de nitrógeno, por reducción de las emisiones y adsorción en el estructurante.

Los composts elaborados con lodos de depuradora y diversos residuos vegetales se caracterizan por un alto contenido en materia orgánica y en nitrógeno orgánico, superior al de los composts de residuos urbanos, aunque presentan bajos contenidos en potasio y sodio. En algunos casos dependiendo del origen del lodo podrían inducir salinidad en suelos y toxicidad en plantas. En cuanto al contenido en metales, es similar al que presentan los compost elaborados con la fracción orgánica de recogida selectiva.

1.5.10. EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DE UN COMPOST

1.5.10.1. Definición de madurez en un compost

Es muy importante conocer que la aplicación agrícola de un compost que no presente el grado de madurez adecuado puede ocasionar consecuencias graves para el sistema suelo-planta, algunas de las cuales se enumeran a continuación:

- Aumento de la tasa de mineralización de la materia orgánica nativa del suelo.
- Bloqueo biológico del nitrógeno asimilable por las poblaciones de microorganismos. La elevada relación C/N que normalmente caracteriza al compost inmaduro ocasiona el aumento de la macrobiótica y provoca la aparición de competencia por el nitrógeno asimilable entre la población microbiana y la planta.
- Disminución del oxígeno radicular. La rápida descomposición del compost no estabilizado provoca un rápido descenso de la concentración de O₂ a nivel de las raíces y del potencial de oxido reducción del suelo.
- Aumento de la biodisponibilidad de metales pesados. La aparición de condiciones anóxicas junto con el descenso del pH, asociado a la producción de CO₂, da lugar a un aumento de la disponibilidad de metales pesados fitotóxicos.
- Aumento de temperatura del suelo que junto a las condiciones reductoras provoca un descenso general de la tasa metabólica de la planta.
- Producción de compuestos fitotóxicos durante la descomposición del compost inmaduros, fundamentalmente por la emisión de amoniaco, oxido de etileno y ácidos orgánicos de bajo peso molecular.

Desde un punto de vista científico, la conjunción de estabilidad biológica y humificación es lo que supone el concepto de madurez del compost (Senesi y Bruneti, 1996; Iglesias Jiménez y Pérez García, 1989; Inbar y col., 1990).

- La estabilidad vendrá determinada por la tasa o grado de descomposición de la materia orgánica y se puede expresar como una función de la actividad microbológica, determinándose por medidas respirométricas o por la liberación de calor, resultado de la actividad de los microorganismos (Iannotti y col., 1993).

- Un compost altamente humificado es aquel que ha evolucionado hacia formas más resistentes a la biodegradación, que esta implícitamente biológicamente estabilizado y además carece de sustancias fitotóxicas.

Para la evaluación correcta del grado de madurez se han propuesto numerosos métodos y criterios (físicos, químicos y biológicos) pero la mayoría no son operativos aisladamente y no existe un único método universal para su aplicación a cualquier tipo de compost (Chikae y col., 2006). Por tanto es necesaria la aplicación combinada de diversos parámetros. Los test propuestos para evaluar el grado de madurez pueden agruparse en cinco tipos:

1.5.10.2. Parámetros sensoriales

Solo dan una idea aproximada del grado de estabilidad. Del olor se sabe que la mayoría de olores desagradables que podemos encontrar en un compost inmaduro se deben a la presencia de ácidos orgánicos de bajo peso molecular (ácido acético, propiónico, butírico, etc.) que se suelen producir durante el inicio del compostaje y desaparecen con la madurez del producto. Un compost maduro debe presentar un olor característico a “tierra húmeda” producido por la excreción de geosmina, un metabolito de los actinomicetos mesófilos. De hecho Li y col. (2004) proponen la medida de la concentración de geosmina como índice de madurez. Respecto al color, el producto final del compostaje después de la maduración, debe ser pardo oscuro, casi negro, causado por la formación de grupos cromóforos presentes en las sustancias húmicas. Aunque se puede apreciar de forma visual, Sugahara y col. (1979) proponen una técnica para medir la madurez, según técnicas colorimétricas.

1.5.10.3. Temperatura

El seguimiento de la temperatura puede informar de la fase del proceso, dado que se supone que en la fase final de estabilización se alcanza de forma continua la temperatura ambiente (Stickelberger, 1975). Sin embargo algunos casos de estabilidad térmica no implican necesariamente estabilidad biológica ya que se produce un aparente final de la fase biooxidativa, pero en realidad se da un mecanismo de destrucción-reinvasión de los microorganismos, observada por ejemplo en mezclas de RSU y lodos de depuradora (Iglesias Jiménez y Pérez García, 1991).

Se han propuesto diversos test de autocalentamiento del compost, siendo el más empleado el test Dewar, estandarizado por Brinton y col. (1995). Este test de autocalentamiento determina la variación de temperatura de un compost inmaduro colocado en un vaso Dewar (de 2 litros de volumen y 100 mm de diámetro interior) como consecuencia de la energía desprendida en las reacciones químicas asociadas al proceso de compostaje. Brinton y col. (1995) proponen cinco niveles de estabilidad para clasificar el compost, según la temperatura alcanzada por la muestra sobre la ambiental: 0-10 °C muy estable, 10-20 °C moderadamente estable, 20-30 °C material todavía en descomposición, 30-40 °C inmaduro, 40-50 °C fresco.

1.5.10.4. Métodos basados en la evolución de la biomasa microbiana

Estas técnicas se basan en la relación entre la madurez del producto y la estabilidad biológica de los materiales. Entre ellas podemos citar las siguientes:

- Cuantificación de la macrobiótica y biomarcadores de la diversidad microbiana.
- Respirometría. El consumo de O₂ y la emisión de CO₂ aumentan muy rápidamente al comienzo del compostaje, disminuyen hacia la mitad y continúan descendiendo al final hasta alcanzar valores próximos a los de un suelo arable o según Iglesias Jiménez y Pérez García (1991), la demanda química de oxígeno en un compost fresco de menos de 4 semanas es unas 30 veces mayor que en la de un compost maduro de más de 180 días.
- Parámetros bioquímicos de actividad microbiana (ATP, actividades enzimáticas).
- Análisis de constituyentes fácilmente biodegradables (polisacáridos solubles y lípidos extraíbles).

1.5.10.5. Parámetros basados en el estudio de la materia orgánica humificada

Las sustancias húmicas constituyen grupos heterogéneos que no están definidos por una composición determinada (como sería lo ideal) sino que se establecen en base a su comportamiento frente a determinados reactivos, según sean solubles o precipiten (al añadir NaOH la fracción soluble son: (AH + AF) y al añadir a continuación HCl la parte insoluble son los AH)

Relación AH/AF

Durante el compostaje se van formando una serie de compuestos que constituyen unidades precursoras de los ácidos húmicos, fundamentalmente polifenoles. El eslabón más importante para la formación de materia humificada es la condensación de estas unidades estructurales. Preferentemente se forman en primer lugar fulvoácidos, donde predominan las cadenas alifáticas sobre los núcleos aromáticos y después se forman los ácidos húmicos (Stevenson, 1994). Iglesias Jiménez y Pérez García (1992a, 1992b) consideran que la fracción AH se forma paulatinamente a partir de la fracción AF y proponen un valor mínimo de la relación AH/AF, igual a 1,9, para compost de RSU. Se puede concluir que durante el compostaje lo que ocurre es un incremento paulatino de la tasa de polimerización (incremento de la fracción de AH) por transformación, reestructuración y condensación de sustancias que solo desde un punto de vista operacional se pueden adscribir a AF.

Carbono extraíble

Numerosos autores han propuesto la riqueza total en C "húmico" (tasa de extracción total en medio alcalino: AH+AF, o ratio de humificación RH: Cex/Cot) como índice de madurez. De hecho en residuos agrícolas y estiércoles normalmente se observa un incremento en la riqueza de C "húmico" (fundamentalmente en la fase de maduración). Pero este parámetro no es válido para todo tipo de residuos porque la extracción alcalina del material provoca la coextracción simultánea de una mezcla muy heterogénea de componentes, algunos de los cuales, de carácter aromático, pueden ser considerados precursores de compuestos "húmicos".

Otros índices de humificación

Se han propuesto otros índices para definir el grado de humificación en función del contenido y relación del carbono presente en las distintas fracciones de la materia orgánica. Entre ellos destacan los siguientes:

$$\text{Grado de humificación DH} = [(C_{ah} + C_{af}) / C_{ex}] \cdot 100$$

$$\text{Índice de humificación (IH): } (C_{ah} / C_{ot}) \cdot 100$$

$$\text{Porcentaje de ácidos húmicos (Pah): } (C_{ah} / C_{ex}) \cdot 100$$

Donde Cex es el carbono orgánico extraíble con disolución alcalina, Cot el carbono orgánico total en muestra sólida, Cah el carbono orgánico de ácidos húmicos y Caf el carbono orgánico de ácidos fúlvicos.

1.5.10.6. Indicadores químicos de la madurez

Ratio C/N (fase sólida, C_{ot}/N_{ot})

La relación C/N disminuye durante el compostaje debido a que parte del carbono se pierde como CO₂ por la respiración microbiana, mientras que la mayor parte del nitrógeno es reciclado. Por ello la relación C/N ha sido el criterio utilizado tradicionalmente para establecer el grado de madurez y definir la calidad agronómica del compost, siendo necesario un valor en torno a 30 en el material inicial, y menor de 20 o preferiblemente menor de 15 en el producto final. Sin embargo esta relación presenta gran variabilidad dependiendo del sustrato original. Por tanto un ratio inferior a 20 solo puede ser considerado como condición necesaria pero no suficiente del grado de madurez. Morel y col (1985) indican como criterio concluyente de madurez, el seguimiento periódico del ratio hasta una práctica estabilización del mismo o bien la relación de ratio final entre ratio inicial.

Ratio C/N (fase soluble en agua, C_w/N_w y C_w/N_{ot})

Durante el compostaje los materiales solubles en el agua (de bajo peso molecular) pueden pasar rápidamente a través de la pared celular y, por tanto, pueden ser metabolizados por un amplio rango de organismos no especializados. Sin embargo, los materiales poliméricos de alto peso molecular no pueden atravesar la pared celular y sólo existe un limitado número de organismos especialistas capaces de producir la ruptura de estos materiales, gracias a la producción de alguna enzima extracelular capaz de hidrolizar las largas cadenas poliméricas en mono- y oligo-sacáridos de corta longitud de cadena.

Chanyasak y Kubota (1981) han comprobado que el ratio C_{ot}/N_{ot} en extractos compost-agua (C_w/N_w) disminuye paulatinamente desde valores entre 30 y 40 hasta una práctica estabilización en valores comprendidos entre 5 y 6 e indican que un compost está suficientemente maduro cuando el ratio C_w/N_w es inferior a 6. Sin embargo como existe una

dificultad analítica en la determinación del N_{ot} (por su baja concentración en un compost maduro) en un extracto compost-agua, Hue y Liu (1995) proponen el ratio: (C orgánico extracto compost-agua/ $N_{orgánico\ total\ fase\ sólida}$) o (C_w/N_{ot}) para ser empleado como método de rutina y se establece un valor límite $< 0,70$. Bernal y col. (1998) y Chang y col. (2006) proponen $< 0,55$.

Carbono orgánico extraíble en agua

Numerosos autores han propuesto (como alternativa a la relación C/N) la determinación del C_w como simple índice de madurez puesto que siempre se observa un descenso paulatino durante el compostaje, hasta una práctica estabilización. Sin embargo, los valores límites propuestos varían considerablemente, dependiendo del material inicial. Zmora-Nahum y col. (2005) en estudios de compostaje de residuos de diverso origen (RSU, estiércoles y lodos), encuentran que la concentración de C_w decrece significativamente durante el primer mes, para estabilizarse siempre en valores inferiores a 4 g kg^{-1} . Se puede aceptar el valor deducido por García y col. (1992) $C_w < 5\text{ g kg}^{-1}$.

Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

El grado de humificación de la materia orgánica en el suelo, al igual que ocurre en el compostaje de residuos orgánicos, está estrechamente correlacionado con la CIC, aumentando progresivamente a medida que la humificación de la materia orgánica progresa, ya que el incremento del grado de polimerización provoca un aumento considerable de la superficie específica de las macromoléculas "húmicas" y un aumento progresivo de grupos carboxílicos fundamentalmente e hidroxi-fenólicos en menor medida (Lax y col., 1986). No es posible deducir un valor límite de CIC para señalar la madurez de todo tipo de residuos. Como alternativa Roig y col. (1988) proponen como índice el ratio CIC/C_{ot} (mmol g^{-1}) y proponen un valor de 1,7 para estiércoles maduros, mientras que Iglesias-Jiménez y Pérez-García (1992b) deducen un valor mínimo de 1,9 para compost de RSU.

Ratio $N-NH_4^+/N-NO_3^-$

El $N-NH_4$ puede ser alto al inicio, según los materiales tratados, e incrementar en parte de la fase termófila; pero si el desarrollo del proceso es correcto se incrementa el contenido en $N-NO_3$ durante la última fase de maduración, si se han mantenido las condiciones aerobias.

Según Finstein y Miller (1985) cuando en el proceso de compostaje aparecen cantidades apreciables de nitratos y/o nitritos se puede considerar que el compost está suficientemente maduro, ya que durante la fase termófila (por encima de 45 °C) la nitrificación está prácticamente inhibida. Bernal y col. (1998) proponen el ratio $N-NH_4^+/N-NO_3^-$ como nuevo índice de madurez para todo tipo de residuos y el valor $< 0,16$ para compost altamente maduros.

Presencia de compuestos reductores

La presencia en el compost de compuestos reductores, tipo amoníaco o sulfhídrico, característicos de un potencial redox inadecuado del material, es indicativa, al igual que un pH ácido, de procesos anaerobios y muestran que los residuos se encuentran aún en período de intensa descomposición. Por tanto la presencia de estos compuestos es indicativa de inmadurez del compost. Puede emplearse el test Solvita® para detectar la presencia de amoníaco.

1.5.10.7. Fitotoxicidad como indicador de madurez

Se entiende por fitotoxicidad la condición o cualidad del compost que influye negativamente en el crecimiento vegetal. Diversos compuestos pueden causar toxicidad, algunos se originan durante el compostaje (amoníaco, ácidos orgánicos o óxido de etileno) en etapas intermedias de la transformación de la materia orgánica o por una mala gestión del proceso, pero otros componentes pueden deberse a los materiales compostados (sales, metales pesados, fenoles hidrosolubles). La germinación de las semillas y el crecimiento de plantas “in vitro” son las técnicas más comunes para evaluar la fitotoxicidad del compost. El berro (*Lepidium sativum* L.) es la especie más comúnmente usada, por su facilidad de manejo, rápida germinación y crecimiento. Tres tipos de ensayos de fitotoxicidad son los más utilizados: ensayos de germinación, siembra directa y crecimiento de plantas en contenedor.

Germinación y elongación de las raíces

Zucconi y col (1981b) describieron el test con semillas de berro en contacto con extractos de compost, determinando la germinación relativa (GR) y la elongación relativa (ER) de las raíces en comparación con las obtenidas en agua destilada. El índice de germinación (IG) (3) ha sido identificado como el parámetro más sensible para determinar la fitotoxicidad de compost o residuos orgánicos y valorar su adecuación para su aplicación al suelo o uso como

medio de cultivo. Es un test integrado, que combina la medida de germinación relativa (n° de semillas germinadas en el extracto $\cdot 100 / n^{\circ}$ de semillas germinadas en el testigo) y elongación relativa de raíces (elongación de radículas en el extracto $\cdot 100 /$ elongación de radículas en el testigo), si bien diversos autores han señalado que la germinación parece ser menos sensible a la presencia de tóxicos que la elongación de raíces.

$$IG = \frac{GR \cdot ER}{100} \quad (3)$$

Según Zucconi (1981a, 1981b, 1985) y Emino y Warman (2004) valores de IG: inferiores al 50 %, indican una alta fitotoxicidad del material; entre 50 % y 80 %, indican fitotoxicidad moderada; más del 80 %, el material no presenta fitotoxicidad y más del 100 %, el compost puede ser considerado como fitonutriente o fitoestimulante.

Siembra directa

Se basa en la germinación de semillas depositadas sobre un sustrato de compost sólo o mezclado con otros componentes, en comparación con un sustrato control. La experiencia se lleva a cabo en condiciones controladas de luz y temperatura durando entre 7 y 14 días. Al cabo de este tiempo se corta y pesa la parte aérea de la planta, calculándose la producción respecto al control.

Cultivo de plantas

Son experiencia de mayor duración (14-77 días) en los que se determina el peso fresco y/o seco de las plantas cultivadas en macetas conteniendo mezclas de compost con suelo, turba o sustratos comerciales. Los ensayos son más lentos y requieren una cámara de crecimiento o invernadero con condiciones controladas de humedad, temperatura y luz.

1.6. TÉCNICAS INSTRUMENTALES AVANZADAS PARA EL ESTUDIO DEL COMPOSTAJE

1.6.1. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

La espectroscopia de RMN puede utilizarse para estudiar aquellos núcleos atómicos que tienen un número impar de protones o de neutrones o de ambos (^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{31}P). Estos

núcleos son magnéticamente activos, es decir poseen espín, igual que los electrones, al tener carga positiva y poseer un movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como pequeños imanes. En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar, sin embargo cuando una muestra se coloca en un campo magnético se pueden producir diferentes interacciones.

✚ La interacción Zeeman: los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín α , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín β . La diferencia de energía entre los dos estados de espín α y β , depende de la fuerza del campo magnético aplicado H_0 y del núcleo de que se trate. Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá. Cuando una muestra es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiofrecuencia los núcleos en el estado de espín α son promovidos al estado de espín β y cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía (ΔE) entre los estados de espín α y β . El espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra como una gráfica de frecuencias frente a intensidad, que es el llamado espectro de RMN. La espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{13}C es menos sensible que la de ^1H debido a que sólo el 1% de los átomos de carbono posee espín y a que, además, la frecuencia de resonancia del ^{13}C , para un campo magnético dado, es la cuarta parte de la que se da en la RMN de ^1H .

✚ Interacción de desplazamiento químico. Si todos los protones (^1H) o (^{13}C) de una molécula orgánica estuvieran apantallados de igual forma, todos entrarían en resonancia con la misma combinación de frecuencia y campo magnético. Sin embargo, los protones se hallan dentro de entornos electrónicos diferentes y, por tanto, se encuentran diferentemente protegidos o apantallados. Las variaciones en las frecuencias de absorción de resonancia magnética nuclear, que tienen lugar debido al distinto apantallamiento de los núcleos, reciben el nombre de desplazamientos químicos (unidades δ ó ppm). La mayoría de las señales de protones (^1H) varían entre 0 y 12 δ , mientras que las señales del ^{13}C varían del 0 a 250 δ . Los desplazamientos químicos del carbono son de 15 a 20 veces mayores que los del hidrógeno debido a que el carbono está directamente unido a los átomos que resultan ser bien

apantallantes o desapantallantes. Por ejemplo, el protón de un aldehído absorbe a 9.4 ppm en el espectro de ^1H mientras que el carbono de carbonilo absorbe a 180 ppm en el espectro de ^{13}C .

✚ Acoplamiento espín-espín. Si un protón tiene en su entorno otros núcleos, sus campos magnéticos, aunque sean pequeños afectarán a la frecuencia de absorción de protón que se está observando y se producirá un desdoblamiento de señales en multipletes (la multiplicidad o número de picos de una señal viene dada por la regla $(N+1)$, donde N es el número de protones equivalentes que desdoblan una señal). Sin embargo las señales en el espectro de ^{13}C son líneas verticales, es decir, no hay desdoblamientos de espín-espín porque sólo el 1 % de los átomos de carbono entran en resonancia, y por tanto, existe una probabilidad muy pequeña de que un núcleo de ^{13}C esté adyacente a otro núcleo de ^{13}C .

✚ La interacción dipolar. Tiene lugar entre los espines que interaccionan a una distancia r que depende de la estructura. Este ensanchamiento depende del término $(1-3\cos^2\theta)$ donde θ es el ángulo entre el vector intranuclear y el campo magnético aplicado. Como resultante se obtienen espectros muy anchos. Para los núcleos con espín $\frac{1}{2}$ éste es el factor dominante en el ensanchamiento observado en los espectros de sólidos que puede llegar a 80 kHz para interacciones protón-protón e independiente del campo magnético aplicado.

✚ Interacciones cuadrupolares. El término cuadrupolar aparece por la interacción del espín nuclear con el gradiente de campo eléctrico no esférico de la red en la posición en la que se encuentra el núcleo.

La diferencia fundamental entre la RMN de sólidos y de líquidos es que en la de líquidos el movimiento rápido rotacional y translacional hace una media de las interacciones lo que simplifica enormemente los espectros de tal forma que en los líquidos las interacciones dipolares y cuadrupolares no se observarán. Sin embargo las interacciones espín-espín y de desplazamiento químico sí que se observarán en muestras líquidas y se utilizan en RMN ^1H para la determinación de estructuras. Los componentes esenciales de un espectrómetro de RMN son un electroimán potente, un transmisor y receptor de radio-frecuencias y un ordenador que recoge la intensidad respecto al tiempo y convierte dichos datos en intensidad respecto a frecuencia (esto es lo que se conoce con el nombre de transformada de Fourier (FT-RMN)). Si el

espectrómetro de RMN posee un imán potente, éste debe trabajar a una mayor frecuencia puesto que el campo magnético es proporcional a dicha frecuencia. Para reducir el ensanchamiento de las señales en muestras sólidas, se introdujo la técnica de rotación de ángulo mágico (MAS, magic angle spinning en inglés). La muestra se rota a 55° y $44'$ respecto del campo magnético externo aplicado y en estas condiciones el término $(1-3\cos^2\theta)$ se hace cero. Además, si se rota lo suficientemente rápido, varios kHz, dependiendo del núcleo que se estudie, las interacciones de desplazamiento químico se reducen al mínimo por lo que no contribuyen al ensanchamiento de los picos. Otras técnicas se pueden utilizar para mejorar la sensibilidad y por tanto la relación señal/ruido de los espectros como la técnica de polarización cruzada (CP, del inglés "cross polarization") que someramente consiste en una secuencia de pulsos desacoplando el protón del núcleo que se quiere estudiar.

La transferencia de magnetización desde protones a carbonos, en RMN de sólidos, se produce principalmente por acoplamiento dipolares entre estos núcleos. Cuanto más corta sea la distancia $^1\text{H}-^{13}\text{C}$, más fuertes serán los acoplamiento dipolares entre los dos núcleos y más rápida la CP, obteniéndose, por lo tanto, una mayor sensibilidad espectral. Por ello, establecer los parámetros apropiados para la adquisición de los espectros de RMN de sustancias húmicas es un paso crítico. Por ejemplo, la selección de un tiempo de contacto (tCP) apropiado para la transferencia de la magnetización entre el ^1H y el ^{13}C es esencial para obtener espectros de RMN cuantitativos y reproducibles.

La espectroscopia de RMN permite estimar los cambios durante el compostaje en el contenido de alifáticos, carbohidratos, aromáticos, fragmentos fenólicos y concentración de grupos carboxílicos (Chen e Inbar, 1993). La RMN ha sido aplicada para describir la composición de sustancias húmicas y comprender su génesis, transformación y descomposición (Schnitzer, 1991; Stevenson, 1994; Preston, 1996).

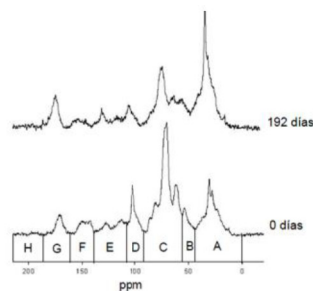


Figura 1.17. Evolución del compostaje por estudio del RMN
Moreno Casco, J. y Moral Herrero, R. (2008).

Para analizar el espectro de CPMAS ^{13}C NMR es más sencillo poder dividirlo en diferentes regiones en base al desplazamiento químico (ppm): (A) carbono alifático, 0–47 ppm; (B) grupos metoxilos, 47-60 ppm; (C) O-alkil, 60-95 ppm; (D) di-O-alkil, 95-110 ppm; (E) carbono aromático (sin oxígeno unido), 110-140 ppm; (F) carbono fenólico (carbono aromático con oxígeno unido), 140-165 ppm; (G) grupos carboxilos, 165-190 ppm; (H) grupos carbonilo, 190-215 ppm (Figura 1.17.). En la figura 1.17. se muestran 2 espectros de CP-MAS ^{13}C -NMR durante un proceso de compostaje de residuos de origen vegetal junto con estiércol de vaca correspondientes a una fase inicial (0 días) y final (192 días). Después de 192 días de compostaje se produce un incremento relativo importante de la región correspondiente a carbono alifático, una disminución de la señal en la región O-alkil, atribuible a los carbohidratos y sólo un ligerísimo incremento de carbono aromático, lo cual corrobora los resultados del compostaje de RSU de González-Vila y Martín (1985). Se está produciendo una degradación selectiva de los materiales más biodegradables, como son los azúcares y una acumulación de sustancias menos lábiles, como cutina y suberina (región alrededor de 30 ppm). Se puede observar la evolución, aparición o desaparición de especies en función de la comparación entre espectros (Baldock y col., 1997).

1.6.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS MEDIANTE TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

La absorción en la región infrarroja se debe a movimientos rotacionales y vibracionales de grupos moleculares y enlaces químicos en una molécula. Cuando la luz infrarroja que tiene la misma frecuencia que alguna de estas vibraciones incide sobre la muestra, la energía es absorbida y la amplitud de esa vibración se ve incrementada. Para obtener un espectro de infrarrojos, la muestra se irradia con luz infrarroja de longitudes de onda sucesivas desde 2.5 a 25 μm ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) y cuando se produce la absorción de energía a la frecuencia de resonancia, el detector del espectrómetro infrarrojo registra un pico de absorción para esa longitud de onda.

La espectroscopia infrarroja constituye una importante herramienta para caracterizar de forma cualitativa y no destructiva las principales grupos químicos que forman parte de la materia orgánica (González-Vila y Martín, 1985; Chefetz y col., 1998, Inbar y col., 1990, Smidt y col., 2002). Los espectros de infrarrojo de sustancias húmicas o de compost contienen bandas características de estructuras específicas de las moléculas que la componen, tanto orgánicas como inorgánicas (Grube y col., 2006; Stevenson, 1994) (Tabla 1.8)

Tabla 1.8. Bandas de absorción en el IR de las sustancias húmicas. Stevenson (1994).

Frecuencia (cm^{-1})	Asignación
3400-3300	Vibración O-H, Vibración N-H
2940-2900	Vibración C-H alifático
1725-1720	Vibración C=O de COOH y cetonas
1660-1630	Vibración C=O de grupos amida (banda de amidas primarias), quinonas y/o C=O de cetonas
1620-1600	C=C aromático, C=O de cetonas conjugadas
1590-1517	Vibración simétrica COO^- , deformación N-H + vibración C=N (banda de amida secundaria)
1460-1450	C-H Alifático
1400-1390	Deformación OH y vibración C-O de OH fenólico, deformación C-H de grupos CH_2 y CH_3 , vibración antisimétrica COO^-
1384	Banda de nitrato
1280-1200	Vibración C-O y deformación OH de COOH, vibración C-O de éteres arílicos
1170-950	Vibración C-O de polisacáridos o sustancias tipo polisacárido, Si-O de impurezas de silicatos

El análisis de los espectros FT-IR permite examinar la transformación y maduración de la materia orgánica durante el compostaje, pudiéndose establecer algunos parámetros analíticos apropiados para estimar el grado de madurez del compost (Figura 1.18.).

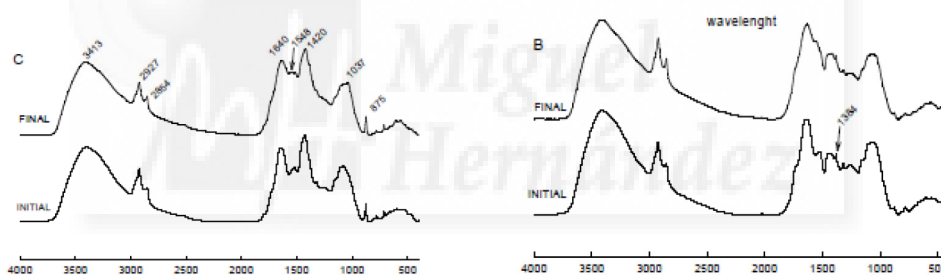


Figura 1.18. FT-IR Espectros de la mezcla inicial de compostaje y de productos maduros
 A) tallo de uva + orujo agotado + orujo agotado de uva + lodos de depuradora B) orujo agotado de uva + estiércol de vaca. Fuente: Marhuenda Egea (2011)

Esta técnica presenta ventajas, en comparación con otros métodos más sofisticados, como la sencillez en la preparación de la muestra, el relativo bajo coste o su fácil accesibilidad. Además las muestras a analizar no están sujetas a ningún tratamiento químico previo (evita que se produzcan reacciones secundarias) y que todos los componentes se miden simultáneamente. No obstante no es sencillo interpretar los espectros y observar diferencias entre ellos (figura 1.18.) y para poder extraer toda la información que contiene se han de utilizar técnicas quimiométricas de análisis multivariante de datos.

1.6.3. TERMOGRAVIMETRÍA

Las 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., 2007a).

Análisis termogravimétrico (TG) y curvas DTG

En el análisis TG se registra de manera continua la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada (oxidante o inerte), en función de la temperatura que va aumentando también de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa inicial en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica (TG). Dado que la TG es una técnica que efectúa un seguimiento de la variación de la masa de una muestra en función de la temperatura y/o el tiempo, la muestra ha de generar compuestos volátiles, formados durante el proceso, que impliquen una variación de masa. En las curvas DTG se representa la derivada de la masa respecto al tiempo frente a la temperatura, permitiendo conocer las pérdidas de masa, por unidad de tiempo, que tienen lugar a cada temperatura durante la combustión de la muestra.

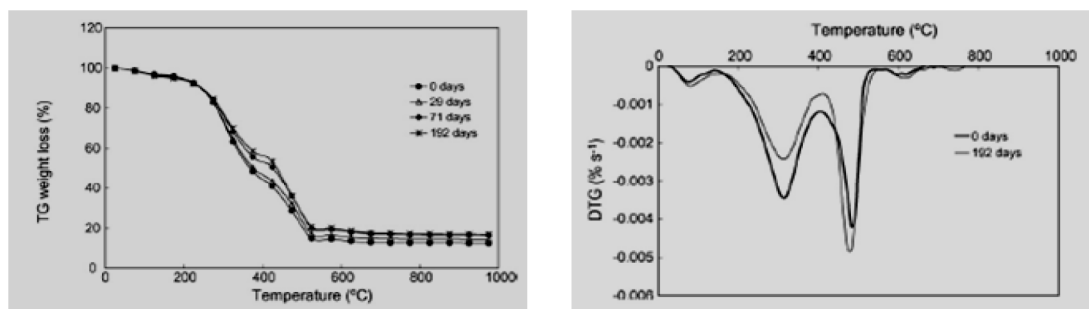


Figura 1.19. Curvas TG y DTG de muestras recogidas a diferentes tiempos de compostaje (orujo de uva agotado con estiércol de vaca). Marhuenda-Egea y col. (2007a).

En el trabajo de Marhuenda-Egea y col. (2007a) se puede observar un ejemplo de la variación de masa de diferentes muestras con diferentes tiempos de compostaje, al ser calentadas (Figura 1.19.). Se aprecia como muestras con mayor tiempo de compostaje, a una misma temperatura, han perdido menos porcentaje de peso, dado que son materiales más

estables y maduros. Se produce una disminución de las sustancias celulósicas derivadas de glucosa y un aumento de sustancias tipo ligninas.

La curva TG de la Figura 1.19. muestra cuatro etapas de pérdida de peso: entre 50-150 °C , causada por la pérdida de agua residual; entre 200-400 °C que corresponde la degradación de compuestos aromáticos; entre 200-580 °C por la combustión de la materia orgánica y entre 620-750 °C , atribuible a la degradación térmica de carbonato (Marhuenda-Egea y col., 2007a). En el perfil DTG se suele observar un pico entre 200-400 °C que suele ser atribuible a la combustión de carbohidratos. Este pico se hace menor al crecer el tiempo de compostaje dado que la acción microbiana reduce su presencia. Aparece otro pico entre 400-580 °C que aumenta con el tiempo de compostaje pudiendo ser atribuible a la combustión de material humificado que se halla formado durante el mismo. Las variaciones en los perfiles de las curvas de DTG, cuando se comparan dos muestras que difieren sólo en el tiempo de compostaje, indican que la fracción orgánica correspondiente se ha transformado (Otero y col., 2002). De esta forma un parámetro importante para evaluar el grado de madurez del compost será 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).

Análisis térmico diferencial (TDA)

Con esta técnica se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material inerte de referencia, mientras son sometidos al mismo programa de temperaturas. Un sistema sencillo para realizar análisis térmico diferencial podría ser el formado por un bloque metálico (que no sufre ninguna transformación en el intervalo de temperaturas que se vaya a estudiar) dentro de un horno. En dicho bloque existen dos pocillos en donde se colocarían la muestra a analizar (M) y un material de referencia (R) que no presente ninguna transformación en el intervalo de temperaturas que se vaya a estudiar. Sobre el pocillo de referencia se coloca un termopar que nos indicará en todo momento la temperatura programada (T_R) y sobre el de referencia y el de muestra un termopar diferencial que permita medir en todo momento la diferencia de temperaturas ($\Delta T = T_M - T_R$). Al iniciar el calentamiento si la muestra no sufre ninguna transformación, la energía suministrada se emplea para aumentar la temperatura, tanto de la muestra como de la referencia, por lo que la diferencia de temperatura es nula ($\Delta T = 0$). Si la

muestra experimental alguna transformación (por ejemplo una fusión) la energía aportada se empleará para llevar a cabo la fusión, mientras que la temperatura de la referencia seguirá aumentando según la rampa de temperaturas programada. En este caso se observa una curva endotérmica debido a que la transformación implica absorción de energía.

Generalmente los perfiles TDA para la materia orgánica muestran un pequeño pico endotérmico cercano a 98 °C, representativo de reacciones de deshidratación y dos picos exotérmicos a 250-400 y 400-580 °C respectivamente (Figura 1.20.). El primer pico exotérmico corresponde a la degradación de carbohidratos y a la deshidratación de estructuras alifáticas y suele presentar un descenso en su intensidad con el aumento del tiempo de compostaje, provocado por la reducción de la presencia de este tipo de compuestos durante el proceso. Por otro lado el segundo pico exotérmico parece corresponder a la combustión de moléculas orgánicas más estables y suele presentar un aumento de su área con el aumento del tiempo de compostaje. El comportamiento de este segundo pico puede estar provocado por un efecto de concentración, al perderse las moléculas menos estables durante el compostaje, o a un efecto de formación de moléculas nuevas y más estables, durante el mismo. El valor del área asociada a cada pico es proporcional a la energía asociada al proceso de combustión y se puede utilizar la relación entre la masa perdida, asociada al primer y segundo picos exotérmicos, para evaluar el proceso de compostaje (Marhuenda-Egea y col., 2007a).

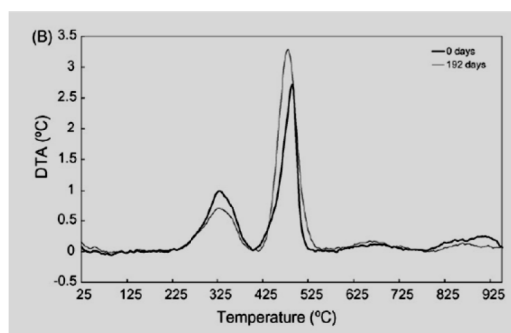


Figura 1.20. Curvas DTA de muestras recogidas a diferentes tiempos de compostaje (orujo de uva agotado con estiércol de vaca). Marhuenda-Egea y col. (2007a).

Las variaciones de las curvas de termogravimetría son similares en los procesos de compostaje y de estabilización de la materia orgánica, por lo que es un buen sistema para seguir la evolución de la materia orgánica durante este tipo de procesos. 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.



2. Objetivos

2. OBJETIVOS

La gestión, tratamiento y valorización de los residuos orgánicos generados por múltiples actividades humanas como la agricultura y ganadería intensiva o la industria agroalimentaria, entre otras muchas, es un reto social y político que debe ser acometido para conseguir vivir en una sociedad moderna con un desarrollo sostenible que no ponga en peligro el bienestar de las generaciones futuras. Concretamente los residuos orgánicos más significativos a nivel cuantitativo, como los urbanos (lodos de EDAR), ganaderos (estiércoles), agrícolas (restos de poda y cosecha) y los residuos de la industria vitivinícola y alcoholera asociada, centran el objeto del presente trabajo, con el proceso de compostaje como tratamiento propuesto para el reciclaje de este tipo de materiales. Todo proceso de gestión integrada a través de procesos biológicos entraña una elevada complejidad tecnológica e ingenieril, pero también de conocimiento de los procesos íntimos que a nivel biológico, bioquímico y químico se producen a nivel microscópico, cuyo seguimiento e interpretación incluyen muchas variables dependientes. En estos escenarios, la combinación utilizada en esta tesis, usando investigación aplicada a diferentes escalas, es muy útil a la hora de obtener resultados extrapolables a las condiciones reales de compostaje. Finalmente, el uso de nuevas técnicas instrumentales nos permite contribuir al conocimiento de los complejos cambios que sufre la materia residual durante el compostaje a nivel composicional y estructural.

Por ello, esta Tesis Doctoral por publicaciones pretende estudiar el co-compostaje de diferentes tipos de residuos orgánicos (urbanos, ganaderos, vegetales y agroindustriales), buscando la optimización del proceso desde su puesta en marcha hasta su posterior escalado, realizando un completo seguimiento de los parámetros asociados al compostaje con técnicas analíticas clásicas y técnicas instrumentales avanzadas para evaluar la evolución del proceso y la calidad de los productos finales. Para ello, se plantearon los siguientes objetivos:

1. Contribuir al conocimiento del efecto de la variación de las condiciones iniciales de la mezcla a compostar (a nivel de tipo de residuo, humedad, relación C/N y pH) sobre la dinámica térmica del proceso.

2. Conocer la influencia de la escala y tecnología utilizada en el proceso de compostaje en el comportamiento y calidad del producto final.

3. Validar nuevas técnicas instrumentales (vg. análisis termogravimétrico, espectroscopia FT-IR y la espectroscopia de resonancia magnética nuclear CP-MAS ^{13}C -NMR) como herramientas útiles en el conocimiento estructural de la materia orgánica en su evolución desde residuo a producto y comparar su eficiencia frente a técnicas analíticas tradicionales.

4. Desarrollar y proponer una metodología sencilla para la estimación del comportamiento de escenarios binarios o ternarios de co-compostaje de cara a su escalado industrial.

Como alcanzar los anteriores objetivos es un trabajo muy amplio en función de las múltiples combinaciones residuo-tecnología, hemos centrado nuestra investigación en escenarios concretos, que se sustentan en 4 experimentos que se describen a continuación.

Experimento 1: Se estudió la viabilidad del compostaje de la fase sólida del digerido anaerobio de origen ganadero con residuos vegetales mediante el desarrollo de un procedimiento sencillo para optimizar las condiciones de *start-up* del proceso de co-compostaje, así como obtener un modelo matemático que proporcione un método sencillo de predicción de la viabilidad del co-compostaje para residuos orgánicos de amplia heterogeneidad.

Experimento 2: Se optimizó el compostaje de lodos de depuradora en función del uso de diferentes agentes estructurantes procedentes de la jardinería urbana y de las relaciones C/N iniciales mediante el desarrollo de un modelo Bayesiano para maximizar la variable respuesta autocalentamiento, a través de modelos lineales jerárquicos que permitan recomendar dentro de una región de confianza la proporción óptima de lodo y poda.

Experimento 3: Se estudió la viabilidad del co-compostaje de residuos de poda con y sin estiércol vacuno mediante el seguimiento del proceso y de la calidad de los compost obtenidos

usando los parámetros clásicos asociados al compostaje, para evaluar el efecto del uso del estiércol como agente co-compostante en el desarrollo del proceso y en las propiedades del producto final obtenido.

Experimento 4: Se evaluó la viabilidad de la gestión de los residuos derivados de la industria del vino y alcoholera asociada mediante su co-compostaje con diferentes residuos ganaderos, estudiando la evolución del proceso y la calidad de los compost obtenidos para su potencial uso agrícola combinando técnicas analíticas clásicas y técnicas instrumentales avanzadas como el análisis termogravimétrico, la espectroscopia FT-IR y la espectroscopia de resonancia magnética nuclear CP-MAS ¹³C-NMR.

Los resultados obtenidos de estos experimentos se han sustanciado en 4 publicaciones:

**COMPOSTING OF THE SOLID PHASE OF DIGESTATE FROM BIOGAS PRODUCTION:
OPTIMIZATION OF THE MOISTURE, C/N RATIO, AND PH CONDITIONS.**

Compostaje de la fase sólida del digerido proveniente de la producción de biogás: optimización de las condiciones de humedad, relación C/N y pH.

Ángel Torres-Climent, Julio Martín-Mata, Frutos Marhuenda-Egea, Raul Moral, Xavier Barber, Maria Dolores Pérez-Murcia, and Concepción Paredes.

***Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 46 (2015) 197-207**

Que se corresponde con los objetivos 1 y 4.

**ENSAYOS PREVIOS DE OPTIMIZACION DE COMPOSTAJE MEDIANTE AUTOCALENTAMIENTO:
USO DE HERRAMIENTAS BAYESIANAS PARA SU MODELIZACIÓN.**

Previous optimization assays of composting by self-heating: use of Bayesian tools for modeling.

Ángel Torres-Climent, Xavier Barber, Maria Dolores Pérez Murcia, Julio Martín-Mata, Frutos Marhuenda-Egea, Aurelia Pérez Espinosa, Enrique Agulló, María Ángeles Bustamante, Raul Moral

Red Española de Compostaje (2014) *De Residuo a Recurso: Estrategias de Gestión, Tratamiento y Valorización*, 355-359

Que se corresponde con los objetivos 1 y 4.

**OPTIMIZATION OF MEDLAR PRUNING WASTE COMPOSTING PROCESS
BY CATTLE MANURE ADDITION.**

Optimización del proceso de compostaje de residuos de poda níspero mediante la adición de estiércol de ganado.

Concepción Paredes, Joaquín Moreno-Caselles, Enrique Agulló,
F.J. Andreu, Ángel Torres-Climent, M. Ángeles Bustamante.

***Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 46 (2015) 228-237**

Que se corresponde con los objetivos 1 y 2.

**CHEMICAL, THERMAL AND SPECTROSCOPIC METHODS TO ASSESS BIODEGRADATION OF
WINERY-DISTILLERY WASTES DURING COMPOSTING.**

Métodos químicos, térmicos y espectroscópicos para estimar la biodegradación de residuos vitivinícolas durante el compostaje.

A. Torres-Climent, P. Gomis, J. Martín-Mata, M.A. Bustamante, F.C. Marhuenda-Egea,
M.D. Pérez-Murcia, A., Pérez-Espinosa, C. Paredes, R. Moral.

***Plos One*, 2015 (accepted in press)**

Que se corresponde con los objetivos 1 y 3.



3. Publicaciones



Publicación 3.1

COMPOSTING OF THE SOLID PHASE OF DIGESTATE FROM BIOGAS PRODUCTION:

OPTIMIZATION OF THE MOISTURE, C/N RATIO, AND PH CONDITIONS.

COMPOSTAJE DE LA FASE SOLIDA DEL DIGERIDO PROVENIENTE DE LA PRODUCCIÓN DE BIOGÁS:

OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE HUMEDAD, RELACIÓN C/N Y PH.

Ángel Torres-Climent, Julio Martín-Mata, Frutos Marhuenda-Egea, Raul Moral, Xavier Barber,

María Dolores Pérez-Murcia, and Concepción Paredes.

***Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 46 (2015) 197-207**

Composting of the Solid Phase of Digestate from Biogas Production: Optimization of the Moisture, C/N Ratio, and pH Conditions

ANGEL TORRES-CLIMENT,¹ JULIO MARTIN-MATA,¹
FRUTOS MARHUENDA-EGEA,² RAUL MORAL,¹ XAVIER
BARBER,³ MARIA DOLORES PEREZ-MURCIA,¹
AND CONCEPCIÓN PAREDES¹

¹Department of Agrochemistry and Environment, Miguel Hernandez University, Orihuela, Alicante, Spain

²Department of Agrochemistry and Biochemistry, Alicante University, Alicante, Spain

³Research Institute “Operation Research Center,” Miguel Hernandez University, Elche, Alicante, Spain

The management of biodegradable wastes is increasing, including the use of waste as a source of energy. Anaerobic digestion involves organic-matter decomposition under anoxic conditions by a microbial consortium, obtaining a source of renewable energy (biogas), mainly constituted of a mixture of carbon dioxide (CO₂, 25–45 percent), methane (CH₄, 55–75 percent), and the digested substrate (digestate). The direct application of digestate into agricultural soils presents several problems. These include agronomic (low concentration of nutrients, high salinity, etc.), economic (cost of transport and handling), and environmental issues (gaseous emissions, nutrient leaching, and pathogen spread). However, it is possible to obtain quality compost from the solid fraction of digestate, and the compost obtained can have good properties for use as container growing medium or for crop production. In this work, an optimized procedure has been developed for composting the solid phase of a digestate obtained from a continuous, anaerobic codigestion of cattle slurry with 84 percent of cattle manure, 7.4 percent of a mixture of maize/silage, and 8.6 percent of peach-juice pulp (fresh-mass basis). The experiment was designed to optimize pH, carbon (C) / nitrogen (N) ratio, and moisture values in order to maximize self-heating activity, using Dewar self-heating tests. A factorial optimization of moisture and C/N ratio was carried out. In the best moisture-C/N ratio treatment, pH optimization was also developed. To predict the optimum conditions of the studied residue related to the increase of temperature per dry matter, a multiple correlation analysis based on moisture, C/N ratio, and pH was developed, which explained 80 percent of the variance in this experiment.

Keywords Anaerobic digestate, animal manures, compost, Dewar test

Address correspondence to Raul Moral, Department of Agrochemistry and Environment, Miguel Hernandez University, EPS-Orihuela, Ctra Beniel Km 3.2, 03312 Orihuela, Alicante, Spain. E-mail: raul.moral@umh.es

Introduction

In the Mediterranean countries, secondary wastes mainly include sewage sludge from urban and agroindustrial activities and digestates from biogas production (Moral et al. 2009). The direct application of these materials into agricultural soils presents several problems. These include agronomic (low concentration of nutrients and high salinity in the digestate, land incorporation, and mineralization rate in sewage sludge), economic (cost of transport and handling), and environmental issues (gaseous emissions, nutrient leaching, pathogen spread, and potential heavy-metal pollution, especially with sewage sludge). Land spreading of anaerobic digestate and manures could be a hygienic hazard depending on the time that indigenous soil microorganisms need to suppress allochthonous pathogens. In addition, secondary wastes can present an associated added value; as an example, the compost derived from digestate of biogas production of manures could be used in organic farming in the EU [Commission Regulation (EC) No. 436/2001 of 2 March 2001 that corrects the Annex II of the Council Regulation (EEC) No. 2092/91 on organic production of agricultural products and indications referring there to agricultural products and foodstuffs; (EC 2001)].

Solid separation from digestate and later composting of the solid fraction can contribute efficiently to nutrient recovery in a sustainable manner. However, direct composting of the solid fraction of digestate can be difficult due to the nature of the digestate, such as low C/N ratio, high pH, and scarcity of available carbon (C) (Bustamante et al. 2013). Therefore, the solid fraction of anaerobic digestates require final conditioning to enhance their fertilizer value and applicability as soil conditioners (Abdullahi et al. 2008). The use of cocomposting and additive strategies could be feasible options to enhance the compost (Bustamante et al. 2012, 2013). Smidt, Tintner, and Böhm (2011) reported that the transformation of biogenic waste by anaerobic digestion and subsequent composting achieved better quality humification indices when digestate is properly mixed in the start of composting. Meissl and Smidt (2007) reported that the cocomposting of digestate from anaerobic digestion of kitchen waste can produce high-quality compost. Also, Restrepo et al. (2010) developed several composting procedures based on the solid phase of the digestate from pig slurries, obtaining lower thermal profiles and organic-matter losses compared to composting procedures using nondigested slurries. According to Bustamante et al. (2012, 2013), who studied the cocomposting of the solid fraction of pig slurry digestates with different bulking agents, such as wheat straw, vine shoot pruning, exhausted grape marc, and pruning pepper plants, the composts obtained showed enhanced stability and physical properties for their use as growth media compared to compost obtained only using the solid fraction. However, sometimes it is possible to obtain quality compost for use as a substrate or substrate component without amendment. As an example, the solid fraction of the digestate obtained from anaerobic digestion of cattle manure and maize/oat silage has shown a good capacity for self-composting (Bustamante et al. 2013). So, the optimization of composting conditions of the solid phase of anaerobic digestate must be done for each scenario, taking into account specific requirements to maximize the microbial activity. Self-heating tests are a handy and suitable method to measure the temperature increase due to the heat released from the biological and chemical activity of an organic waste sample (Gomez, Lima, and Ferrer 2006) and are widely used in Europe and North America (Brinton 2001, ADAS 2003). Koenig and Bari (2000) indirectly determined the respirometric activity of a compost sample from results obtained in a self-heating test using a bioenergy approach to estimate the heat generated during the process. One of the main advantages of respirometric assays is the short period of experiment (90–250 h). Several standardized methodologies

have been reported and used to establish the biological activity of organic matrices (Brinton et al. 1995; Gomez, Lima, and Ferrer 2006) including the respiration activity after 4 days (AT4) index in future European directives. In this work, an autothermal experiment has been developed to optimize pH, C/N ratio, and moisture values for composting the solid phase of a digestate obtained from the anaerobic codigestion of cattle slurry and cattle manure with a mixture of maize/silage and peach-juice pulp.

Material and Methods

In this work, the solid phase of a digestate (SFD) obtained from the continuous, anaerobic codigestion of cattle slurry with 84 percent cattle manure, 7.4 percent maize-silage, and 8.6 percent of peach-juice pulp (fresh-mass basis) was used. This SFD was produced in an industrial digester (3000 m³) located in the installations of the San Ramón Group in Requena (Valencia; 40° 0' 23.68" N, 0° 1' 38.87" W, elevation 600 m above sea level). Some physical and chemical properties of the solid phase of this industrial digestate are summarized in Table 1. These values for total organic matter, C, and N are similar to those reported by Bustamante et al. (2012) and Meissl and Smidt (2007).

The experiment was designed to optimize pH, C/N ratio, and moisture values to maximize self-heating activity using Dewar tests in order to establish the startup conditions needed to transfer this procedure to an industrial scale. Factorial optimization of moisture (50 and 70 percent w/w on dry-weight basis) and C/N ratio (28, 31, 33, and 36) was made. In the best moisture-C/N ratio treatment obtained, pH optimization was also developed (5.7, 7.0, 7.7, and 8.6).

The experiment was developed in three subsequent steps:

In the first stage, the influence of moisture and the C/N ratio in the initial mixture was studied. A series of Dewar tests combining both variables using two moisture conditions (50 and 70 percent) according to Gray, Sherman, and Biddlestone (1971) and Gomez, Lima, and Ferrer (2006) and four C/N ratios of 28, 31, 33, and 36. For this purpose almond shell powder addition as a C-rich additive (C/N ratio of 84.4) was established.

In the second stage, the optimal values of moisture and C/N ratio in terms of increment of temperature on a dry-matter basis were used in Dewar tests using different initial pH conditions in the mixture (5.7, 7.0, 7.7, and 8.6).

Table 1
Physicochemical and chemical properties of the solid phase of the digestate used

Parameter	Value
Humidity (%)	70
pH	9.05
Electrical conductivity (dS/m)	3.34
Carbon (%)	47.20
Nitrogen (%)	1.70
C/N	27.72
Total organic matter (%)	88.07
Water-soluble carbon (%)	1.66
Water-soluble nitrogen (%)	0.12

Once the optimal moisture, C/N ratio, and initial pH conditions were determined, the third stage of the research was to develop a mathematical model that could describe the system based on moisture, C/N ratio, and pH and to establish a prediction tool to optimize the composting of digestates.

For each experimental batch, internal and ambient temperatures were measured and graphically recorded every 15 min by a PASCO temperature sensor system for a period of 96 h. Every 24 h of the experiment, the flasks were aerated for 2 min by opening the Dewar jars. For moisture optimization, triplicate 5-L Dewar jars were filled with the same amount (300 dry-weight basis) of SFD using two-thirds of total volume of Dewar flask and adjusted to each moisture value with deionized water (Barrena et al. 2011). For C/N optimization, triplicate Dewar jars were filled with the same amount (dry-weight basis) of SFD, adjusted to each C/N ratio by adding almond shell powder, using two-thirds of total volume. For the pH optimization assays, the initial pH of the mixtures was adjusted by adding hydrochloric acid (HCl), and the pH value obtained was checked in water extract 1:10 (w/v) after 10 min. At the beginning and the end (96 h) of each batch experiment, a sampling was done and total C and N, water-soluble C and N, pH, and electrical conductivity were measured. Organic matter was determined by loss on ignition at 430 °C for 24 h. The total C and total N were determined by dry combustion at 950 °C using a TruSpec CN elemental analyzer (Leco, St. Joseph, MI), after destruction of carbonates by the addition of a few drops of HCl solution 1:10 (v/v). The water-soluble C and N contents were measured in a water extract 1:20 (w/v) using a total organic C (TOC)–total N (TN) analyzer Shimadzu (Shimadzu Corporation, Tokyo, Japan) for liquid samples. The pH and electrical conductivity measures were done in a water extract 1:10 (w/v) using a pH meter GLP Crison 22 and Crison conductimeter 2201 MicroCM (Crison Instruments, Barcelona, Spain), respectively. To establish the optimum conditions of the studied residue related to the increase of temperature per dry matter, a multiple correlation analysis was made based on moisture (H), C/N ratio, and pH.

Results and Discussion

Moisture and C/N Optimization

The results are expressed as net increase of temperature per unit of mass (Figure 1A and B) to avoid interferences (Rodríguez-Cochón 2011). For 50 percent moisture, a greater increase of temperature compared to 70 percent was found, confirming better conditions for aerobic development of biota, in agreement with Gomez, Lima, and Ferrer (2006). For the 50 percent moisture scenario, a C/N ratio of 31 showed the most rapid temperature increase, the mixture with C/N ratio 28 being the most rapid of the 70 percent moisture treatments. The evolution of the temperature of all mixtures with 70 percent moisture showed a common pattern between treatments without any significant variation during the experiment. This could be associated with a stationary biological activity and probably a weak increase of biota activity associated with the slow drying of the mixture during the experiment (McKinley, Vestal, and Eralp 1985). However, for 50 percent moisture assays, a decrease of net produced temperature with time was observed. This could be associated with the reduction of microbial metabolism related to water or labile compound availability.

The average net temperature per unit of mass on fresh and dry basis is shown in Table 2. In this experiment, greater average net temperature in 50 percent moisture was found compared to 70 percent moisture scenarios, when the results are considered on a

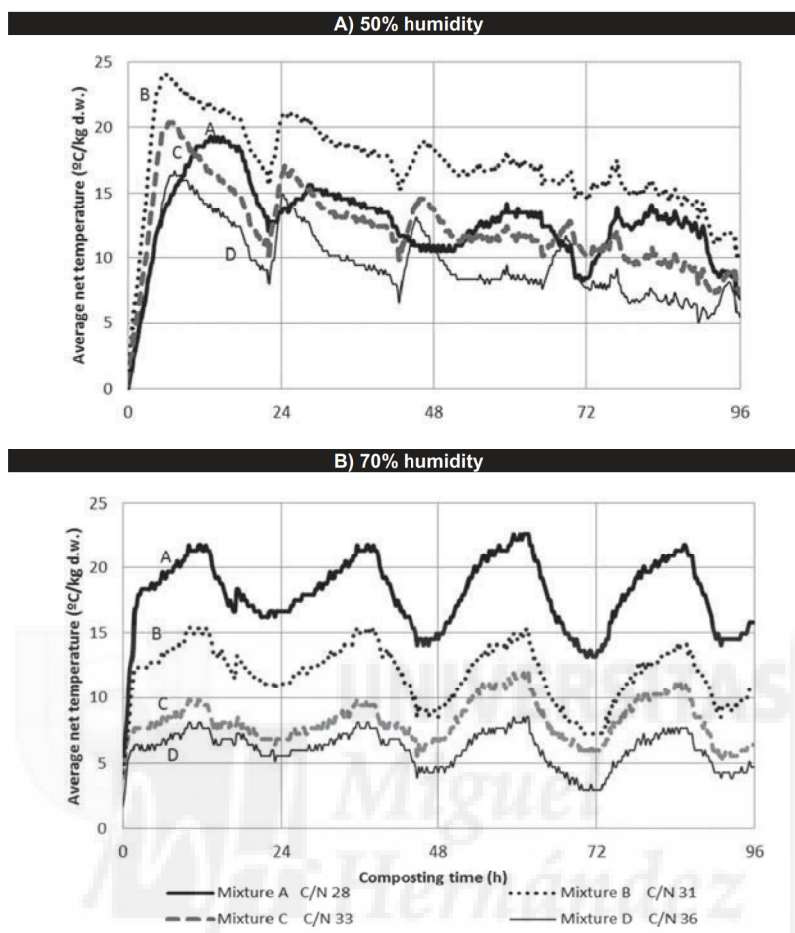


Figure 1. Average net temperature ($\Delta C/kg$ d.m.b) depending on initial C/N for humidity of (A) 50 percent and (B) 70 percent.

fresh-weight basis. However, if the net increase of temperature is analyzed on a dry-weight basis, the greatest value for 50 percent moisture scenarios (associated with a C/N ratio 31) was similar to that obtained with a C/N ratio of 28 and 70 percent moisture. The use of optimal moisture (50 percent) produced increments of net temperature from 177 to 200 percent (fresh-weight basis) compared to superoptimal (70 percent) moisture conditions, for all C/N ratios except for 28. For 70 percent moisture assays, a linear relationship was found, $\Delta T/m$ ($^{\circ}C/kg$) = $-0.3941 \times (C/N) + 15.85$ (correlation coefficient 0.97 and Student *t* (8.2) with significance < 1 percent). However, for the 50 percent moisture scenario, a maximum was found for the C/N ratio 31. So, moisture is a key parameter to control in order to develop quicker and more efficient composting procedures in industrial conditions in which composting time and especially the thermophilic period must be reduced to maximize the processing capacity of plants. Moreover, excess moisture is able to reduce the availability of oxygen to the microorganisms, causing anaerobic conditions (Weppen, Gudladt, and Willert 1998) and less self-heating. The analysis of the results of this stage leads us to conclude that the optimal self-heating procedures were obtained with

Table 2
Average increase of temperature depending on humidity and initial C/N

Initial C/N	Δ Temp fresh-weight basis (°C/kg)	Δ Temp dry-weight basis (°C/kg)
Initial humidity 50%		
28	6.4b	12.7b
31	8.6c	17.1c
33	6.2b	12.4b
36	4.8a	9.5a
<i>F-ANOVA</i>	48***	57***
Initial humidity 70%		
28	4.7c	15.6c
31	3.1b	10.4b
33	2.1ab	7.0ab
36	1.6a	5.2a
<i>F-ANOVA</i>	29**	89***
<i>Humidity × C/N ratio</i>	134***	203***

Note. Mean values in columns followed by the same letter do not differ significantly ($P < 0.05$).

***, ** Significant at $P < 0.001$, 0.01, respectively.

moisture of 50 percent and with a ratio of nutrients C/N between 28 and 31. Overmoist samples, tightly packed in a sealed container, may reach an anaerobic state that is unrepresentative of the sample source and therefore would not be suitable for respirometry analysis (Gomez, Lima, and Ferrer 2006). Thompson (2001) reported that the appropriate moisture content should be between 70 and 85 percent of water-holding capacity, which, for most samples, corresponds to 40–50 percent moisture (moist-weight basis). In our experiment, the optimization of moisture would be improved by including results from additional moisture contents, rather than the optimal (50 percent) or superoptimal (70 percent) moisture levels established based on literature (Gomez, Lima, and Ferrer 2006, 2011).

The evolution of pH, electrical conductivity, and water-soluble C and N was monitored during the autothermal assays (Table 3). Initial pH and electrical conductivity (EC) in stage 1 were affected by the C/N ratio modification procedure (done by addition of almond shell powder). A reduction of 0.5 pH units between C/N 28 and C/N 36 treatments in both moisture scenarios (50 and 70 percent) and a reduction of 0.7 to 0.9 dS/m for EC were observed, respectively. At the end of the experiment, pH was maintained or increased in almost all the assays. Taking into account the duration of the assays, the main effect could be associated with ammonia generation. However, the pH variation during the experiment was very low; the low or negative increments were associated with the lower C/N ratios and the positive and greater increments were observed for the greater C/N ratio. This wide variability could be associated with nutrient availability for microbiota and also with the buffer capacity of organic matter (OM) in these conditions. In this sense, EC variation varied between C/N ratio and moisture scenarios, reflecting ion variations linked to gaseous emissions but also reflecting losses of mass.

The water-soluble fractions of C and N can reflect better than total contents the dynamics in the Dewar assays and also provide a better prediction about the biodegradability pattern. Low microbial activity may be a consequence of lack of nutrients (Gomez, Lima, and Ferrer 2006). Typically, the concentration of amino acids, peptides, fatty acids,

Table 3
Evolution of key parameters during the self-composting assays depending on humidity and initial C/N ratio

Initial C/N	pH start	pH end	Δ pH	EC start (dS/m)	EC end (dS/m)	Δ EC (dS/m)
Initial humidity 50%						
28	8.80d	8.83b	+0.03a	3.42c	3.46c	+0.04b
31	8.66c	8.64a	-0.02a	3.08b	2.94b	-0.14a
33	8.41b	8.67a	+0.26b	3.07b	2.93ab	-0.14a
36	8.30a	8.63a	+0.33b	2.77a	2.86a	+0.09b
<i>F-ANOVA</i>	14**	9.1*	33***	22***	11**	8.3*
Initial humidity 70%						
28	9.05c	8.78ab	-0.27a	3.34d	3.25c	-0.09a
31	8.91b	8.93b	0.02b	3.05c	3.86d	0.81c
33	8.77ab	8.81b	0.04b	2.68b	2.65a	-0.03a
36	8.56a	8.52a	-0.04b	2.46a	2.83b	0.37b
<i>F-ANOVA</i>	33***	17**	18**	78***	44**	78***
<i>Humidity \times C/N ratio</i>	5.4*	3.4ns	4.5*	6.8*	13**	44***
Initial C/N	Chydro start (g C/100g)	Chydro end (g C/100g)	Δ Chydro (%)	Nhydro start (g N/100g)	Nhydro end (g N/100g)	Δ Nhydro (%)
Initial humidity 50%						
28	1.46a	1.60bc	+9.5c	0.14c	0.12c	-10.2c
31	1.69ab	1.46a	-13.7ab	0.12b	0.10b	-18.9b
33	1.86b	1.57ab	-15.5b	0.12b	0.09ab	-24.6a
36	2.25c	1.67c	-25.7a	0.08a	0.08a	-8.0c
<i>F-ANOVA</i>	18**	4.1*	37***	21**	8.8*	91***
Initial humidity 70%						
28	1.66b	1.41a	-14.9a	0.12b	0.11b	-10.9b
31	1.53a	1.45a	-5.4b	0.11ab	0.11b	-5.8c
33	1.51a	1.37a	-9.0ab	0.10a	0.09ab	-4.3c
36	1.70b	1.87b	+10.0c	0.10a	0.07a	-24.4a
<i>F-ANOVA</i>	18**	13**	36**	4.3*	6.1*	22**
<i>Humidity \times C/N ratio</i>	19**	7.8*	55***	8.1*	17**	39***

Notes. EC, electrical conductivity; Chydro, water-extractable C; Nhydro, water-extractable N. Mean values in columns followed by the same letter do not differ significantly ($P < 0.05$).

***, **, * Significant at $P < 0.001$, 0.01, and 0.05 respectively; ns, not significant.

and low-molecular-weight polysaccharides decreases during the process, while a relative increase in the high-molecular-weight compounds in the aqueous phase is observed (Said-Pullicino, Erriquens, and Gigliotti 2007). The correction of C/N ratio using almond shell increased the water-soluble C and decreased the water-soluble N. In general, decreases of water-soluble C and N were found at the end of the experimental period, more for the 50 percent moisture scenario than the 70 percent moisture level, according to the findings of Tejada, García-Martínez, and Parrado (2009). For the greatest C/N ratio, the lowest decrease in the water-soluble fraction was observed for 50 percent moisture, probably associated with N immobilization. However, for 70 percent moisture conditions, the

opposite was true, possibly due to ammonia production in facultative anoxic conditions (Moral et al. 2012). Hansen, Henriksen, and Sommer (2006) reported that nitrification and denitrification may occur in the same composting heap as a consequence of changes in aeration.

pH Optimization

To find the optimum pH, the following conditions were established: 50 percent moisture and C/N ratio of 28, using different initial pH values (5.7, 7.0, 7.7, 8.6). The greatest self-heating behavior was obtained for the mixtures with the pH value of 7.7 (Figure 2). However, it is remarkable that the mixtures without pH correction (pH 8.6) obtained the second best temperature profile. However, the alkalinity tended to increase throughout the composting processes and therefore starting pH from 8.6 could induce undesirable pH in the final compost. Moral et al. (2009) reported high pH as one of main risks for manure-derived compost. In our study, the change of just 0.7 units of pH resulted in significant decrease of net temperature, from 7.7 to 7.0. The value of pH 5.7 was the worst and implies the inhibition bacterial decomposition processes or the enhancement of microbiota linked to lactic acid transformations with lower exothermic behavior (Moreno-Casco and Moral 2008).

Mathematical Model

In this experiment, the composting behavior of the solid phase of a digestate under different initial conditions (C/N ratio, moisture, and pH) has been studied to establish the most suitable conditions for scaling the process. We use multiple correlation analysis and statistical analysis to relate the average net temperature per unit of mass to the independent variables (C/N), moisture, and initial pH. The obtained relationship is given by the equation

$$\left(\frac{\Delta T}{m}\right) = 17.85 - \left[0.293 \times \left(\frac{C}{N}\right)\right] - (0.201 \times H) + (0.956 \times pH)$$

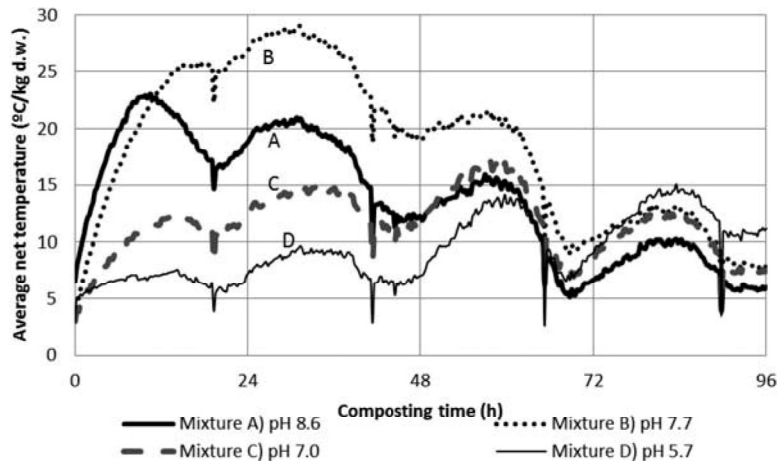


Figure 2. Experimental temperature profile depending on initial pH using optimal humidity and C/N ratio (50 percent humidity and C/N ratio 28) conditions.

where $\Delta T/m$ is the net average temperature per unit mass ($^{\circ}\text{C}/\text{kg}$), C/N is the initial carbon/nitrogen value, H is the percentage of moisture (w/w dry basis), and pH is the initial pH.

The conditions of application of the model are C/N ratio of 28 to 36, moisture of 50 percent to 70 percent, pH of 5.7 to 9.1, and 0–96 h. The model have a correlation coefficient of $R^2 = 0.80$ and a multiple correlation coefficient of 0.91, with an F value of 12.30. Therefore, the proposed model provides information about the optimal initial conditions for composting in this scenario, providing an easy, low-cost, and simple scaling procedure for industrial composting. Barrena et al. (2011) proposed a respiration activity measurement to categorize raw organic-material biodegradability into three main groups: (i) highly biodegradable wastes (source-selected organic fraction of municipal solid waste, nondigested municipal wastewater sludge and animal by-products); (ii) moderately biodegradable wastes including mixed municipal solid waste, digested municipal wastewater sludge, and several types of manure; (iii) wastes of low biodegradability (organic wastes such as leaves, wood, and some particular wastes from the food industry). Our research supports the proposal of Barrena et al. (2011) about the moderately biodegradability of digestates.

Conclusions

The optimization of composting of industrial waste fluxes is a time-consuming activity especially related to the wide heterogeneity of waste and startup conditions. The development of a simple optimization procedure using Dewar autothermal assays to obtain a mathematical relationship of the three main initial variables (moisture, C/N ratio, and initial pH) is described and validated in this study for a specific waste flux. For the tested waste, consisting of a solid phase of digestate (SFD) from a continuous, anaerobic codigestion of cattle slurry with 84 percent cattle manure, 7.4 percent maize silage, and 8.6 percent of peach-juice pulp, the optimal conditions (moisture 50 percent, C/N ratio 28–31 and pH 7.7) were obtained experimentally and used to develop an associated mathematical model, which explains 80 percent of the variability of the temperature:

$$\left(\frac{\Delta T}{m}\right) = 17.85 - \left[0.293 \times \left(\frac{C}{N} \text{ratio}\right)\right] - (0.201 \times \text{Moisture}) + (0.956 \times pH)$$

However, despite the proposed procedure and model that provides an easy, low-cost, and simple scaling method for industrial composting, the conclusions of this research should be validated on an industrial scale to check reproducibility and compliance with standards of stabilization, sterilization, and quality of the proposed mixtures.

References

- Abdullahi, Y. A., J. C. Akunna, N. A. White, P. D. Hallet, and R. Wheatley. 2008. Investigating the effects of anaerobic and aerobic post-treatment on quality and stability of organic fraction of municipal solid waste as soil amendment. *Bioresource Technology* 99: 8631–36. doi:10.1016/j.biortech.2008.04.027
- ADAS. 2003. *Assessment of options and requirements for stability and maturity testing of compost*. Banbury, UK: ADAS Consulting. <http://www.wrap.org.uk> (accessed 1 July 2005).

- Barrena, R., T. Gea, S. Ponsá, L. Ruggieri, A. Artola, X. Font, and A. Sánchez. 2011. Categorizing raw organic material biodegradability via respiration activity measurement: A review. *Compost Science and Utilization* 19: 105–13. doi:10.1080/1065657X.2011.10736985
- Brinton, W. F. 2001. An international look at compost standards: Methods used for evaluating compost quality in Europe are summarized in a new report. *Biocycle* 42: 74–76.
- Brinton, W. F., E. Evans, M. L. Droffner, and R. B. Brinton. 1995. A standardized test for evaluation of compost self-heating. *Biocycle* 36: 68–69.
- Bustamante, M. A., J. A. Albuquerque, A. Restrepo, C. De La Fuente, C. Paredes, R. Moral, and M. P. Bernal. 2012. Co-composting of the solid fraction of anaerobic digestates, to obtain added-value materials for use in agriculture. *Biomass and Bioenergy* 43: 26–35. doi:10.1016/j.biombioe.2012.04.010
- Bustamante, M. A., A. P. Restrepo, J. A. Albuquerque, M. D. Pérez-Murcia, C. Paredes, R. Moral, and M. P. Bernal. 2013. Recycling of anaerobic digestates by composting: Effect of the bulking agent used. *Journal of Cleaner Production* 47: 61–69. doi:10.1016/j.jclepro.2012.07.018
- EC. 2001. *Commission Regulation of the European Communities (EC) No. 436/2001: Organic production of agricultural products and indications referring there to on agricultural products and foodstuffs.*
- Gomez, R. B., F. V. Lima, and A. S. Ferrer. 2006. The use of respiration indices in the composting process: A review. *Waste Management Research* 24: 37–47. doi:10.1177/0734242X06062385
- Gray, K. R., K. Sherman, and A. J. Biddlestone. 1971. Review of composting, part II: The practical process. *Process Biochemistry* 6: 22–28.
- Hansen, M. N., K. Henriksen, and S. G. Sommer. 2006. Observations of production and emission of greenhouse gases and ammonia during storage of solids separated from pig slurry: Effects of covering. *Atmospheric Environment* 40: 4172–81. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.02.013
- Koenig, A., and Q. H. Bari. 2000. Application of self-heating test for indirect estimation of respirometric activity of compost: Theory and practice. *Compost Science and Utilization* 8: 99–107. doi:10.1080/1065657X.2000.10701755
- McKinley, V. L., J. R. Vestal, and A. E. Erulp. 1985. Microbial activity in composting (part II). *Biocycle* 26 (10): 47–50.
- Meissl, K., and E. Smidt. 2007. High quality composts by means of cocomposting of residues from anaerobic digestion. *Compost Science and Utilization* 15: 78–83. doi:10.1080/1065657X.2007.10702316
- Moral, R., M. A. Bustamante, D. R. Chadwick, V. Camp, and T. H. Misselbrook. 2012. N and C transformations in stored cattle farmyard manure, including direct estimates of N₂ emission. *Resources, Conservation and Recycling* 63: 35–42. doi:10.1016/j.resconrec.2012.04.001
- Moral, R., C. Paredes, M. A. Bustamante, F. Marhuenda-Egea, and M. P. Bernal. 2009. Utilisation of manure composts by high-value crops: Safety and environmental challenges. *Bioresource Technology* 100: 5454–60. doi:10.1016/j.biortech.2008.12.007
- Moreno-Casco, J., and R. Moral. 2008. *Compostaje*. Madrid, Spain: Mundi-Prensa Libros.
- Restrepo, A., R. Moral, M. A. Bustamante, C. Paredes, A. Pérez Espinosa, M. D. Pérez Murcia, J. Moreno, J. A. Albuquerque, and M. P. Bernal. 2010. Digestate from biometanization of piggeries: A quality source of organic matter for agriculture. *Tierras* 174: 70–73.
- Rodríguez-Cochón, E. 2011. Composting of biosolids from agrofood industries. MA thesis, Miguel Hernandez University, Elche, Spain.
- Said-Pullicino, D., F. Erriquens, and G. Gigliotti. 2007. Changes in the chemical characteristics of water-extractable organic matter during composting and their influence on compost stability and maturity. *Bioresource Technology* 98: 1822–31. doi:10.1016/j.biortech.2006.06.018
- Smidt, E., J. Tintner, and K. Böhm. 2011. Transformation of biogenic waste materials through anaerobic digestion and subsequent composting of the residues: A case study. *Dynamic Soil, Dynamic Plant* 5(2): 63–69.
- Tejada, M., A. M. García-Martínez, and J. Parrado. 2009. Relationships between biological and chemical parameters on the composting of a municipal solid waste. *Bioresource Technology* 100: 4062–65. doi:10.1016/j.biortech.2009.03.034

- Thompson, W. H., ed. 2001. *Test methods for the examination of composting and compost*. Houston, TX: Edaphos International.
- Weppen, P., U. Gudladt, and A. Willert. 1998. Determination of the degree of decomposition of compost using Dewar devices: A calorimetric interpretation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 52: 81–91. doi:10.1023/A:1010162207008





Publicación 3.2

**ENSAYOS PREVIOS DE OPTIMIZACION DE COMPOSTAJE MEDIANTE AUTOCALENTAMIENTO:
USO DE HERRAMIENTAS BAYESIANAS PARA SU MODELIZACIÓN.**

PREVIOUS OPTIMIZATION ASSAYS OF COMPOSTING BY SELF-HEATING: USE OF BAYESIAN TOOLS FOR
MODELING.

Ángel Torres-Climent, Xavier Barber, Maria Dolores Pérez Murcia, Julio Martín-Mata, Frutos
Marhuenda-Egea, Aurelia Pérez Espinosa, Enrique Agulló, María Ángeles Bustamante, Raul Moral
**Red Española de Compostaje (2014) *De Residuo a Recurso: Estrategias de Gestión,
Tratamiento y Valorización*, 355-359**

ENSAYOS PREVIOS DE OPTIMIZACIÓN DE COMPOSTAJE MEDIANTE AUTOCALENTAMIENTO: USO DE HERRAMIENTAS BAYESIANAS PARA SU MODELIZACIÓN

Angel Torres-Climent¹, Xavier Barber², Maria Dolores Pérez Murcia¹,
Julio Martín-Mata¹, Frutos Marhuenda-Egea³, Aurelia Pérez Espinosa¹, Enrique Agulló¹,
María Ángeles Bustamante¹, Raul Moral^{1*}

¹Grupo de Investigación Aplicada en Agroquímica y Medio Ambiente. Universidad Miguel Hernández (UMH).
Ctra. Beniel Km 3,2, 03312 Orihuela (Alicante), España.

²CIO-UMH, Elche (Alicante), España

³Departamento Agroquímica y Bioquímica, Universidad de Alicante, 03080 Alicante, España

*E-mail: raul.moral@umh.es

Resumen: En este experimento se ha realizado un ensayo de optimización de compostaje de lodos de depuradora en función del uso de diferentes agentes estructurantes y relaciones C/N iniciales, haciendo uso de estadística bayesiana para obtener recomendaciones para la elaboración de pre-mezclas de cara a compostajes industriales. En función de los resultados obtenidos, la corrección de mezclas iniciales con materiales con elevada relación C/N no genera una mejor respuesta en la exotermia del proceso. El aumento de la ratio C/N inicial (mayor proporción de agentes estructurantes) reduce la eficiencia biotransformadora del proceso, reflejada en un descenso de la emisión de calor del proceso siendo este aspecto muy significativo para el lodo procedente de la EDAR de Orihuela.

Palabras clave: autocalentamiento, lodo de depuradora, poda urbana, optimización, estadística bayesiana.

1. INTRODUCCIÓN

La creciente generación de flujos residuales secundarios derivados de tratamientos de aguas residuales a nivel urbano o agroindustrial plantea la necesidad de optimizar sus procesos de estabilización entre los que destaca el compostaje. Sin embargo, debido a la naturaleza compleja de estos materiales y especialmente asociados a su falta de porosidad, es necesario establecer estrategias de co-compostaje que prioricen la eficiencia en la transferencia de fluidos y especialmente el aire. El uso de agentes estructurantes procedentes de la jardinería urbana puede constituirse en una opción significativa a escala local o regional, ej. restos de jardinería, podas extensivas, gestión viaria etc. Diferentes autores desarrollan modelos más o menos complejos basados en estos ensayos de autocalentamiento para la optimización del proceso. Climent y col. (2014) en un ensayo de optimización de compostaje de la fracción sólida de digeridos ganaderos desarrolló un modelo para optimizar pH, relación C/N y humedad en las mezclas iniciales que explicaba en 80 % de la variabilidad del experimento. Sin embargo, Zhang y col. (2012) demuestran en su modelo a escala real que la tasa de degradación de la fracción lignocelulósica asociada a los restos de jardinería urbana es altamente variable y depende de su origen. Tremier y col. (2005) y Sole-Mauri y col. (2007) establecen modelos complejos correlacionados con los diferentes pools de material orgánica en función de su mayor o menos biodegradabilidad que permiten hacer una adecuada predicción de la evolución de temperatura, así como contenido de C y N. En este sentido parece claro que el desarrollo de ensayos sencillos de autocalentamiento en planta comercial de compostaje puede permitir abordar una aproximación viable para adecuar sistema de compostajes comerciales a la problemática en la variación estacional o estratégica de los insumos residuales a estabilizar, aunque su potencial de extrapolación es limitado. En este sentido el objetivo

de este trabajo es desarrollar un modelo que permiten establecer de forma probabilística, recomendaciones de co-compostaje en función de la naturaleza del agente co-compostante y del lodo para obtener la proporción óptima para maximizar el autocalentamiento usando un entorno concreto de actuación.

2. MATERIAL Y MÉTODOS

En este experimento se han desarrollado ensayos de autocalentamiento en estrategias binarias de mezcla lodos de depuradora procedentes de cinco estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas (estabilización aeróbica vs anaeróbica) y tres agentes estructurantes procedentes de jardinería urbana (césped, poda palmáceas y podas arbustivas), utilizando diferentes proporciones de mezcla con o sin adición (1 %) de un corrector de la relación C/N inicial (cáscara almendra ratio C/N 102) con el fin de optimizar el proceso. Se han desarrollado por triplicado 30 experimentos en vasos Dewar de 5L, de 168 horas, controlando la temperatura interna y ambiental cada 15 min mediante un sensor de temperatura PASCO® system. Cada 12 horas se airea el recipiente Dewar durante 2 minutos.

Tabla 1. Características claves de los materiales utilizados.

Propiedad	Lodo 1	Lodo 2	Lodo 3	Lodo 4	Lodo 5	Césped	Poda palmera	Poda arbustivas
	Elche- Algoros	Elche- Carrizales	Elche- Arenales	Orihuela	Torrevieja			
Tratamiento fangos	E -EAN- CEN	AP-E-F	AP-E-CEN	EA-E-F	AP-E-CEN	--	--	--
C total, %	39,3	35,3	36,3	35,9	40,1	39,4	47,6	47,9
N total, %	5,62	5,62	5,72	5,61	6,73	3,16	1,21	1,86
pH	7,25	6,66	6,72	6,58	6,08	7,50	6,05	6,28
CE, mS/cm	3,77	4,57	2,19	3,73	4,92	11,4	6,46	4,03

C: carbono; N: nitrógeno; CE; conductividad eléctrica; E: espesado; EA: estabilización aerobia; EAN: estabilización anaerobia; CEN: centrifugación; AP: aireación prolongada; F: filtrado.

Al inicio y al final de cada experimento se muestra y analiza carbono y nitrógeno total e hidrosoluble, así como pH y conductividad eléctrica de acuerdo a Torres-Climent y col. (2014).

Teniendo en cuenta todas las variables se ha desarrollado un modelo Bayesiano, modelizando la variable respuesta vía modelos lineales generalizados jerárquicos que permiten establecer de forma probabilística, recomendaciones de co-compostaje en función de la naturaleza del agente co-compostante y del lodo para obtener la proporción óptima para maximizar el autocalentamiento, definiendo unas regiones de confianza en las que se defina la mejor estrategia.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este experimento se han analizado tanto los aspectos termodinámicos de la optimización como los cinéticos que atañen a la tasa de incremento de la temperatura. Todos los datos usados en la modelización se expresan como incremento de temperatura del reactor Dewar respecto a la temperatura ambiente por kg de C orgánico inicial expresado sobre materia seca, para poder comparar los resultados de los diferentes experimentos de autocalentamiento.

En la Figura 1a se muestra como el comportamiento de los lodos es diferente en función de su origen. Para el lodo de Orihuela, se observa un comportamiento casi lineal positivo entre el porcentaje de lodo en la mezcla y el incremento de la temperatura. En los demás escenarios (Otro) no tenemos suficientes experimentos para observar diferencias, aunque el

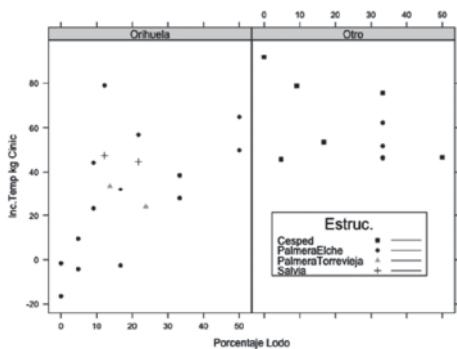


Figura 1a. Influencia del tipo y cantidad de lodo usado en el autocalentamiento

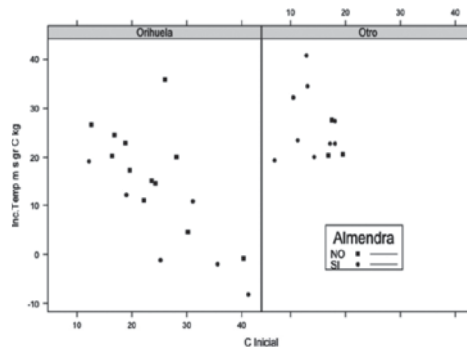


Figura 1b. Influencia del uso de corrector de C/N en el autocalentamiento

aumento del porcentaje de lodo parece inducir una tendencia al descenso en la exotermia. Este último resultado es el más esperable puesto que el aumento del lodo suele llevar asociado una pérdida de propiedades físicas que reduce la eficiencia de la biotransformación del material. También hemos de considerar que el uso de diferentes estructurantes genera diferentes dinámicas, observándose que los restos de palmera ejercen una función muy interesante al permitir una mayor tasa de participación en la mezcla del lodo, pudiendo aumentar la eficiencia en la gestión de los fangos mediante compostaje.

En la Figura 1b, observamos que la corrección/uso de corrector de C/N no ejerce una influencia en la exotermia del proceso sino más bien al contrario, parece reducirla al menos para los lodos de Orihuela. En otras localizaciones/lodos debido al escaso número de muestras se dan casos contrarios, pero no podemos saber si se debe a la experimentalidad o a la propia condición del lodo.

En función del comportamiento de autocalentamiento, hemos podido clasificar los lodos en 3 grupos; el lodo de Orihuela tiene una clara relación inversa entre el incremento de la temperatura y la relación C/N inicial (Figura 2 y Tabla 1); el lodo de Torre Vieja que manifiesta una dependencia menor de la relación inicial, probablemente debido a que el rango de los experimentos ha sido muy corto.

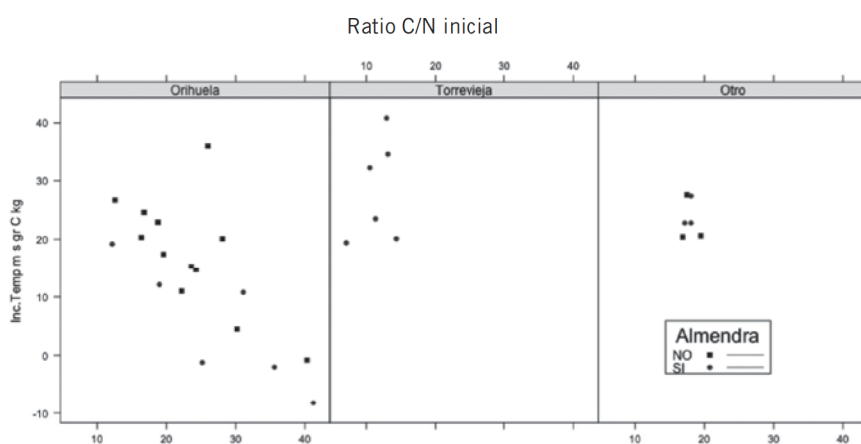


Figura 2. Correlación entre ratio C/N inicial y exotermia.

Tabla 1. Correlaciones entre parámetros asociados al autocalentamiento.

	Mat. seca lodo	Mat. seca estructurante	Ratio C/N inicial	Ratio C/N final	Incr T ^a /C inicial	Incr T ^a /mat. seca
Mat. seca lodo	1,00	0,258	-0,429	-0,481	0,226	0,232
Mat. seca estructurante	0,258	1,000	0,299	-0,417	-0,259	-0,237
Ratio C/N inicial	-0,429	0,299	1,000	0,483	-0,773	-0,752
Ratio C/N final	-0,481	-0,417	0,483	1,000	-0,506	-0,520
Incr. T ^a /C inicial	0,226	-0,259	-0,773	-0,506	1,000	0,997
Incr. T ^a /materia seca	0,232	-0,237	-0,752	-0,520	0,997	1,000

Considerando las gráficas de dispersión obtenidas, se establece una modelización mediante estadística Bayesiana, con modelos jerárquicos, y utilizando *priors* poco informativas para los hiperparámetros. Con el fin de mejorar la respuesta del modelo, se ha creado una variable a partir del porcentaje de lodo en terciles, es decir en tres categorías (<13 %, 13 %-33 %, >33 %). Este tipo de variable nos permite ajustar el modelo en escenarios correlacionados indirectamente con propiedades físicas diferentes en función de la participación del lodo como material residual secundario. Tremier y col. (2005) estableció que la respuesta respirométrica era altamente sensible a parámetros bioquímicos correlacionados con diferentes pools de C orgánico. Esa influencia se manifiesta de forma indirecta en los diferentes comportamientos observados para los lodos en este estudio, asociados probablemente a la diferente biodegradabilidad en sistemas de estabilización de fangos por oxidación completa frente a la digestión anaeróbica. En conclusión de esta aproximación, obtenemos un modelo para predecir el incremento térmico dado por:

En este modelo se obtiene una respuesta general que luego contiene toda una serie de factores ponderativos en función del uso de corrector de la relación C/N o el uso de lodos de diferentes orígenes que manifiestan un comportamiento diferente al modelo general. Al ser un modelo jerárquico, en cada escenario, si se verifica la condición entre paréntesis, se aplica el factor corrector. Una vez consolidados estos escenarios, se puede observar que existen tres grupos de lodo en función de su comportamiento térmico, aunque todos ellos dependen linealmente de la relación C/N inicial.

Tabla 2. Modelo del incremento térmico por kg C expresado sobre materia seca.

Tipo lodo	Constante	Corrección constante, si uso corrector C/N	Ratio C/N
Lodo Orihuela	34,52	-6,09	-0,75 * ratio C/N inicial
Lodo Torrevieja	50,16	-6,09	-0,75 * ratio C/N inicial
Lodo Otro	39,98	-6,09	-0,75 * ratio C/N inicial

4. CONCLUSIONES

A pesar de la realización de múltiples experimentos de autocalentamiento haciendo uso de variables de optimización muy definidas, no se han obtenido resultados vigorosos de modelización que puedan ser extrapolados a otros lodos-escenarios de optimización. Se pone de manifiesto que en estos ensayos de autocalentamiento, la configuración de las mezclas y del propio experimento condiciona los resultados por encima de variables tradicionalmente consideradas clave en procesos de optimización. En este sentido la corrección de mezclas iniciales con materiales con elevada relación C/N no genera una mejor respuesta en la exoterminia del proceso. El aumento de la ratio C/N inicial (mayor proporción de agentes estructurantes) reduce la eficiencia biotransformadora del proceso, reflejada en un descenso de la emisión de calor del proceso siendo este aspecto muy significativo para el lodo procedente de la

EDAR de Orihuela. Parece claro que el estudio debe ampliarse y considerar específicamente las condiciones de aerobividad del estudio junto a las interfaces lodo-material estructurante, siendo necesario verificar las conclusiones en ensayos de compostaje a escala compostera para poder extrapolar condiciones a escala industrial.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Sole-Mauri F., Illa J., Magry A., Prenafeta-Boldu F.X., Flotats X., 2007. An integrated biochemical and physical model for the composting process. *Bioresource Technol.* 98, 3278-3293.
- Torres-Climent A., Martín-Mata J., Marhuenda-Egea F., Moral R., Barber X., Paredes C., 2014. Composting of the solid phase of digestate from biogas production: optimisation of the moisture, CN ratio and pH conditions. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, en prensa.
- Tremier A., de Guardia A., Massiani C., Paul E., Martel J.L., 2005. A respirometric method for characterising the organic composition and biodegradation kinetics and the temperature influence on the biodegradation kinetics, for a mixture of sludge and bulking agent to be co-composted. *Bioresource Technol.* 96, 169-180.
- Zhang Y., Lashermes G., Houot S., Doublet J., Steyer J.P., Zhu Y.G., Barriuso E., Garnier P., 2012. Modelling of organic matter dynamics during the composting process. *Waste Manage.* 32, 19-30.

Agradecimientos: Los autores quieren agradecer a AQUAGEST LEVANTE, S.A., AGUAS DEL ARCO MEDITERRÁNEO, S.A. y AIGÜES I SANEJAMENT D'ELX, S.A. por el apoyo económico para la realización del proyecto "Estudio para el desarrollo de compost de valor añadido usando metodologías de co-compostaje entre lodos de depuradora y restos de jardinería urbana".





Publicación 3.3

**OPTIMIZATION OF MEDLAR PRUNING WASTE COMPOSTING PROCESS
BY CATTLE MANURE ADDITION.**

OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE COMPOSTAJE DE RESIDUOS DE PODA NÍSPERO MEDIANTE LA ADICIÓN
DE ESTIÉRCOL DE GANADO.

Concepción Paredes, Joaquín Moreno-Caselles, Enrique Agulló,

F.J. Andreu, Ángel Torres-Climent, M. Ángeles Bustamante.

***Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 46 (2015) 228-237**

Optimization of Medlar Pruning Waste Composting Process by Cattle Manure Addition

CONCEPCIÓN PAREDES,¹ JOAQUÍN MORENO-CASELLES,¹
ENRIQUE AGULLÓ,¹ J. ANDREU-RODRIGUEZ,² ANGEL
TORRES-CLIMENT,¹ AND M. ANGELES BUSTAMANTE¹

¹Department of Agrochemistry and Environment, Miguel Hernandez University, Orihuela, Spain

²Department of Engineering, Miguel Hernandez University, Orihuela, Spain

In this study, medlar pruning waste (MPW) was composted with and without cattle manure (CM). Two piles were prepared: one contained only MPW (pile 1) and one contained MPW augmented with CM (pile 2). Both piles were composted in an enclosed composting vessel with passive aeration and aeration by turning. During the composting process, temperature, pH, electrical conductivity (EC), organic matter (OM), OM losses, total organic carbon (C_{org}), total nitrogen (N_T), C_{org}/N_T ratio, and germination index (GI) were measured. Pile 2 produced a faster increase of the temperature and had a longer thermophilic phase than pile 1. However, the rate of OM degradation was faster in pile 1 than in the pile containing CM (pile 2). The addition of CM also resulted in an increased pH and salt content. In both piles, C/N ratio decreased throughout the process, presumably as a result of the faster organic carbon degradation compared to N mineralization. However, only pile 2 had a final C/N ratio <20, the limit accepted for compost by the Spanish legislation on fertilizer. Also, both composts had GI > 50 percent, indicating an absence of phytotoxicity.

Keywords C/N ratio, compost, organic matter lost, physicochemical parameters, phytotoxicity

Introduction

Medlar [*Eriobotrya japonica* (Thunb.) Lindl.] (loquat) is a member of the Rosaceae family, subfamily *Maloideae*. It is a subtropical evergreen tree that flowers in autumn and develops winter fruits, and it originated in south-central China. It was introduced in Europe from Asia in the eighteenth century as an ornamental tree. In the nineteenth century, the consumption of fruits began in the Mediterranean regions, where the species adapted and shared acreage with citrus. In 2010, Spain produced 43,000 tons of medlar (13 percent of world production), being the first European producer and the second world producer, after China. Around 60 percent of Spanish medlar production is located in Alicante Province (Martínez-Calvo et al. 2011). This location has resulted in environmental problems related to the inappropriate management of medlar pruning waste.

Address correspondence to Concepción Paredes, Department of Agrochemistry and Environment, Miguel Hernandez University, EPS-Orihuela, Ctra Beniel Km 3.2, 03312 Orihuela, Alicante, Spain. E-mail: c.paredes@umh.es

Agricultural recycling by composting is a recognized alternative to organic waste stockpiling and incineration. The process of composting produces a stable end product (compost) that is useful as an organic soil amendment because of its capacity to increase soil tilth, water retention of sandy soils, and drainage of clayey soils.

Composting, which biologically decomposes and stabilizes organic substances under thermophilic conditions, as a result of biologically produced heat (Barrington et al. 2003; Iyengar and Bhawe 2006) and with a curing final phase, is a proven method for recycling green materials rich in organic matter, such as agricultural wastes, including medlar pruning waste. These characteristics favor recycling green materials such as medlar prunings among farmers, the main users of the end product (Khalil, Domeizel, and Prudent 2008). However, the physical and chemical properties of this waste may not make it always suitable for composting. For example, the low nitrogen (N) content of many agricultural green wastes may result in long treatment durations or low degradation efficiency. Composting of two or more types of organic materials may overcome the disadvantages of composting a single material. The carbon to nitrogen (C/N) ratio is an important factor impacting the composting process and properties of the end product (Zhu 2007). A C/N ratio between 25 and 30 is usually considered optimum for composting. Animal manures offer an important N source and also may have an inoculant effect during agricultural waste composting. Paredes et al. (2000) composted cotton waste with poultry manure and olive mill waste water. Barrington et al. (2002) studied the effect of carbon (C) source on compost N and C losses, composting pine shavings, soybean, chopped grass hay, wheat straw, and chopped oat straw with pig slurry. In other studies, chestnut burr and leaf litter were composted with solid poultry manure (Guerra-Rodríguez, Diaz-Raviña, and Vázquez 2001), sawdust was composted with pig manure (Huang et al. 2004), wheat straw was composted with dairy manure (Wang et al. 2004), wood shavings were composted with poultry manure (Ahn, Richard, and Choi 2007), wheat straw and pine cones were composted with goat manure (Kulcu and Yaldiz 2007), rice straw was composted with swine manure (Zhu 2007), pruning wastes, leaves, and grass clippings were composted with spent horse litter (Benito et al. 2009) and vine shoot prunings with a solid fraction of a digestate from anaerobic digestion of cattle slurry were composted (Bustamante et al. 2012).

The objective of this work was to study the effect of cattle manure composted with medlar pruning waste.

Materials and Methods

Source Materials and Composting Process

Two different piles were prepared one with medlar pruning waste (MPW) and other one with mixture of MPW and cattle manure (CM). The analyses of the starting materials are shown in Table 1. The mixtures were prepared in the following proportions, on a fresh-weight basis:

P1: 100 % MPW

P2: 60 % MPW + 40 % CM

Table 1
Analysis of the starting materials, medlar pruning waste (MPW) and cattle manure (CM) (dry-weight basis)

Parameter	MPW	CM
pH	5.4	9.2
EC (dS/m)	2.13	7.56
OM (%)	90.4	73.9
C _{org} (%)	49.9	32.8
N _T (%)	1.15	2.76
C _{org} /N _T	43.4	11.9

Notes. EC, electrical conductivity; OM, organic matter; C_{org}, total organic carbon; and N_T, total nitrogen.

The mixtures (about 140 kg each) were composted in an enclosed, passively aerated composting vessel. The insulated vessel was 0.85 m in height and 0.70 × 0.70 m at the base with holes in the base of the vessel to create an aeration plenum. The vessel selected for the study embodied the fundamental features of passive convective airflow. Natural convection is the driving force for oxygen supply in passively aerated systems and is characterized by the vertical movement of air due to buoyancy (Yu, Clark, and Leonard 2009). Both piles were turned three times during the composting process in order to improve both the homogeneity of the material and the biodegradation process. P1 was turned on days 13, 23, and 33, whereas P2 was turned on days 12, 22, and 32. The bio-oxidative phase of composting was considered finished when the temperature of the pile was stable and close to that of the surrounding atmosphere. This stage was reached after 41 days of composting in both piles and then the composts were matured in the vessel over a period of 1 month. The moisture of the piles was controlled weekly by adding the necessary amount of water to obtain a moisture content not less than 40 percent. The water was added by a sprinkler system to keep the moisture evenly throughout the pile. The leachates were not collected and added again to the piles. The piles were sampled four times during the bio-oxidative phase and at the end of the maturation period. The samples were taken by mixing seven subsamples from seven sites of the pile, from the whole profile (from the top to the bottom of the pile). The total volume of sample was about 80 L, which was homogenized, and a final sample of 5 L was taken. Each sample was air dried and ground to 0.5 mm for analysis.

Analytical and Statistical Methods

The raw materials and the compost samples were analyzed for EC and pH in a 1:10 (w/v) water-soluble extract. The dry matter of the samples was determined after 12 h at 105 °C. The OM was assessed by determining the loss on ignition at 430 °C for 24 h (Navarro et al. 1993). N_t and C_{org} were determined by automatic microanalysis (Navarro et al. 1991). The phytotoxicity was determined from the GI according to Zucconi et al. (1981). Losses of OM were calculated from the initial (X₁) and final (X₂) ash contents according to the equations of Paredes et al. (2000):

$$\text{OM loss (\%)} = 100 - 100 [X_1 (100 - X_2)] / [(X_2 (100 - X_1))]$$

Data referring to the OM losses produced throughout the composting process were fitted to a kinetic function by Marquardt-Levenberg algorithm to minimize the sum of the squared differences between the observed and predicted values of the dependent variable, using the Sigmaplot 10.0 computer program (Systat Software Inc., San Jose, California, USA). A first-order kinetic model was used for OM degradation during composting (Bernal et al. 1996). This model was chosen as the best fit because it gave a randomized distribution of the residuals together with the lowest residual mean square (RMS) value and a highly significant F value (data not shown). The equation used was

$$\text{OM loss (\%)} = A (1 - e^{-kt})$$

where A is the maximum degradation of OM (%), k is the rate constant (d^{-1}), and t the composting time (d). The RMS and F values were calculated to compare the fittings of different functions and the statistical significance of curve fitting. Significant differences among the values of each parameter studied for each pile during composting were calculated by the least significant difference (LSD) test at $P < 0.05$.

Results and Discussion

The CM addition in P2 produced a faster increase of temperature in this pile in comparison to P1 (Figures 1a and b). So, the thermophilic temperatures (>40 °C) were reached on days 2 and 13 in P2 and P1, respectively. Also, P2 displayed greater temperature values and for a longer period of time than P1. The thermophilic phase lasted 17 and 33 days in P1 and P2, respectively. The lower temperatures and shorter thermophilic phase of P1 could be due to the low value of pH ($\text{pH} < 6$) of medlar pruning waste (Table 1), which could inhibit the activity of the thermophilic microorganisms, as was observed by Sundberg, Smårs, and Jönsson (2004). During the thermophilic phase, three decreases of temperature produced, turning the piles in these periods. After each whirl, the temperature increased, possibly due to the availability of labile organic matter, as a consequence of the lack of homogeneity of the material at the external parts of the mixtures. From day 35, the temperature began to decrease in both piles, reaching a temperature near that of the surrounding atmosphere and beginning the maturation phase. Only in P2 did the temperature exceed 55 °C for more than 2 weeks (16 days), which presumably ensured the maximum pathogen reduction, following European guidelines on compost sanitation (European Commission 2014).

The pile made only with the medlar pruning waste (P1) had greater organic-matter initial content than the other pile, possibly due to the lignocellulosic nature of this material (Table 2). The OM decreased throughout the composting process in both piles, from initial values of 90.4 percent for P1 and 78.6 percent for P2 to values of 72.9 percent for P1 and 57.8 percent for P2, showing the OM mineralization process. In both composts, the final OM concentrations were greater than the limits established for compost by the Spanish legislation [OM > 35 percent (BOE 2013)]. As Figure 2a and b show, the OM losses in both piles were significant during the bio-oxidative phase of composting, corresponding to the maximum microbial activity. During the early stage of the process, the lowest OM mineralization rate was observed in the pile elaborated using cattle manure (P2). In addition, in both piles, the lowest OM mineralization rate was observed during the maturation phase, indicating product stability in the bio-oxidative phase. Benito et al. (2009) and Bustamante et al. (2012) also reported lower OM mineralization during the maturation stage of the composting of manure with pruning waste and vine shoot prunings, respectively. At the

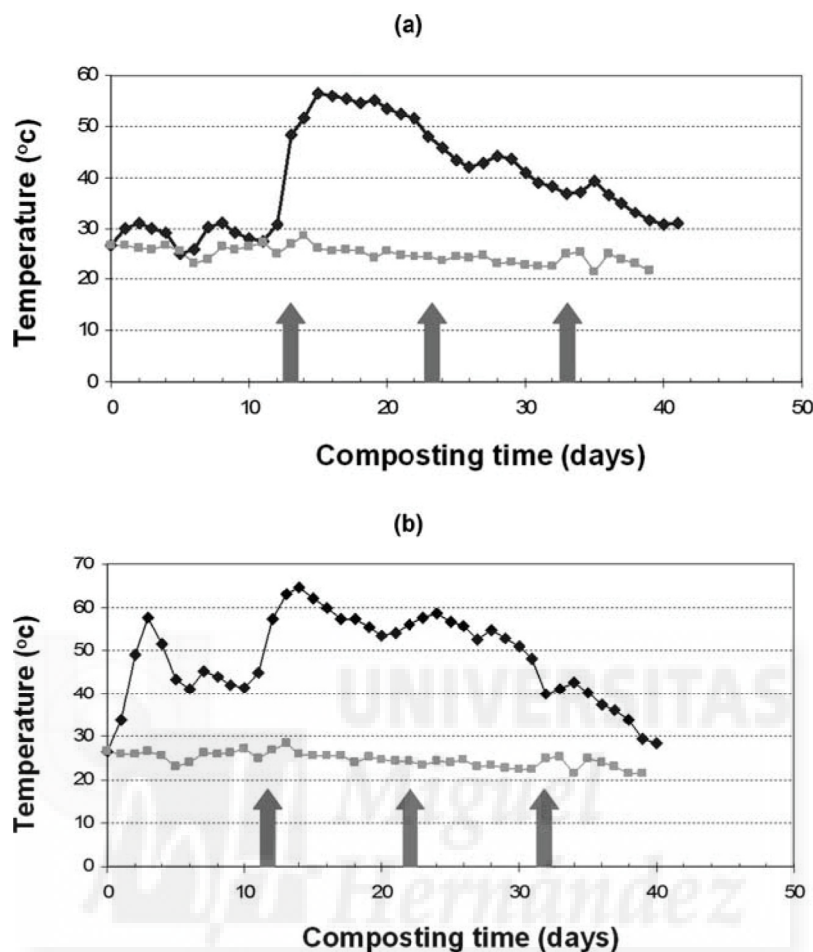


Figure 1. Temperature profiles of piles 1 [medlar pruning waste] (a) and 2 [medlar pruning waste + cattle manure] (b) throughout the composting process (◆: pile temperature; ■: ambient air temperature). (The arrows indicate the days of the turnings.)

end of the process, both piles showed similar OM losses (on a mass basis), 64 percent and 59 percent for P1 and P2, respectively.

The OM degradation profile during composting, according to the OM losses, followed a first-order kinetic equation in both piles. Curve fitting of the experimental data gave the following parameter values (standard deviation in brackets):

$$\text{Pile 1: } A = 68.4 (5.9) \quad k = 0.0689 (0.0198) \quad A \times k = 4.71$$

$$r^2 = 0.9394 \quad F = 63.01^{**} \quad \text{SEE} = 6.83$$

$$\text{Pile 2: } A = 68.1 (5.1) \quad k = 0.0368 (0.0065) \quad A \times k = 2.51$$

$$r^2 = 0.9814 \quad F = 212.49^{***} \quad \text{SEE} = 3.47$$

where SEE is the standard error of estimate.

Table 2
Evolution of some physicochemical and chemical parameters during composting
(dry-mass basis)

Days	pH	EC (dS/m)	OM (%)	C _{org} (%)	N _T (%)	C _{org} /N _T
<i>Pile 1: 100% medlar pruning waste</i>						
0	5.4	2.13	90.4	49.9	1.15	43.5
13	7.1	1.98	83.0	45.4	1.38	32.9
23	7.2	1.90	83.5	46.2	1.07	43.1
41	7.2	1.98	77.3	43.0	1.37	31.3
Mature	7.2	1.99	72.9	42.4	1.58	26.8
LSD	0.1	0.12	2.0	0.4	0.16	2.4
<i>Pile 2: 60% medlar pruning waste + 40% cattle manure</i>						
0	8.3	3.85	78.6	44.9	1.51	29.7
12	8.2	3.86	72.7	41.0	2.00	20.5
22	8.3	3.94	70.4	39.0	2.12	18.4
41	8.3	3.87	60.3	36.6	2.31	15.8
Mature	8.2	3.83	57.8	36.5	2.13	17.1
LSD	0.1	0.06	1.8	0.5	0.12	2.2

Notes. EC, electrical conductivity; OM, organic matter; C_{org}, total organic carbon; and N_T, total nitrogen.

The OM mineralization kinetics of both piles fitted the first-order kinetic model, all equations being significant at $P < 0.001$ or $P < 0.01$. The results of P2 fitted this equation better than the results obtained for P1, as it is shown by the lower values of F and r^2 and the greater SEE value observed in P1. The A and k values obtained were close to the ranges found by different authors in other composting experiments using pruning wastes: A, 47.0–73.8 percent, and k, 0.0137–0.0440 days⁻¹ (Benito et al. 2009; Bustamante et al. 2012). The pile made using only medlar pruning waste (P1) showed the greatest OM degradation rate, because it displayed the greatest values of k and the product of $A \times k$. However, both piles reached similar values of the OM maximum degradation (A) at the end of the process. The lowest OM degradation rate observed in pile with cattle manure could be due to the high content of straw bedding of this manure. Other studies on pruning waste alone composting or with spent horse litter (Benito et al. 2003, 2009; respectively) also observed that the rate of OM decomposition was lower when horse manure with cereal straw, as bedding material, was included in the composting process. Paredes et al. (2000) also observed that the use of maize straw as bulking agent in a pile with sewage sludge + olive mill wastewater instead of cotton waste substantially reduced the OM degradation rate.

In both piles, the C_{org} contents significantly decreased during the bio-oxidative phase, when the microbial activity was more intense (Table 2). At the end of the process, the C_{org} concentrations were 42.4 and 36.5 percent for P1 and P2, respectively. The C_{org} contents of pile made only with the medlar pruning waste (P1) were greater than that of P2 during composting, because medlar pruning waste contained a high amount of organic C (Table 1). Both mixtures showed an increase in the concentration of N_T, especially during the bio-oxidative stage. This can be attributed to a concentration effect due to the weight reduction of the pile, as other authors have observed (Paredes et al. 2000). The N_T final content of P2 was greater than that of P1. This C_{org} and N_T evolution produced a fall in

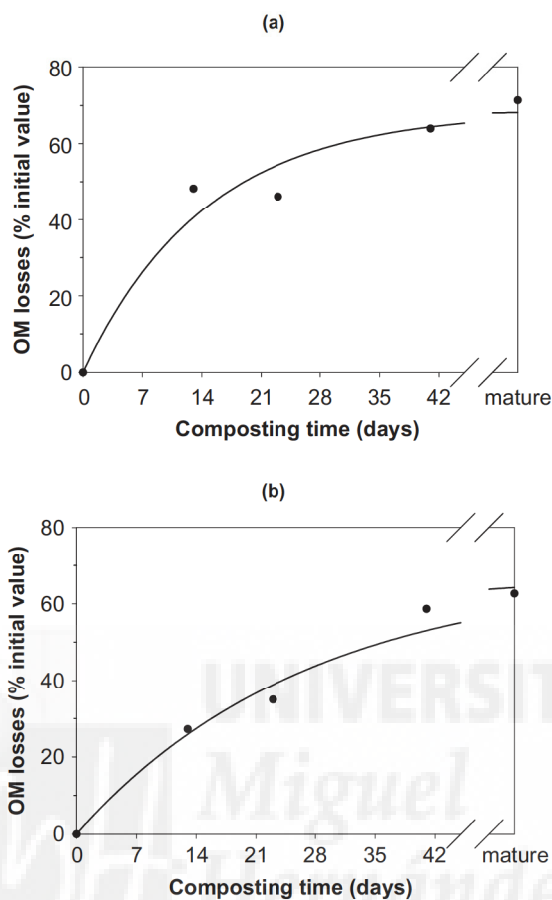


Figure 2. Organic matter (OM) losses during composting of piles 1 [medlar pruning waste] (a) and 2 [medlar pruning waste + cattle manure] (b) (lines represent curve fits).

the $C_{\text{org}}/N_{\text{T}}$ ratio, especially at the beginning of the composting process. This decrease has been observed also by Paredes et al. (2000), Wang et al. (2004), Huang et al. (2004), Benito et al. (2009), and Bustamante et al. (2012) in different experiments of composting using agricultural wastes and manure. Only P2 reached a final value of $C_{\text{org}}/N_{\text{T}}$ ratio < 20 , the limit established for mature compost by the Spanish legislation (BOE 2013). For pruning waste with a high quantity of woody compounds, the high initial $C_{\text{org}}/N_{\text{T}}$ ratio does not allow use of this value for compost maturity determination.

The CM addition in P2 increased the initial value of pH in comparison to the initial value of this parameter in P1 (Table 2), due to the alkaline character of manure (Table 1). The decomposition of OM brought about an increase in pH in P1, as a consequence of the degradation of acid-type compounds such as those with carboxylic and phenolic groups and the mineralization of organic compounds, such as proteins, amino acids, and peptides to inorganic compounds, such as NH_3 (Paredes et al. 2000). However, the pH values were maintained constant during the composting process in P2. At the end of the composting process, both composts showed final pH values within the range 6.0–8.5, suggested as suitable for the agricultural use of compost (Hogg et al. 2002). Also, the CM addition in

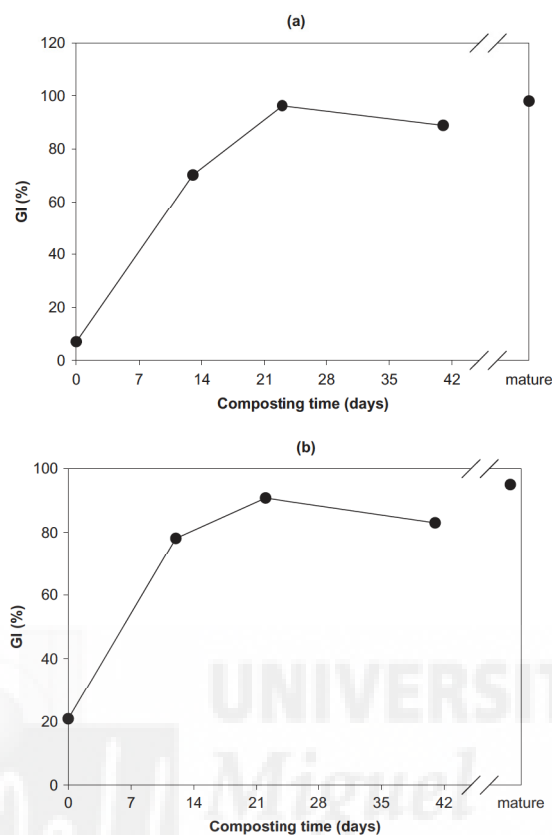


Figure 3. Evolution of germination index (GI) during composting of piles 1 [medlar pruning waste] (LSD GI = 8.2) (a) and 2 [medlar pruning waste + cattle manure] (LSD GI = 7.1) (b). LSD_{0.05}, least significant difference at $P < 0.05$.

P2 increased the initial value of EC. During composting, the EC values decreased in pile 1 and this parameter remained constant in pile 2. Normally in composting, the EC increases due to the production of inorganic compounds and the increasing relative concentration of ions due to the mass loss of the pile. However, in this work, the evolution of EC observed could have been a result of the salt leaching by watering, as has been reported elsewhere, for example, by Huang et al. (2004).

The GI increased in both mixtures during composting (Figures 3a and b), from initially very low values (7 percent and 21 percent for P1 and P2, respectively) to values of more than 50 percent, which indicates a significant reduction of the phytotoxicity and an acceptable level of germination in the composts obtained (Zucconi et al. 1981). Therefore, these composts could be used safely in agriculture without phytotoxic effects.

Conclusions

In our case study, the addition of cattle manure increased salt content of the finished compost, as well as the total nitrogen (N) content and organic-matter stability, as indicated by the C_{org}/N_T ratio < 20 . Also, this study indicates that the medlar greenwaste composting

is similar to that of other green woody perennial prunings. Therefore, this process may constitute a viable method to recycle and reuse valuable organic matter to enhance agricultural productivity. Augmenting medlar greenwaste with cattle manure via composting is recommended to hasten the necessary rise in temperature during the composting process and to prolong the thermophilic phase, which resulted in sanitary, high-quality compost.

References

- Ahn, H. K., T. L. Richard, and H. L. Choi. 2007. Mass and thermal balance during composting of a poultry manure–wood shavings mixture at different aeration rates. *Process Biochemistry* 42: 215–23. doi:10.1016/j.procbio.2006.08.005
- Barrington, S., D. Choinière, M. Trigui, and W. Knight. 2002. Effect of carbon source on compost nitrogen and carbon losses. *Bioresource Technology* 83: 189–94. doi:10.1016/S0960-8524(01)00229-2
- Barrington, S., D. Choinière, M. Trigui, and W. Knight. 2003. Compost convective airflow under passive aeration. *Bioresource Technology* 86: 259–66. doi:10.1016/S0960-8524(02)00155-4
- Benito, M., A. Masaguer, A. Moliner, N. Arrigo, and R. M. Palma. 2003. Chemical and microbiological parameters for the characterization of the stability and maturity of pruning waste compost. *Biology and Fertility of Soils* 37: 184–89.
- Benito, M., A. Masaguer, A. Moliner, C. Hontoria, and J. Almorox. 2009. Dynamics of pruning waste and spent horse litter co-composting as determined by chemical parameters. *Bioresource Technology* 100: 497–500. doi:10.1016/j.biortech.2008.06.005
- Bernal, M. P., A. F. Navarro, A. Roig, J. Cegarra, and D. García. 1996. Carbon and nitrogen transformation during composting of sweet sorghum bagasse. *Biology and Fertility of Soils* 22: 141–48. doi:10.1007/BF00384446
- BOE. 2013. Real Decreto 506/2013, de 28 de junio, sobre productos fertilizantes. *Boletín Oficial del Estado* 164: 51119–207.
- Bustamante, M. A., J. A. Alburquerque, A. P. Restrepo, C. de la Fuente, C. Paredes, R. Moral, and M. P. Bernal. 2012. Co-composting of the solid fraction of anaerobic digestates, to obtain added-value materials for use in agriculture. *Biomass and Bioenergy* 43: 26–35. doi:10.1016/j.biombioe.2012.04.010
- European Commission. 2014. End-of-waste criteria for biodegradable waste subjected to biological treatment (compost and digestate): Technical proposals. <http://ipts.jrc.ec.europa.eu/publications/pub.cfm?id=6869> (accessed 25 April 2014).
- Guerra-Rodríguez, E., M. Díaz-Raviña, and M. Vázquez. 2001. Co-composting of chestnut burr and leaf litter with solid poultry manure. *Bioresource Technology* 78: 107–09. doi:10.1016/S0960-8524(00)00159-0
- Hogg, D., E. Favoino, M. Centemero, V. Caimi, F. Amlinger, W. Devliegher, W. Brinton, and S. Antler. 2002. Comparison of compost standards within the EU, North America, and Australia. Waste and Resources Programme (WRAP), Oxon. http://www.compostingvermont.org/pdf/WRAP_Comparison_of_Compost_Standards_2002.pdf. Accessed 25 April 2014.
- Huang, G. F., J. W. C. Wong, Q. T. Wu, and B. B. Nagar. 2004. Effect of C/N on composting of pig manure with sawdust. *Waste Management* 24: 805–13. doi:10.1016/j.wasman.2004.03.011
- Iyengar, S. R., and P. P. Bhavé. 2006. In-vessel composting of household wastes. *Waste Management* 26: 1070–80. doi:10.1016/j.wasman.2005.06.011
- Khalil, A., M. Domeizel, and P. Prudent. 2008. Monitoring of green waste composting process based on redox potential. *Bioresource Technology* 99: 6037–45. doi:10.1016/j.biortech.2007.11.043
- Kulcu, R., and O. Yaldiz. 2007. Composting of goat manure and wheat straw using pine cones as a bulking agent. *Bioresource Technology* 98: 2700–4. doi:10.1016/j.biortech.2006.09.025
- Martínez-Calvo, J., M. L. Badenes, G. Llácer, and E. Soler. 2011. Los programas de mejora genética de frutales en el Instituto Valenciano de Investigaciones Agrarias (IVIA) III: Níspero japonés. *Revista de Fruticultura* 16: 20–24.

- Navarro, A. F., J. Cegarra, A. Roig, and M. P. Bernal. 1991. An automatic microanalysis method for the determination of organic carbon in wastes. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 22: 2137–44. doi:10.1080/00103629109368563
- Navarro, A. F., J. Cegarra, A. Roig, and D. Garcia. 1993. Relationships between organic matter and carbon contents of organic wastes. *Bioresource Technology* 44: 203–7. doi:10.1016/0960-8524(93)90153-3
- Paredes, C., A. Roig, M. P. Bernal, M. A. Sánchez-Monedero, and J. Cegarra. 2000. Evolution of organic matter and nitrogen during co-composting of olive mill wastewater with solid organic wastes. *Biology and Fertility of Soils* 32: 222–27. doi:10.1007/s003740000239
- Sundberg, C., S. Smårs, and H. Jönsson. 2004. Low pH as an inhibiting factor in the transition from mesophilic to thermophilic phase in composting. *Bioresource Technology* 95: 145–50. doi:10.1016/j.biortech.2004.01.016
- Wang, P., C. M. Changa, M. E. Watson, W. A. Dick, Y. Chen, and H. A. J. Hoitink. 2004. Maturity indices for composted dairy and pig manures. *Soil Biology and Biochemistry* 36: 767–76. doi:10.1016/j.soilbio.2003.12.012
- Yu, S., O. G. Clark, and J. J. Leonard. 2009. Influence of free air space on microbial kinetics in passively aerated compost. *Bioresource Technology* 100: 782–90. doi:10.1016/j.biortech.2008.06.051
- Zhu, N. 2007. Effect of low initial C/N ratio on aerobic composting of swine manure with rice straw. *Bioresource Technology* 98: 9–13. doi:10.1016/j.biortech.2005.12.003
- Zucconi, F., A. Pera, M. Forte, and M. de Bertoldi. 1981. Evaluating toxicity of immature compost. *BioCycle* 22: 54–57.





Publicación 3.4

**CHEMICAL, THERMAL AND SPECTROSCOPIC METHODS TO ASSESS BIODEGRADATION OF
WINERY-DISTILLERY WASTES DURING COMPOSTING.**

MÉTODOS QUÍMICOS, TÉRMICOS Y ESPECTROSCÓPICOS PARA ESTIMAR LA BIODEGRADACIÓN DE
RESIDUOS VITIVINÍCOLAS DURANTE EL COMPOSTAJE.

A. Torres-Climent, P. Gomis, J. Martín-Mata, M.A. Bustamante, F.C. Marhuenda-Egea,
M.D. Pérez-Murcia, A., Pérez-Espinosa, C. Paredes, R. Moral.

Plos One, 2015 (accepted in press)

RESEARCH ARTICLE

Chemical, Thermal and Spectroscopic Methods to Assess Biodegradation of Winery-Distillery Wastes during Composting

A. Torres-Climent¹, P. Gomis¹, J. Martín-Mata¹, M. A. Bustamante^{1*}, F. C. Marhuenda-Egea², M. D. Pérez-Murcia¹, A. Pérez-Espinoso¹, C. Paredes¹, R. Moral¹

1 Department of Agrochemistry and Environment, Miguel Hernandez University, Orihuela, Alicante, Spain, **2** Department of Agrochemistry and Biochemistry, University of Alicante, Alicante, Spain

* marian.bustamante@umh.es



CrossMark
click for updates

OPEN ACCESS

Citation: Torres-Climent A, Gomis P, Martín-Mata J, Bustamante MA, Marhuenda-Egea FC, Pérez-Murcia MD, et al. (2015) Chemical, Thermal and Spectroscopic Methods to Assess Biodegradation of Winery-Distillery Wastes during Composting. PLoS ONE 10(9): e0138925. doi:10.1371/journal.pone.0138925

Editor: Jorge Aburto, INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO, MEXICO

Received: April 26, 2015

Accepted: September 4, 2015

Published: September 29, 2015

Copyright: © 2015 Torres-Climent et al. This is an open access article distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

Data Availability Statement: All relevant data are within the paper and its Supporting Information files.

Funding: This work was supported by a contract to MABM, Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (Plan Nacional de Investigación Científica, Desarrollo e Innovación Tecnológica (I+D+i) 2008-2011), co-funded by the EU through the Social Funds (contract reference PTQ-12-05655). The funders had no role in study design, data collection and analysis, decision to publish, or preparation of the manuscript.

Abstract

The objective of this work was to study the co-composting process of wastes from the winery and distillery industry with animal manures, using the classical chemical methods traditionally used in composting studies together with advanced instrumental methods (thermal analysis, FT-IR and CPMAS ¹³C NMR techniques), to evaluate the development of the process and the quality of the end-products obtained. For this, three piles were elaborated by the turning composting system, using as raw materials winery-distillery wastes (grape marc and exhausted grape marc) and animal manures (cattle manure and poultry manure). The classical analytical methods showed a suitable development of the process in all the piles, but these techniques were ineffective to study the humification process during the composting of this type of materials. However, their combination with the advanced instrumental techniques clearly provided more information regarding the turnover of the organic matter pools during the composting process of these materials. Thermal analysis allowed to estimate the degradability of the remaining material and to assess qualitatively the rate of OM stabilization and recalcitrant C in the compost samples, based on the energy required to achieve the same mass losses. FT-IR spectra mainly showed variations between piles and time of sampling in the bands associated to complex organic compounds (mainly at 1420 and 1540 cm⁻¹) and to nitrate and inorganic components (at 875 and 1384 cm⁻¹, respectively), indicating composted material stability and maturity; while CPMAS ¹³C NMR provided semi-quantitatively partition of C compounds and structures during the process, being especially interesting their variation to evaluate the biotransformation of each C pool, especially in the comparison of recalcitrant C vs labile C pools, such as Alkyl/O-Alkyl ratio.

Introduction

Currently, the European Union (EU-27) is the world's leader in the wine sector, with 55% of the global vineyard and around 60% of wine production, France, Italy and Spain being the largest world wine producing countries [1], which implies a great generation of wastes, whose

Competing Interests: The authors have declared that no competing interests exist.

disposal and recycling constitute an environmental problem. Grape marc (GM) and exhausted grape marc (EGM) constitute some of the main solid wastes generated. According to the Council Regulation (EC) No 491/2009 on the common organization of agricultural markets and on specific provisions for certain agricultural products, GM, the primary waste of wine production obtained after the pressing process, is considered a by-product and must be sent to alcohol distilleries to extract alcohol and tartrates, producing a solid waste, exhausted grape marc (EGM), obtained after the grape marc-washing processes [2].

Several alternatives have been proposed to recycle these wastes and thus, minimize the potential environmental risk associated to their disposal, which include simple options, such as the use for feedstuff production, and advanced treatments to obtain added-value products (grape seed oil, polyphenolic compounds) or energy [2,3]. However, the obtaining of different substances from these wastes depends on the market value of the obtained products related to the management of the waste from the winemaking process. Moreover, in most of the previous treatments (except the production of feedstuff or energy), the amount of remained waste is close to that prior to be treated.

Composting is a widely used technology to transform residual organic matter, with a significant reduction of volume and weight during the process, in a sanitized, stabilized and mature product, easy to store and marketable as organic amendment or fertilizer [4]. Therefore, the composting of the winery-distillery wastes can constitute a feasible option not only to manage these wastes, but also to recycle them, as it has been reported by different authors [5, 6]. However, more studies have been carried about the co-composting of the winery-distillery wastes with other organic residues, such as agroindustrial wastes [7], animal manures [8, 9] and urban wastes [9, 10]. Although these authors have reported the composting of winery wastes, enough attention has not been put onto organic matter changes and the composting process itself. In this complex biological aerobic system, it is essential to obtain an in-depth understanding of the organic matter transformations, in order to optimize the composting process and the later application of the compost obtained [11]. This is especially important when specific waste fluxes are considered, such as the winery-distillery wastes and their potential synergies with manures as co-composting ingredients.

Currently, there is a clear consensus about the absence of one specific parameter to ascertain stability, maturity and /or quality in compost using an only technique, due to the high variability observed in the composts, since their characteristics strongly depend on the raw material and the composting system used [12]. This fact is especially notable in certain materials, such as the winery-distillery wastes. These materials usually show an anomalous trend of the humification indices (usual parameters considered to evaluate the process development) during composting, when the classical and non-specific analytical methods are used [8]. Therefore, one of the best solutions to avoid this could be the knowledge of the overall process and of the evolution of organic matter [13]. So, the combination of classical techniques and advanced instrumental methods can provide more conclusive information about the process [14]. In this sense, the thermal and spectroscopic techniques show some advantages compared to the classical analytical methods, usually time-consuming and that require complex sample preparations and/or specific reactants [15].

The instrumental techniques used in this work (thermal analysis, FT-IR and CP/MAS ^{13}C NMR techniques) were selected due to their efficiency for the characterization of the organic matter pools in different organic materials, especially composts. Thermal decomposition analyses, including thermogravimetry (TG), derivative thermogravimetry (DTG) and differential thermal analysis (DTA) have been reported as useful tools for structural and chemical assessment of natural organic matter [16, 17, 18,19]. Comparative mass loss analysis between samples during composting can inform about the changes into the complexity of organic matter

structures [16]. Moreover, correlation of DTG profiles and time variation in samples can help to identify specific types and organic matter transformations [17, 19].

Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) constitutes a useful technique to study the development of the composting process, since it can help in the qualitative characterization of the principal chemical groups of the raw organic matter [20, 21, 22]. With FT-IR spectra, the relative intensity of the typical bands of components can be selected and used to follow the composting process, monitoring the transformation of the organic and inorganic materials.

Solid-state ^{13}C magnetic resonance spectroscopy (solid-state C^{13} NMR) constitutes one of the most powerful tools for studying the carbon composition of organic matter [21], since this technique allows to investigate samples without any need of extraction and fractionation and thus, to collect direct information on the structural characteristic of whole organic matter during the composting process [23]. So, several studies have proposed the cross-polarization and magic angle spinning (CPMAS) ^{13}C NMR technique for monitoring the stabilization process during composting, analyzing the complete sample and the extracted humic acids [13, 19, 23].

Therefore, the main aim of this work was to study the development of the co-composting process of winery-distillery wastes with animal manures using the traditional analytical methods together with advanced instrumental methods (thermal analysis, FT-IR and CPMAS ^{13}C NMR techniques) to ascertain organic matter changes during the process. The quality assessment of the final composts obtained was also carried out.

Materials and Methods

Compost procedure

Three different piles (A, B and C) were prepared by mixing wastes from the winery and distillery industry (grape marc (GM) and exhausted grape marc (EGM)), with two different animal manures (cattle manure (CM) and poultry manure (PM)). GM was obtained from a winery placed in Bullas (Murcia, Spain), EGM was collected from an alcohol distillery placed in Villarrobledo (Albacete, Spain); CM was obtained from a cattle farm in Santomera (Murcia, Spain) and PM was collected from a poultry farm of laying hens located in Orihuela (Alicante, Spain). The main characteristics of the raw materials are shown in Table 1.

Then, the raw materials were thoroughly mixed, and each mixture obtained (about 150 kg) was separately placed in thermo-composters with an efficient volume of 350 L. The thermo-composters, 70 cm x 70 cm x 85 cm, were made of high-density polyethylene (HDPE) and have a lateral system of natural ventilation to guarantee aerobic conditions. The moisture of the piles was controlled weekly by adding the necessary amount of water to obtain a moisture content not less than 40%.

In order to compost the maximum weight of winery-distillery wastes with a sufficient amount of animal waste, as nitrogen and micro-organisms source, the composting mixtures were prepared on a dry weight basis (fresh weight basis in brackets) in the following proportions:

Pile A : 76% EGM + 24% CM [70 : 30]; C/N ratio = 21.9

Pile B : 72% GM + 28% CM [70 : 30]; C/N ratio = 21.1

Pile C : 67% EGM + 33% PM [70 : 30]; C/N ratio = 14.6

The mixtures were composted in the thermo-composters by the turning composting system. The piles were turned six times, when the temperature in the mixtures decreased, to provide aeration. The bio-oxidative phase of composting was considered finished when the

Table 1. Main physico-chemical and chemical characteristics of the raw materials used in the composting piles (dry matter basis).

	EGM	GM	CM	PM
pH	6.22 ± 0.01	4.36 ± 0.01	9.92 ± 0.02	7.50 ± 0.01
EC (dS m ⁻¹)	1.46 ± 0.04	3.32 ± 0.02	7.28 ± 0.01	6.75 ± 0.06
OM (%)	91.9 ± 0.1	92.4 ± 0.0	70.3 ± 0.2	65.2 ± 0.5
TOC (%)	49.3 ± 0.35	50.9 ± 0.14	32.7 ± 0.21	31.4 ± 0.4
TN (%)	2.04 ± 0.01	1.78 ± 0.04	3.36 ± 0.01	4.57 ± 0.01
C/N ratio	24.2 ± 0.1	28.6 ± 1.1	9.73 ± 0.15	6.87 ± 0.17
WSC (%)	3.22 ± 0.02	4.07 ± 0.05	3.95 ± 0.01	4.74 ± 0.04
WSPOL (mg kg ⁻¹)	536 ± 5	1041 ± 12	3521 ± 23	8360 ± 40
P (g kg ⁻¹)	1.45 ± 0.20	1.03 ± 0.01	8.92 ± 0.32	9.60 ± 0.18
K (g kg ⁻¹)	6.1 ± 0.1	19.3 ± 0.1	27.4 ± 0.3	28.5 ± 0.1
Ca (g kg ⁻¹)	15.9 ± 0.2	10.9 ± 0.4	96.0 ± 0.7	104 ± 1.1
Mg (g kg ⁻¹)	1.20 ± 0.03	1.60 ± 0.02	15.4 ± 0.02	7.54 ± 0.06
Na (g kg ⁻¹)	0.27 ± 0.01	0.28 ± 0.00	16.3 ± 0.01	4.07 ± 0.02
Fe (mg kg ⁻¹)	624 ± 3	719 ± 9	1600 ± 14	171 ± 5
Mn (mg kg ⁻¹)	20.2 ± 0.8	17.2 ± 1.0	329 ± 11	279 ± 6
Cu (mg kg ⁻¹)	16.9 ± 0.1	19.0 ± 0.1	44.0 ± 0.2	47.0 ± 0.4
Zn (mg kg ⁻¹)	17.7 ± 0.2	18.3 ± 0.1	362 ± 3	264 ± 7

EGM: exhausted grape marc; GM: grape marc; CM: cattle manure; PM: poultry manure. EC: electrical conductivity; OM: organic matter; TOC: total organic carbon; TN: total nitrogen; WSC: water-soluble C; WSPOL: water-soluble polyphenols. Values reported as mean ± standard error (n = 3).

doi:10.1371/journal.pone.0138925.t001

temperature was close to the ambient and re-heating did not occur. Then, composts were left to mature over a period of two months, approximately.

Samples were taken at seven sites of the pile from the whole profile (from the top to bottom). Composite representative samples were obtained after mixing and homogenizing thoroughly the previous seven sub-samples.

Each sample was divided into two fractions: one of them was dried in a drying-oven at 105°C for 24 h to determine the moisture content and the second was air-dried and ground to less than 0.5 mm for the rest of the classical analytical determinations. For the thermal and spectroscopic analyses, composting samples were air-dried, ground in an agate mill, then sieved through a 0.125 mm mesh, and milled again with an agate mortar.

Classical determinations: chemical analyses

In the raw materials and in the composting samples, EC and pH were analyzed in a 1:10 (w/v) water-soluble extract. Organic matter (OM) was assessed by determining the loss-on ignition at 500°C for 24 h; water-soluble organic carbon (WSC) was determined in a 1:10 (w/v) water extract by using an automatic carbon analyzer for liquid samples (TOC-V CSN Analyzer, Shimadzu).

Total organic C (TOC) and total N (TN) were determined by dry combustion at 950°C using a Leco TruSpec C–N Elemental Analyzer (Leco Corp., St. Joseph, MI, USA). The humic-like fractions (extractable organic carbon (Cext), fulvic acid-like carbon (Cfa), and humic acid-like carbon (Cha)) were also determined using an automatic carbon analyzer for liquid samples (TOC-V CSN Analyzer, Shimadzu); these extractions were carried out according to the methods used by Bustamante et al. [8]. After HNO₃/HClO₄ digestion, P was assessed colorimetrically as molybdovanadate phosphoric acid, Na and K were determined by flame photometry (Jenway PFP7 Flame Photometer, Jenway Ltd., Felsted, UK) and Ca, Mg, Fe,

Cu, Mn, Zn by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES, Thermo Elemental Co. Iris Intrepid II XDL, USA). All the analyses were made in triplicate. The germination index (GI) was calculated using seeds of *Lepidium sativum* L. according to the method of Zucconi et al. [24]. The humification indexes (HR, HI, Pha, Cha/Cfa) and the losses of OM (from the initial (X_1) and final (X_2) ash contents) were calculated according to the equations described by Bustamante et al. [8].

$$\text{Humification ratio (HR)} = 100 \left(\frac{C_{ext}}{C_T} \right)$$

$$\text{Humification index (HI)} = 100 \left(\frac{Cha}{C_T} \right)$$

$$\text{Percentage of humic acids (Pha)} = 100 \left(\frac{Cha}{C_{ext}} \right)$$

$$\text{Polymerisation rate} = \frac{Cha}{Cfa}$$

$$\text{OM loss (\%)} = 100 - 100 \frac{[X_1 (100 - X_2)]}{[X_2 (100 - X_1)]}$$

Advanced instrumental determinations: thermal and spectroscopic analyses

Thermal analyses were performed with a Mettler Toledo (TGA/SDTA851e/LF/1600) and Pfeiffer Vacuum (Thermostar GSD301T) mass spectrometer that enables the recording of thermograms and mass spectra of combustion gases simultaneously. All samples were combusted with a mixing stream of oxygen/He (20/80%), a gas flow 100 ml min⁻¹ within a temperature range from 25 to 650°C, a heating rate 10°C min⁻¹, a sample weight around 5 mg, Al₂O₃ pan, and self-controlled calibration.

The FT-IR spectra were collected on a Bruker IFS 66 spectrometer. The resolution was set to 4 cm⁻¹, and the operating range was 400–4000 cm⁻¹. The analytical technic used was FT-IR attenuated total reflection spectroscopy (ATR). Samples (7–10 mg) were mixed with 100 mg of dried KBr, and then the mixture was pressed into pellets. In all cases, 20 scans per sample were recorded, averaged for each spectrum, and corrected against the spectrum with ambient air as background.

CPMAS ¹³C NMR experiments were performed on a Bruker Advance DRX500 operating at 125.75 MHz for ¹³C. Samples were packed into a 4 mm diameter cylindrical zirconia rotor with Kel-F end-caps and spun at 10000 ± 100 Hz. A conventional CPMAS pulse sequence [25] was used with a 1.0 ms contact time. Between 2000 and 5000 scans were accumulated with a pulse delay of 1.5 s. Line broadening was adjusted to 50 Hz. Spectral distributions (the distribution of total signal intensity among various chemical shift ranges) were calculated by integrating the signal intensity in seven chemical shift regions: carbonyl (210–165 ppm), O-aromatic (165–145 ppm), aromatic (145–110 ppm), O₂-alkyl (110–95 ppm), O-alkyl (95–60 ppm), N-alkyl/methoxy (60–45 ppm), and alkyl (45 to –10 ppm) [26]. The labels only indicate major types of C found in each region. Spin counting calculation was performed using the method of Smernik and Oades [27]. Glycine (analytical reagent grade; SIGMA) was used as an external

intensity standard. The proton spin-lattice relaxation time (T_1H) and the proton spin-lattice relaxation rate in the rotating frame ($T_{1\rho}H$) were determined as described in Smernik and Oades [27]. These parameters are very important in order to avoid signal loss in the CP-1 MAS spectra, since it is possible to choose the best conditions of the CP-MAS pulse sequence (these experimental conditions have been previously described). The percentage of potential ^{13}C NMR signal, which was actually observed (Cobs), was in the range 60–66% for the CP-MAS technique [27]. The main source of error was uncertainty in the integrated NMR intensities. Two replicate measurements were carried out for all samples.

Statistical analysis

Data corresponding to OM losses (OM degradation) produced throughout the composting process were fitted to a kinetic function by the Marquardt-Levenberg algorithm to minimize the sum of the squared differences between the observed and predicted values of the dependent variable, using the Sigmaplot 11.0 computer program. A first-order kinetic model was used for OM degradation during composting [28]. This model was chosen as the best fit because it gave a randomized distribution of the residuals together with the lowest residual mean square (RMS) value and a highly-significant F-value (data not shown). The model was:

$$\text{OM losses (\%)} = A (1 - e^{-kt});$$

where A is the maximum degradation of OM (% C_T), k the rate constant (d^{-1}) and t the composting time (d). The RMS and F-values were calculated to compare the fittings of different functions and the statistical significance of curve fitting. MATLAB version 6.5 from Math-Works was used for the calculations, as well as the iToolbox (including methods for iPLS, biPLS and dynamic biPLS), EMSC Toolbox (for pre-processing methods), and GA-PLS Toolbox, available from <http://www.models.kvl.dk>.

Results and Discussion

Temperature evolution of the composting piles

The temperature profile in the composting process determines the rate at which many of the biological reactions take place, being a signalling parameter about nutrient bioavailability and the presence of potential limiting factors (salinity, polyphenols, etc.); also, it is associated to the capacity of the process to reduce the pathogen contents [8]. At the beginning of the process, the temperature increased very slowly in all the mixtures except for pile B (Fig 1), probably as a consequence of its higher contents in water-soluble easy-degradable compounds (Table 2), due to the use of GM, with greater amounts of these compounds than EGM [2]. The initial inhibition of the thermophilic phase during composting of winery and distillery wastes has been reported by other authors [7, 10, 29]. The presence of compounds with antimicrobial effect, such as polyphenols, and the acidic character of this type of wastes could be responsible for this temperature profile [10, 29, 30]. The use of the manures as co-composting ingredients, in general, induced better conditions in the initial composting mixtures, reducing some of the limiting factors linked to winery-distillery wastes, such as the acidic character, since the pH of the initial mixtures (pH = 7.9 for pile A; pH = 7.1 for piles B and C) (S1 Table) was in the range 6–8, suggested as suitable for composting [8]. However, in pile C, the use of PM seemed not to have the same positive effect, showing this pile the lowest thermophilic temperature values at the beginning of the process. This initial inhibition could be due to the higher concentrations of polyphenolic compounds of this waste (Table 1), which induced the highest contents of these compounds in the initial mixture of pile C (2568 mg/kg for pile C compared to 1125 mg/

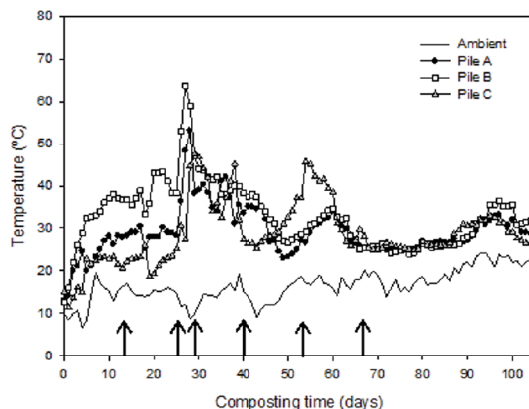


Fig 1. Temperature profiles of the composting piles. Pile A [76% exhausted grape marc + 24% cattle manure]; pile B [72% grape marc + 28% cattle manure]; and pile C [67% exhausted grape marc + 33% poultry manure].

doi:10.1371/journal.pone.0138925.g001

kg for pile A and 1446 mg/kg for pile B) (S1 Table). The turnings carried out throughout composting, especially the second one, reactivated the process in all the mixtures by the increase in the microbial activity, producing the maximum temperature rise in all the composting mixtures. This reactivation of the composting process with turnings was also reported by Bustamante et al. [29] during an experiment of composting of anaerobic digestate using different

Table 2. Evolution during composting of organic matter-linked parameters usually considered in the classical analytical approach (dry matter basis).

Composting phase ^a	TOC/TN	WSC (%)	WSC/TN	Cfa (%)	Cha (%)	HR (%)	HI (%)	Pha (%)	Cha/Cfa
<i>Pile A: 76% exhausted grape marc + 24% cattle manure</i>									
I (0)	21.9 ± 0.4	3.14 ± 0.01	1.42 ± 0.04	3.54 ± 0.16	2.98 ± 0.09	12.99 ± 0.23	5.94 ± 0.14	45.72 ± 1.89	0.84 ± 0.06
T (28)	18.4 ± 1.4	2.80 ± 0.03	1.10 ± 0.06	3.14 ± 0.07	3.02 ± 0.04	12.89 ± 0.44	6.32 ± 0.19	49.01 ± 0.20	0.96 ± 0.01
E (105)	17.9 ± 0.8	2.70 ± 0.01	1.05 ± 0.05	2.77 ± 0.05	1.60 ± 0.05	9.33 ± 0.02	3.41 ± 0.12	36.58 ± 1.18	0.58 ± 0.03
M (168)	17.4 ± 0.4	1.10 ± 0.03	0.42 ± 0.02	1.24 ± 0.01	1.16 ± 0.03	5.23 ± 0.01	2.52 ± 0.04	48.15 ± 0.86	0.93 ± 0.03
<i>Pile B: 72% grape marc + 28% cattle manure</i>									
I (0)	21.1 ± 0.0	4.27 ± 0.00	1.82 ± 0.01	3.86 ± 0.05	4.59 ± 0.11	17.24 ± 0.42	9.20 ± 0.27	54.46 ± 0.23	1.20 ± 0.01
T (28)	19.2 ± 0.8	3.72 ± 0.09	1.54 ± 0.11	4.08 ± 0.07	4.61 ± 0.01	18.04 ± 0.02	9.57 ± 0.08	53.06 ± 0.48	1.13 ± 0.02
E (105)	17.6 ± 0.5	3.51 ± 0.00	1.35 ± 0.03	3.13 ± 0.06	4.00 ± 0.08	15.43 ± 0.43	8.65 ± 0.24	56.06 ± 0.01	1.28 ± 0.00
M (168)	17.1 ± 0.0	1.86 ± 0.12	0.69 ± 0.05	2.91 ± 0.01	1.43 ± 0.10	9.44 ± 0.26	3.11 ± 0.23	32.97 ± 1.50	0.49 ± 0.03
<i>Pile C: 67% exhausted grape marc + 33% poultry manure</i>									
I (0)	14.8 ± 0.3	3.29 ± 0.04	1.15 ± 0.01	3.53 ± 0.04	2.69 ± 0.25	17.24 ± 0.69	5.96 ± 0.57	54.46 ± 2.01	1.20 ± 0.06
T (28)	12.7 ± 0.2	2.84 ± 0.02	1.05 ± 0.02	2.95 ± 0.01	3.35 ± 0.06	13.87 ± 0.12	7.37 ± 0.14	53.14 ± 0.54	1.13 ± 0.02
E (105)	13.9 ± 0.3	2.68 ± 0.01	0.85 ± 0.01	3.05 ± 0.10	1.84 ± 0.05	11.09 ± 0.20	4.18 ± 0.08	37.66 ± 1.38	0.60 ± 0.07
M (168)	13.5 ± 0.1	0.98 ± 0.01	0.31 ± 0.00	1.43 ± 0.06	0.81 ± 0.01	5.34 ± 0.17	1.93 ± 0.02	36.20 ± 0.71	0.57 ± 0.02

TOC: total organic C; TN: total organic N; WSC: water-soluble C; Cfa: fulvic acid-like C; Cha: humic acid-like C; HR: humification ratio; HI: humification index; Pha: percentage of humic acid-like C; Cha/Cfa: ratio of humic acid-like C/fulvic acid-like C.

^a Days in brackets.

I: initial phase of composting; T: thermophilic phase of composting; E: end of the bio-oxidative phase; M: maturity phase. Values reported as mean ± standard error (n = 3).

doi:10.1371/journal.pone.0138925.t002

bulking agents. According to the EXothermic Index, EXI (calculated as the summation of the daily value obtained by subtracting the ambient temperature from the temperature value in the composting pile during the bio-oxidative phase of composting, and expressed as cumulated°C), pile B had the most exothermic behavior (1741 cumulated°C), while piles A and C were quite similar (1344 and 1317, respectively), probably due to the previously commented different content in labile compounds in GM and EGM, the last one obtained after grape marc-washing processes carried out in the distillery.

Organic matter evolution during composting: classical analytical approach

The organic matter degradation profile during composting, as determined by OM losses (data not shown), followed a first-order kinetic equation in the composting piles, OM losses (%) = $A(1 - e^{-kt})$. Curve fitting of the experimental data gave the following parameter values (standard deviation in brackets):

Pile A : $A = 49.6$ (8.1), $k = 0.0131$ (0.0040), RMS = 0.878, $F = 65.8^{***}$, SEE = 4.89

Pile B : $A = 44.2$ (6.7), $k = 0.0215$ (0.0072), RMS = 0.769, $F = 31.0^{***}$, SEE = 6.45

Pile C : $A = 50.4$ (9.1), $k = 0.0091$ (0.0030), RMS = 0.880, $F = 95.8^{***}$, SEE = 5.99,

where RMS is the residual mean square. All equations were significant at $P < 0.001$. The OM degradation kinetics of all the piles fitted satisfactorily this equation. The A and k values obtained were lower than those reported by different authors in other composting experiments using livestock and agroindustrial wastes [8, 31, 32], probably due to the composting scale used, with a pile weight much lower than those of the commented experiments. The maximum degradation of OM (A) was observed in pile C, but the greatest OM degradation rate was observed in pile B (in accordance with the highest previously commented EXI), since this pile showed the highest values of k and the product of $A \times k$, showing the highest degradation rate the mixture with GM compared to those with EGM.

All the piles showed a decrease in the TOC/TN ratio values (Table 2), especially at the beginning of the composting process and in piles A and B, corresponding to the highest OM degradation rates observed in these piles, showing pile C the lowest decrease in the TOC/TN ratio. At the end of the composting process, the TOC/TN ratio reached values < 20 in all piles, suggesting that all composts had reached an acceptable degree of maturation [4]. However, in pile C, the initial TOC/TN ratio value was lower than the reference value for mature compost and therefore, this maturity parameter cannot be used as the only maturity indicator for this pile. Thus, this fact evidences the previously commented need of using different parameters to estimate compost maturity.

The water-soluble organic C represents the most active fraction of carbon and is indicative of compost stability, since it is constituted by sugars, hemicellulose, phenolic substances, amino acids, peptides and other easily biodegradable substances [33]. Therefore, the study of the transformations occurring in the soluble OM can be useful for assessing compost maturity. In this sense, the evolution of the water-soluble organic C and of the water-soluble organic C to the total organic N ratio (WSC/TN) can be considered as suitable parameters for assessing compost maturity [4]. The contents of water-soluble C decreased in all the piles throughout the composting process (Table 2), due to the degradation of simple, water-soluble organic compounds [8]. At the end of the process, in general, all the piles had values lower or close to 1.7%, the maximum value suggested for a compost to be considered mature [4]. The WSC/TN also

decreased in all the piles throughout the composting process (Table 2), with decreases in relation to the initial value of 70%, 62% and 73% for the piles A, B and C, respectively, due to the degradation of simple water-soluble organic compounds, such as sugars, amino acids, and peptides [33]. The final values of this ratio ranged between 0.31 and 0.69, within the limit value established for a mature compost [4].

Regarding the humification parameters, such as the humification indexes (HI, HR, Pha, Cha/Cfa) and/or the contents in humic and fulvic acid-like C (Cha and Cfa), their increases during composting have been reported in different studies as indicative of OM humification [4]. However, in this experiment, these parameters have not shown the classical trend of increasing throughout the composting process, showing, in general, all the piles a decrease from the initial values (Table 2), this fact being also observed by other authors [8, 34]. This could be attributed to the alkaline co-extraction and partial acid co-precipitation of incompletely or not humified components of organic matter, such as the polyphenols present in the winery and distillery wastes, which hid the real evolution of the humic fraction. This fact was reported by Marhuenda-Egea et al. [18] that confirmed this interference using fluorescence excitation–emission matrix to determine humic–fulvic evolution during composting of winery and distillery residues. Moreover, this shows the high dependence of these parameters on the origin of the raw materials used, being not useful to evaluate the humification in all types of compost, highlighting the need of using other analytical and/or instrumental techniques to evaluate compost maturity.

Organic matter evolution during composting: advanced instrumental approach

Thermal tools. Thermogravimetric analysis (TG, DTG and DTA) were carried out to assess the changes in organic matter during the composting process. The thermograms of the compost samples for the piles A, B and C, corresponding to the initial and maturity stage of composting are shown in Fig 2. These thermograms displayed different steps–regions in the thermal analysis, linked to the complexity of the organic matter present in the compost samples. In the presence of atmospheric oxygen, two exothermic phenomena may occur in compost characterization, such as volatilization of aliphatic compounds or carbohydrates and the oxidation of high molecular weight compounds [35]. A clear change within the range of 250°C to 550°C is shown, which corresponds to the combustion of carbohydrates, aromatic compounds and other substances [35]. The three piles showed a similar behavior, the amount of matter that was burned being higher in the initial sample than in the corresponding mature compost sample at the same temperature. This trend suggests a progressive transformation of the biomass in the polyelectrolyte macromolecules known as humified matter and thus, the increase in the molecular weight, stability, and aromatization degree during the co-composting process [19, 36]. The heat-labile material was decomposed in the early stages of composting, producing that with time the most recalcitrant material become the material predominant in the compost piles. In the DTG profiles, three peaks can be distinguished between 250 and 530°C (Fig 3), associated to the degradation of organic matter [35]. The first peaks were obtained in the range between 250 and 400°C and the third one appeared between 450 and 500°C. The two peaks within the range of 250–420°C could be attributed to the combustion of carbohydrates, such as cellulose and lignocellulosic [35], which are main components of the plant material present in the winery and distillery wastes. The first peak decreased considerably with time in the piles B and C; however, in the samples of pile A only a slight change was observed (Fig 3). This fact could be due to a higher availability of easily degradable compounds, such as carbohydrates and proteins, in these piles. This confirms the previous results

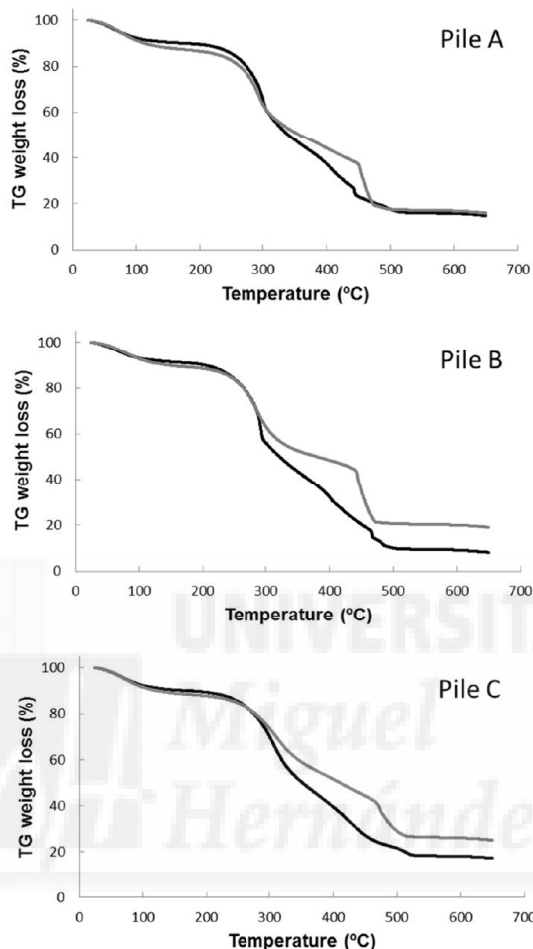


Fig 2. TG curves for the compost samples of piles A, B and C. Black line corresponds to the samples at the initial phase of the composting process and the grey line corresponds to the mature composts.

doi:10.1371/journal.pone.0138925.g002

concerning the higher degradation rate observed in these piles, especially in pile B, using the classical analytical approach. Moreover, the contents in carbohydrates in the piles decreased throughout the composting process due to the microbial degradation processes, implying an enrichment in recalcitrant material due to the concentration effect. These recalcitrant compounds constitute the fraction of material that combusted in the range of 450 and 500°C. Different authors [35, 37] have also attributed the range between 350–500°C to the degradation of complex aromatic structures, such as the humified organic matter. Therefore, more stabilized samples take more energy for decomposition, e.g. require higher temperatures to achieve the same mass losses, due to these samples are richer in highly complex aromatic compounds compared to the initial ones, which indicates the OM stabilization during the composting process.

The DTA profiles of the organic matter displayed two distinct exothermic peaks (between 250–400°C and between 400–580°C) (Fig 4), which indicated the thermal reactions of organic

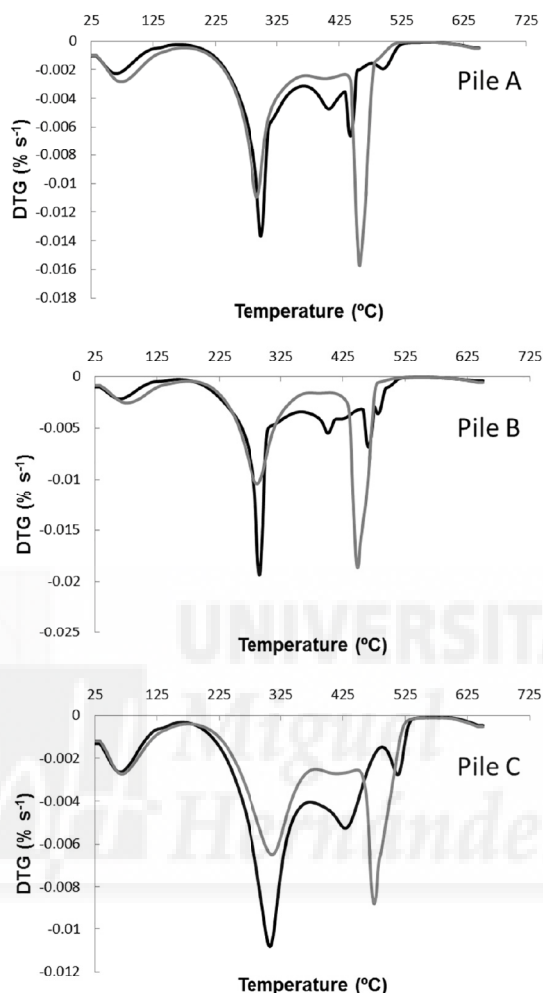


Fig 3. DTG curves for the compost samples of piles A, B and C. Black line corresponds to the samples at the initial phase of the composting process and the grey line corresponds to the mature composts.

doi:10.1371/journal.pone.0138925.g003

components characterized by different thermal stability [19, 37]. A decrease in the relative intensity of the first exothermic peak was observed in DTA profiles. This fact indicates the progressive degradation of the carbohydrates and aliphatic compounds [19, 38] and of some easily biodegradable aromatic structures [39]. At the same time, an increase in the second peak intensity was observed in sequential samplings of the composting piles. This peak is associated to more complex aromatic structures with high molecular weights, such as lignin [39, 40]. The increase in the intensity of this peak can be related to the release of the aromatic structures after deterioration of the lignocellulose complex and thus, the condensation of these structures [40]. Therefore, this peak can be attributed to the increase in the aromatic fraction in the mature samples. These exothermic reactions were associated with the peaks in the TG and DTG curves, linked with loss weight, but not with energy. The indexes R1 and R2 can

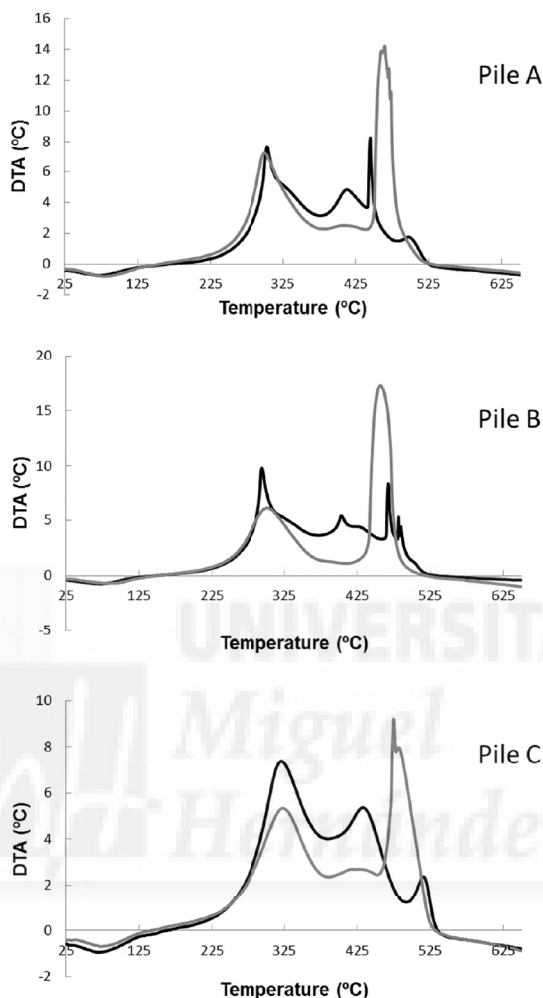


Fig 4. DTA curves for the compost samples of piles A, B and C. Black line corresponds to the samples at the initial phase of the composting process and the grey line corresponds to the mature composts.

doi:10.1371/journal.pone.0138925.g004

summarize the observed organic matter transformations [41]. R1 is the ratio between the mass loss associated with the two main exothermic reactions at TG (Table 3), and R2 is the ratio of the peak areas in the DTA analysis. In all the piles, the R1 ratio increased during composting, thus revealing a high sensitivity of this parameter to the chemical changes induced by the bio-transformation of organic materials. This shows the relative amount of the most thermally-stable fraction of the organic matter with respect to the less stable one. R2 behavior was similar to the R1, but the difference associated between the initial and mature samples was higher than in R1. R2 evolution showed that the most labile organic matter (i.e., cellulose), which requires less energy for its combustion, disappeared during the first stages of the composting process, remaining an organic matter more complex and therefore, with higher thermal stability (Table 3).

Table 3. R1 and R2 indexes from TG and DTA analysis of the compost samples at the initial (I) and maturity (M) phases of composting.

	TG (% mass losses)			DTA (peak area)		
	Peak 1 (P1)	Peak 2 (P2)	R1 (P2/P1)	Peak 1 (P1)	Peak 2 (P2)	R2 (P2/P1)
<i>Pile A: 76% exhausted grape marc + 24% cattle manure</i>						
I	51.9	19.8	0.38	572	76	0.13
M	42.2	26.7	0.63	576	902	1.57
<i>Pile B: 72% grape marc + 28% cattle manure</i>						
I	57.6	22.3	0.39	752	137	0.18
M	39.9	27.8	0.70	891	1425	1.60
<i>Pile C: 67% exhausted grape marc + 33% poultry manure</i>						
I	49.6	18.0	0.36	804	114	0.14
M	36.0	22.5	0.62	699	696	1.00

doi:10.1371/journal.pone.0138925.t003

These results suggested an enhancement of the number of stable compounds through two ways, either by a concentration effect due to the loss of the most labile material during composting and/or by the novo synthesis of more stable and complex compounds, such as the humic-like substances. Presumably, both processes occur simultaneously due to the microbial activity during the composting process.

Spectroscopic tools: FT-IR and CP-MAS ¹³C-NMR techniques

FT-IR spectra from the most representative samples (initial and mature samples of pile C) are displayed in Fig 5. Some of the most significant peaks are pointed. The variations in the FT-IR spectra during composting time were minor. The region between 2930–2880 cm⁻¹ could be attributed to aliphatic groups in fatty acids [22] and its stationary behavior during the composting indicated the presence of vegetable material highly resistant to microbiological degradation, probably associated to molecules of vegetable origin like cutines, suberines or lignins [18]. Variations between piles and time of sampling in the FT-IR spectra were appreciated between 1800 and 600 cm⁻¹ region. The band around 1540 cm⁻¹ can be assigned to amide II and components containing lignin. These bands were identified in biowastes due to their content of wood and plants, which are rich in lignin [20]. The peak at 1420 cm⁻¹ was due to the

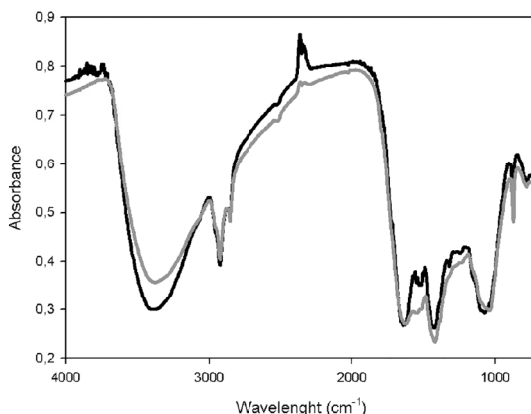


Fig 5. FTIR spectra of the samples of pile C during the composting process. Initial stage (black line) and maturity stage (grey line).

doi:10.1371/journal.pone.0138925.g005

Table 4. Relative absorbance in % of the sum of all the peak heights of the FT-IR spectra of the composting samples.

Composting phase ^a	Relative absorbance (%)								
	2927 cm ⁻¹	2854 m ⁻¹	1640 cm ⁻¹	1548 cm ⁻¹	1420 cm ⁻¹	1384 cm ⁻¹	1037 cm ⁻¹	875 cm ⁻¹	1037/1384 ratio
<i>Pile A: 76% exhausted grape marc + 24% cattle manure</i>									
I (0)	10.4	12.9	9.9	12.6	10.7	12.5	11.4	19.6	0.91
T (28)	12.7	15.5	8.8	11.3	11.5	12.0	9.8	18.5	0.81
E (105)	13.2	16.3	8.5	10.5	11.0	11.4	10.2	19.0	0.89
M (168)	13.8	16.3	8.9	10.2	10.8	11.3	10.4	18.2	0.92
<i>Pile B: 72% grape marc + 28% cattle manure</i>									
I (0)	11.8	14.7	9.3	12.0	11.9	12.2	10.0	18.2	0.82
T (28)	12.4	15.2	9.2	11.5	11.6	12.0	10.3	17.9	0.86
E (105)	12.4	14.7	10.1	11.5	11.8	11.9	10.7	17.1	0.89
M (168)	11.9	15.2	9.5	10.2	10.7	11.8	11.3	19.3	0.96
<i>Pile C: 67% exhausted grape marc + 33% poultry manure</i>									
I (0)	13.6	16.7	9.2	12.3	9.1	10.9	10.8	17.5	0.99
T (28)	13.4	15.7	10.1	12.3	9.9	11.1	11.3	16.2	1.02
E (105)	13.6	15.9	10.5	12.1	9.5	10.6	11.2	16.6	1.06
M (168)	14.9	17.6	10.0	10.6	8.5	10.0	10.8	17.5	1.08

^a Days in brackets.

I: initial phase of composting; T: thermophilic phase of composting; E: end of the bio-oxidative phase; M: maturity phase.

doi:10.1371/journal.pone.0138925.t004

OH in-plane bend of carboxylic acids, the CO₂ stretch of carboxylates and the aliphatic CH₂ group of alkanes. The band at 1384 cm⁻¹ was assigned to nitrate and inorganic components as carbonates absorb at 875 cm⁻¹. However, a visual inspection of the FT-IR spectra bands of the samples did not show valuable differences among the samples during the composting process. In order to detect possible variations of the FT-IR bands during composting, the relative absorbance (rA) of certain signals was used [11, 20]. The relative absorbance is the height of one distinct band multiplied by 100 and divided by the sum of all compared band heights [42]. Bands heights were measured and corrected referring to the chosen baseline by OMNIC 5.1b software. Eight bands were used to calculate relative absorbances (rA): 2927, 2854, 1640, 1548, 1428, 1384, 1037, and 875 cm⁻¹ (Table 4).

In this experiment, only the rA ratio between 1037 and 1384 cm⁻¹ signal showed changes with time and type of pile, associated to the infrared (IR) spectra bands assigned to the C/N ratio (1037 and 1384 cm⁻¹). Piles B and C showed increases of 17 and 9% in this ratio during the composting that were negatively correlated to the observed increase of the TOC/TN ratio using the classical analytical approach, which could be used as indicator of compost stability. In addition, there was an increase in the values of rA of signals attributed to C aliphatic (2927 cm⁻¹ band); however, the latest aspect was only clear for pile C. These results could be explained by the fact that these signals are generated by molecules of vegetable origin, very resistant to degradation, which could induce a concentration effect, since other labile compounds are degraded during the composting process.

The CP-MAS ¹³C-NMR spectra show several principal peaks corresponding to the samples collected at the beginning of the composting process at 204, 175, 142, 130, 105, 72, 62, 55, 33, 30 and 24 ppm (Fig 6). An increase of alkyl C in the 0–50 ppm region, associated to the degradation of aliphatic components was measured for the sample of pile B. This result could be due to the breakdown of polysaccharides, presumably in higher amount in pile B due to the use of GM as component, yielding simple alkyl chains [21, 23]. A shoulder appears around 25 ppm in

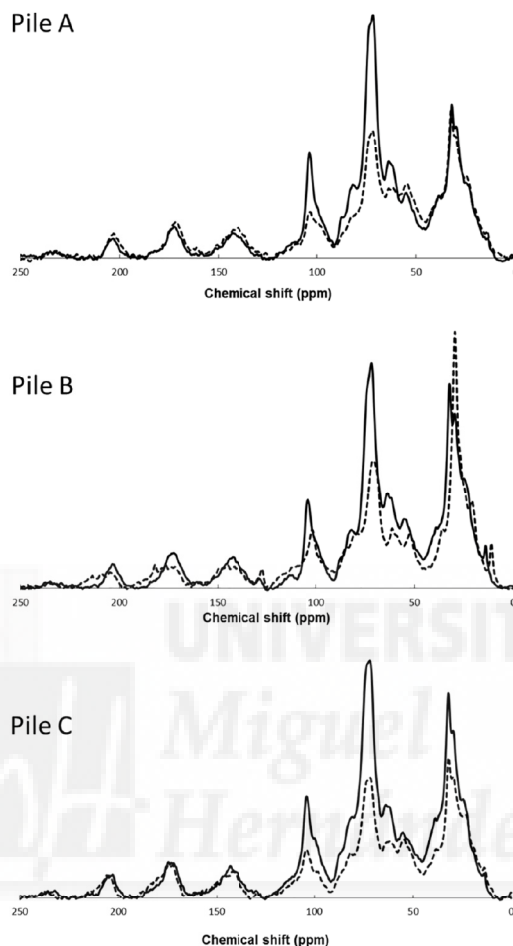


Fig 6. CPMAS ^{13}C -NMR spectra of the samples of piles A, B and C during composting. Beginning (solid line) and end (dotted line).

doi:10.1371/journal.pone.0138925.g006

CP-MAS ^{13}C -NMR spectra, indicating the presence of methyl groups in alkyl chains. The methyl group presents an elevated mobility and, therefore, a weak coupling [11]. At 30 and 33 ppm, appear the methyl and methylene groups, respectively. The main difference between methyl and methylene groups is related to carbon dipolar interactions with linked protons. The peak that appears around 55 ppm in CP-MAS ^{13}C -NMR spectra supports the assignment to $\text{C}\alpha$ of polypeptides [43]. However, the signal at 55 ppm in CP-MAS ^{13}C -NMR spectra can be also assigned to O-CH₃ groups in lignin (phenolmethoxyl of coniferyl and sinapyl moieties) and in hemicellulose (glucuronic acid in xylan) [19]. These composts principally derived from plant and organic remains, and thus, contain different biomolecules, such as proteins and peptides, as well as lignin and hemicellulose. So, the signal around 55 ppm has contribution from $\text{C}\alpha$ of polypeptides and O-CH₃ groups in lignin and in hemicellulose [44]. Also, the spectra were dominated by a strong signal around 72 ppm, assigned to cellulose and hemicellulose in

Table 5. Relative intensity (%) of each C type by integration of the solid-state ¹³C NMR spectra of the compost samples. The chemical shift regions were: A) alkyl (45 to -10 ppm); B) N-alkyl/methoxy (60–45 ppm); C) O-alkyl (95–60 ppm); D) O2-alkyl (110–95 ppm); E) aromatic (145–110 ppm); F) O-aromatic (165–145 ppm); G) carbonyl (210–165 ppm).

Composting phase ^a	Chemical shift regions							Alkyl/O-Alkyl ratio
	A	B	C	D	E	F	G	
<i>Pile A: 76% exhausted grape marc + 24% cattle manure</i>								
I (0)	30.7	17.0	31.7	7.8	3.3	3.5	6.1	0.97
T (28)	36.4	15.9	23.2	8.0	5.7	3.7	7.3	1.60
E (105)	37.9	16.1	21.2	7.7	6.3	3.9	6.9	1.79
M (168)	37.3	14.3	15.5	6.9	7.1	4.8	14.2	2.40
<i>Pile B: 72% grape marc + 28% cattle manure</i>								
I (0)	33.6	15.3	28.6	8.5	2.9	3.7	7.4	1.18
T (28)	34.3	13.7	28.1	9.2	3.6	3.6	7.5	1.22
E (105)	33.3	14.8	29.1	9.5	3.8	3.0	6.6	1.14
M (168)	34.9	15.2	25.9	8.5	3.3	4.0	8.2	1.35
<i>Pile C: 67% exhausted grape marc + 33% poultry manure</i>								
I (0)	30.8	14.2	30.5	10.5	3.5	3.5	7.0	1.01
T (28)	34.4	14.6	26.9	8.5	3.2	4.0	8.5	1.28
E (105)	33.9	15.5	26.8	8.9	3.7	3.9	7.5	1.27
M (168)	34.3	15.5	23.6	7.9	3.4	5.0	10.2	1.45

^a Days in brackets.

I: initial phase of composting; T: thermophilic phase of composting; E: end of the bio-oxidative phase; M: maturity phase.

doi:10.1371/journal.pone.0138925.t005

CP-MAS spectra. The chemical shift at 105 ppm has been assigned to different carbons of lignin-type moieties in CP-MAS spectra: The C2 carbons of both guaiacyl and syringyl lignin structures and the C6 carbon of syringyl units. This peak could be also attributed to quaternary aromatic carbons in tannins [11]. However, the low signal to noise (S/N) ratio in these spectra made difficult the assignment. In the CPMAS ¹³C-NMR spectra, the region between 110 ppm and 170 ppm can be divided in two sub-regions: the first one, between 110–140 ppm is assigned to non-substituted aromatic C and C-substituted aromatic carbons [45]. The second region, between 140–160 ppm is attributed to aromatic carbons linked to O or N. The first region only shows peaks at 112 and 130 ppm. The second sub-region, between 140–160 ppm, exhibits peaks usually attributed to lignin or tannins [11]. The peak centered at 142 ppm is attributed to methoxy-substituted or hydroxy-substituted phenyl C [11]. The peak at 153 ppm is assigned to oxygen-substituted aromatic C, including both C-OCH3 and C-OH groups [46]. Also, the region between 170–210 ppm is assigned to carbonyl/carboxyl carbons of ester and amide groups [46]. The contribution of amides at the signals in this region should be important, because the nitrogen content is high (Table 5).

The area under the curves in the CP-MAS ¹³C-NMR spectra was calculated for the different regions (the regions are detailed in Materials and Methods section) (Table 5). The main C types are O-alkyl (95–60 ppm) and alkyl (45 to -10 ppm). These two regions experimented opposite evolutions with time. The O-alkyl (from cellulose and hemicellulose) signals decreases with the composting time, especially in piles A and C (Fig 6 and Table 5). Moreover, in all the piles, the intensity of the alkyl signals (from aliphatic chains, such as lipids, cutin or suberin) increases in the mature composts. Aliphatic structures of cutin and suberin molecules are resistant to biodegradation and thus, these molecules could have been accumulated throughout the composting process [36]. This shows a concentration effect over the C-alkyl by a preferential

Table 6. Main properties of the mature composts obtained (dry matter basis).

Parameter	Compost A	Compost B	Compost C
pH	7.37 ± 0.01	7.98 ± 0.01	7.62 ± 0.02
EC (dS m ⁻¹)	2.19 ± 0.05	2.88 ± 0.02	1.57 ± 0.02
OM (%)	80.7 ± 0.9	83.6 ± 0.3	76.7 ± 0.3
TN (g kg ⁻¹)	2.64 ± 0.04	2.69 ± 0.01	3.22 ± 0.01
P (g kg ⁻¹)	5.5 ± 0.2	4.7 ± 0.1	9.0 ± 0.4
Na (g kg ⁻¹)	6.1 ± 0.0	4.7 ± 0.2	1.8 ± 0.1
K (g kg ⁻¹)	18.9 ± 0.6	27.8 ± 0.1	18.8 ± 0.3
Ca (g kg ⁻¹)	39.7 ± 0.4	33.5 ± 2.1	66.0 ± 2.8
Mg (g kg ⁻¹)	4.6 ± 0.5	4.7 ± 0.3	4.3 ± 0.3
Fe (mg kg ⁻¹)	1214 ± 46	1364 ± 111	984 ± 53
Mn (mg kg ⁻¹)	120 ± 1	101 ± 9	173 ± 2
Cu (mg kg ⁻¹)	32.8 ± 0.3	34.4 ± 0.1	58.5 ± 0.6
Zn (mg kg ⁻¹)	160 ± 4	132 ± 2	165 ± 5
WSPOL (mg kg ⁻¹)	552 ± 2	982 ± 8	432 ± 29
GI (%)	78.2 ± 1.9	68.4 ± 1.4	61.8 ± 0.3

EC: electrical conductivity; OM: organic matter; TN: total organic nitrogen; WSPOL: water-soluble polyphenols; GI: germination index. Values reported as mean ± standard error (n = 3).

doi:10.1371/journal.pone.0138925.t006

degradation of sugar polymer, as cellulose and hemicellulose, during the composting process (Fig 6) [36]. This preferential degradation pathway of cellulose and hemicellulose observed in the CP-MAS ¹³C-NMR data agreed with the previous thermal analysis data. Minor components in the CP-MAS ¹³C-NMR spectra of the compost samples were carbonyl (210–165 ppm), O-aromatic (165–145 ppm), aromatic (145–110 ppm), O2-alkyl (110–95 ppm), and N-alkyl/methoxy (60–45 ppm) [37]. The scatter of the data (Fig 6) could reflect the non-quantitative characteristic of the CP-MAS ¹³C-NMR technique, as the errors show (the observable carbon contents for this type of compost samples were generally around 60–66%).

Quality of the composts obtained

The main physico-chemical, chemical and biological properties of the final composts obtained are shown in Table 6. The composts obtained had final pH values close to neutrality and within the range (6.0–8.5) suggested as suitable for compost [47]. The EC values in all the composts were close to 2 dS/m, probably due to the presence of manure in the formulation of all the piles, showing the composts elaborated with CM (A and B), the greatest EC values. However, these values were similar or lower to those reported in composts with similar origin [7, 8, 10].

Organic matter (OM) concentrations were similar in all the composts and higher than the minimum values established by the Spanish and the European legislation (35% and 30%, respectively for OM) [48, 49]. TN contents were greater than 2% in all the composts, which were affected by the manure nature, showing the compost elaborated with PM (compost C) the highest TN concentrations. These contents were similar to those reported in composts elaborated using agroindustrial wastes and manures [8, 10, 12, 28, 29, 32]. The concentrations in other macronutrients, such as P and K, were higher or similar to those found in other materials usually considered as organic amendments, such as composts from agroindustrial wastes and manures [12] K contents in the compost B, elaborated using GM, were significantly higher than in the rest, due to the higher contents of water-soluble elements in this material [2], while P contents were similar in the composts A and B, elaborated using CM, and lower than in

compost C, due to the use of PM. Contents of Ca ranged between 34–66 g/kg, showing compost C higher levels, and Na contents were significantly lower than those reported for manure-derived composts [29], this aspect being an additional added value of these composts. The micronutrient concentrations were similar or lower than those observed in composts from agroindustrial wastes and manures, previously mentioned, the values of Cu and Zn being lower than the limit values established for compost by the Spanish legislation and the European guidelines [48, 49].

Regarding other parameters related to the compost maturity and/or stability, the contents in water-soluble polyphenols, compounds that in high levels inhibit the germination [8], were quite lower than those observed in the raw materials. All the composts also showed absence of phytotoxicity, with values of the germination index > 50%, the minimum value established by Zucconi et al. [24].

Conclusions

In conclusion, the classical analytical methods have shown a suitable development of the composting process in all the piles, with a more significant effect of the winery-distillery waste used than of the type of manure, but obtaining in all the scenarios end-products with suitable properties and a good degree of maturity for their agricultural use. However, the classical analytical approach has also been shown to be ineffective to study the humification process during composting of this type of materials. Therefore, thermal analysis techniques has been useful to elucidate the degradability of the remaining material and additionally, to assess qualitatively the rate of OM stabilization and recalcitrant C in the compost samples; FT-IR has allowed to identify functional groups in composting, which indicates composted material stability and maturity; while CPMAS ^{13}C -NMR has provided semi-quantitatively partition of C compounds and structures during the process, being especially interesting their variation to evaluate the biotransformation of each C pool, especially in the comparison of recalcitrant C vs labile C pools, e.g. Alkyl /O-Alkyl ratio. Therefore, the combination of instrumental techniques clearly complemented the existing classical analytical tools, especially those based on non-specific chemical determinations. Also, the knowledge of the structural and functional nature of mature compost will help to predict the behavior of compost in agronomic uses.

Supporting Information

S1 Fig. FTIR spectra of the samples of piles A and B.
(TIF)

S1 Table. Evolution physico-chemical and other chemical parameters during composting.
(DOCX)

Acknowledgments

This paper has been written in the framework of the project associated to the reference PTQ-12-05655 of the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (Plan Nacional de Investigación Científica, Desarrollo e Innovación Tecnológica (I+D+i) 2008–2011).

Author Contributions

Conceived and designed the experiments: MAB FCME RM MDPM CP APE. Performed the experiments: ATC PG JMM MAB FCME RM. Analyzed the data: ATC PG JMM MAB FCME RM MDPM CP APE. Contributed reagents/materials/analysis tools: ATC PG JMM MAB

FCME RM MDPM CP APE. Wrote the paper: ATC PG JMM MAB FCME RM MDPM CP APE.

References

1. OIV. The OIV's assessment of the world vitiviniculture situation. Organisation Internationale de la Vigne et du Vin. Available: <http://www.oiv.int>.
2. Bustamante MA, Moral R, Paredes C, Pérez-Espinosa A, Moreno-Caselles J, Pérez-Murcia MD. Agrochemical characterisation of the solid by-products and residues from the winery and distillery industry. *Waste Manage.* 2008; 28: 372–380.
3. Arvanitoyannis IS, Ladas D, Mavromatis A. Potential uses and applications of treated wine waste: a review. *International Journal of Food Science and Technology* 2006; 41: 475–487.
4. Bernal MP, Albuquerque JA, Moral R. Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. A review. *Bioresource Technology* 2009; 100: 5444–5453. doi: [10.1016/j.biortech.2008.11.027](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.11.027) PMID: [19119002](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19119002/)
5. Moldes AB, Vázquez M, Domínguez JM, Díaz-Fierros F, Barral MT. Evaluation of mesophilic biodegraded grape marc as soil fertilizer. *Appl Biochem Biotech.* 2007; 141: 27–36.
6. Paradelo R, Moldes AB, Barral MT. Evolution of organic matter during the mesophilic composting of lignocellulosic winery wastes. *J Environ Manage.* 2013; 116: 18–26. doi: [10.1016/j.jenvman.2012.12.001](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.12.001) PMID: [23274586](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23274586/)
7. Ranalli G, Bottura G, Taddei P, Garavani M, Marchetti R, Sorlini C. Composting of solid and sludge residues from agricultural and food industries. Bioindicators of monitoring and compost maturity. *J Environ Sci Health* 2001; A36, 4: 415–436.
8. Bustamante MA, Paredes C, Marhuenda-Egea FC, Pérez-Espinosa A, Bernal MP, Moral R. Co-composting distillery wastes with animal manure: carbon and nitrogen transformations and evaluation of compost stability. *Chemosphere* 2008; 72: 551–557. doi: [10.1016/j.chemosphere.2008.03.030](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.03.030) PMID: [18466954](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/18466954/)
9. Fernández FJ, Sánchez-Arias V, Villaseñor J, Rodríguez L. Evaluation of carbon degradation during co-composting of exhausted grape marc with different biowastes. *Chemosphere* 2008; 73: 670–677. doi: [10.1016/j.chemosphere.2008.07.007](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.007) PMID: [18715609](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/18715609/)
10. Bustamante MA, Paredes C, Moral R, Moreno-Caselles J, Perez-Murcia MD, Perez-Espinosa A, et al. Co-composting of distillery and winery wastes with sewage sludge. *Water Sci Technol.* 2007; 56: 187–192. PMID: [17849994](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/17849994/)
11. Martínez-Sabater E, Bustamante MA, Marhuenda-Egea FC, El-Khattabi M, Moral R, Lorenzo E, et al. Study of the evolution of organic matter during composting of winery and distillery residues by classical and chemometric analysis. *J Agric Food Chem.* 2009; 57: 9613–9623. doi: [10.1021/jf901027v](https://doi.org/10.1021/jf901027v) PMID: [19795879](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19795879/)
12. Bustamante MA, Suárez-Estrella F, Torrecillas C, Paredes C, Moral R, Moreno J. Use of chemometrics in the chemical and microbiological characterization of composts from agroindustrial wastes. *Biore-source Technol.* 2010; 101: 4068–4074.
13. Castaldi P, Alberti G, Merilla R, Melis P. Study of the organic matter evolution during municipal solid waste composting aimed at identifying suitable parameters for the evaluation of compost maturity. *Waste Manage.* 2005; 25: 209–213.
14. Baffi C, Dell'Abate MT, Nassisi A, Silva S, Benedetti A, Genevini PG, et al. Determination of biological stability in compost: A comparison of methodologies. *Soil Biol. Biochem.* 2007; 39: 1284–1293.
15. Albrecht R, Verrecchia E, Pfeifer HR. The use of solid-phase fluorescence spectroscopy in the characterization of organic matter transformations. *Talanta* 2015; 134: 453–459. doi: [10.1016/j.talanta.2014.11.056](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.11.056) PMID: [25618693](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/25618693/)
16. Dell'Abate MT, Benedetti A, Sequi PJ. Thermal methods of organic matter maturation monitoring during a composting process. *Therm Anal Cal.* 2000; 61: 389–396.
17. Smidt E, Lechner P. Study on the degradation and stabilization of organic matter in waste by means of thermal analyses. *Thermochim Acta* 2005; 438/1-2: 22–28.
18. Marhuenda-Egea FC, Martínez-Sabater E, Jordá J, Moral R, Bustamante MA, Paredes C, et al. Dissolved organic matter fractions formed during composting of winery and distillery residues: evaluation of the process by fluorescence excitation-emission matrix. *Chemosphere* 2007; 68: 301–309. PMID: [17292449](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/17292449/)
19. Gómez X, Diaz MC, Cooper M, Blanco D, Morán A, Snape CE. Study of biological stabilization processes of cattle and poultry manure by thermogravimetric analysis and C-13 NMR. *Chemosphere* 2007; 68: 1889–1897. PMID: [17433408](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/17433408/)

20. Smidt E, Lechner P, Schwanninger M, Haberhauer G, Gerzabek MH. Characterization of waste organic matter by FT-IR spectroscopy: Application in waste science. *Appl Spectrosc*. 2002; 56: 1170–1175.
21. Chen YN. Nuclear magnetic resonance, infra-red and pyrolysis: application of spectroscopic methodologies to maturity determination of composts. *Compost Sci Util*. 2003; 11: 152–168.
22. Fialho LL, da Silva WTL, Milori DMBP, Simões ML, Martin-Neto L. Characterization of organic matter from composting of different residues by physicochemical and spectroscopic methods. *Biores Technol*. 2010; 101: 1927–1934.
23. Caricasole P, Provenzano MR, Hatcher PG, Senesi N. Evolution of organic matter during composting of different organic wastes assessed by CPMAS ¹³C NMR spectroscopy. *Waste Manage*. 2011; 31: 411–415.
24. Zucconi F, Pera A, Forte M, de Bertoldi M. Evaluating toxicity of immature compost. *BioCycle* 1981; 22: 54–57.
25. Wilson MA. *NMR Techniques and Applications in Geochemistry and Soil Chemistry*; Pergamon Press: Oxford, U.K., 1987.
26. Baldock JA, Smernik RJ. Chemical composition and bioavailability of thermally, altered *Pinus resinosa* (Red Pine) wood. *Org Geochem*. 2002; 33: 1093–1109.
27. Smernik RJ, Oades JM. The use of spin counting for determining quantitation in solid state ¹³C NMR spectra of natural organic matter. 2. HF-treated soil fractions. *Geoderma* 2000; 96: 159–171.
28. Bernal MP, Navarro AF, Roig A, Cegarra J, García D. Carbon and nitrogen transformation during composting of sweet sorghum bagasse. *Biol Fert Soils* 1996; 22: 141–148.
29. Bustamante MA, Restrepo AP, Albuquerque JA, Perez-Murcia MD, Paredes C, Moral R, et al. Recycling of anaerobic digestates by composting: effect of the bulking agent used. *J Cleaner Prod*. 2013; 47: 61–69.
30. Friedman M. Antibacterial, antiviral, and antifungal properties of wines and winery byproducts in relation to their flavonoid content. *J Agric Food Chem*. 2014; 62: 6025–6042. doi: [10.1021/jf501266s](https://doi.org/10.1021/jf501266s) PMID: [24945318](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/24945318/)
31. Paredes C, Roig A, Bernal MP, Sánchez-Monedero MA, Cegarra J. Evolution of organic matter and nitrogen during co-composting of olive mill wastewater with solid organic wastes. *Biol Fert Soils* 2000; 32(3): 222–227.
32. Bustamante MA, Albuquerque JA, Restrepo AP, de la Fuente C, Paredes C, Moral R, et al. Co-composting of the solid fraction of anaerobic digestates, to obtain added-value materials in agriculture. *Bio-mass Bioenerg*. 2012; 43: 26–35.
33. Said-Pullicino D, Erriquens FG, Gigliotti G. Changes in the chemical characteristics of water-extractable organic matter during composting and their influence on compost stability and maturity. *Bioresour Technol*. 2006; 98: 1822–1831. PMID: [16935491](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/16935491/)
34. Zbytynowski R, Buszewski B. Characterization of natural organic matter (NOM) derived from sewage sludge compost. Part 1: chemical and spectroscopic properties. *Bioresour Technol*. 2005; 96: 471–478. PMID: [15491829](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/15491829/)
35. Ali M, Bhatia A, Kazmi AA, Ahmed N. Characterization of high rate composting of vegetable market waste using Fourier transform-infrared (FT-IR) and thermal studies in three different seasons. *Biodegradation* 2012; 23: 231–242. doi: [10.1007/s10532-011-9502-0](https://doi.org/10.1007/s10532-011-9502-0) PMID: [21814814](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/21814814/)
36. Almendros G, Dorado J, González-Vila FJ, Blanco MJ, Lankes U. ¹³C NMR assessment of decomposition patterns during composting of forest and shrub biomass. *Soil Biol. Biochem*. 2000; 32: 793–804.
37. Smidt E, Eckhardt K, Lechner P, Schulten H, Leinweber P. Characterization of different decomposition stages of biowaste using FT-IR spectroscopy and pyrolysis-field ionization mass spectrometry. *Biodegradation* 2005; 16: 67–79. PMID: [15727156](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/15727156/)
38. Fernandez JM, Plaza C, Polo A, Plante AF. Use of thermal analysis techniques (TG-DSC) for the characterization of diverse organic municipal waste streams to predict biological stability prior to land application. *Waste Manage*. 2012; 32: 158–164.
39. El Ouaquodi FZ, El Fels L, Lemée L, Amblès A, Hafidi M. Evaluation of lignocellulose compost stability and maturity using spectroscopic (FTIR) and thermal (TGA/TDA) analysis. *Ecological Engineering* 2015; 75: 217–222.
40. El Ouaquodi FZ, El Fels L, Winterton P, Lemée L, Amblès A, Hafidi M. Study of humic acids during composting of lingo-cellulose waste by infrared spectroscopic and thermogravimetric/thermal differential analysis. *Compost Sci Util*. 2014; 22: 188–198.
41. Stevenson FJ. Extraction, fractionation and general chemical composition of soil organic matter. In: *Humus Chemistry*; Stevenson F. J., Ed.; Genesis, Composition, Reactions; Wiley: New York, 1982.

42. Haberhauer G, Rafferty B, Strebl F, Gerzabek MH. Comparison of the composition of forest soil litter derived from three different sites at various decompositional stages using FTIR spectroscopy. *Geoderma* 1998; 83: 331–342.
43. Mathers NJ, Xu Z, Blumfield TJ, Berners-Price SJ, Saffigna PG. Composition and quality of harvest residues and soil organic matter under windrow residue management in young hoop pine plantations as revealed by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. *For Ecol Manag.* 2003; 175: 467–488.
44. Nelson PN, Baldock JA. Estimating the molecular composition of a diverse range of natural organic materials from solid-state ^{13}C NMR and elemental analyses. *Biogeochemistry.* 2005; 72: 1–34.
45. Kögel-Knabner I. The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter. *Soil Biol. Biochem.* 2002; 34: 139–162.
46. Keeler C, Kelly EF, Maciel GE. Chemical–structural information from solid-state ^{13}C NMR studies of a suite of humic materials from a lower montane forest soil, Colorado, USA. *Geoderma.* 2006; 130: 124–140.
47. Hogg D, Favoino E, Centemero M, Caimi V, Amlinger F, Devliegher W, et al. Comparison of compost standards within the EU, North America and Australia, The Waste and Resources Programme (WRAP), Oxon, 2002.
48. BOE. Real Decreto 506/2013, de 28 de junio, sobre productos fertilizantes. *Boletín Oficial del Estado*, no 164 (July 10, 2013), Sec. I. 51119–51207.
49. EC. European Commission. Working Document. Biological treatment of Biowaste. 2nd draft. Available: http://europa.eu.int/comm/environment/waste/facts_en.htm.





4. Resumen de Resultados, Discusiones y Conclusiones

4. RESUMEN DE RESULTADOS, DISCUSIONES Y CONCLUSIONES

COMPOSTING OF THE SOLID PHASE OF DIGESTATE FROM BIOGAS PRODUCTION:
OPTIMIZATION OF THE MOISTURE, C/N RATIO, AND pH CONDITIONS

COMPOSTAJE DE LA FASE SOLIDA DEL DIGERIDO PROVENIENTE DE LA PRODUCCIÓN DE
BIOGÁS: OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE HUMEDAD, RELACIÓN C/N Y pH.

Ángel Torres-Climent, Julio Martín-Mata, Frutos Marhuenda-Egea, Raul Moral, Xavier
Barber, Maria Dolores Perez-Murcia, and Concepcion Paredes
Communications in Soil Science and Plant Analysis, 46 (2015) 197-207

El **objetivo** del presente trabajo fue la optimización mediante el desarrollo de un experimento de autocalentamiento de los parámetros pH, relación C/N y el contenido de humedad, para el compostaje de la fase sólida de un digestato (SFD) obtenido de la co-digestión anaerobia continua de una mezcla constituida por el 84% de estiércol de ganado vacuno, 7,4% de ensilaje de maíz y 8,6% de pulpa de melocotón, proveniente de un digestor industrial. Asimismo, se desarrolló un modelo matemático para intentar describir el efecto de las diferentes condiciones iniciales (humedad, pH y relación C/N) en el desarrollo del proceso de compostaje, que pudiera servir como herramienta de predicción y optimización del compostaje de digeridos para su posterior escalado industrial.

Para ello, el **diseño experimental** se estableció para determinar mediante pruebas de autocalentamiento (tests Dewar) el calentamiento espontáneo de diferentes mezclas con diferentes condiciones iniciales de humedad, relación C/N y pH, con el fin de establecer las condiciones óptimas de puesta en marcha necesarias para poder transferir este procedimiento a escala industrial. Se realizó la optimización factorial de humedad (50% y 70%) y la relación C/N (28, 31, 33 y 36). En el mejor tratamiento obtenido con los parámetros humedad - C/N, se llevó a cabo la optimización del pH (5.7, 7.0, 7.7 y 8.6). El experimento se desarrolló en las tres fases siguientes:

En la **primera etapa** se estudió la influencia de las variables humedad y relación C/N en la mezcla inicial. Para ello, se establecieron diferentes tests Dewar combinando ambas variables,

empleando dos condiciones de humedad (50 % y 70 %) y cuatro condiciones de la relación C/N (28, 31, 33 y 36), utilizándose polvo de cáscara de almendra (C/N de 84,4) como aditivo rico en carbono. En la **segunda etapa**, se utilizaron los mejores valores de humedad y relación C/N, en términos de incremento de la temperatura respecto a materia seca obtenidos en los tests Dewar, con diferentes condiciones iniciales de pH (5.7, 7.0, 7.7 y 8.6). Finalmente, en la **tercera fase**, una vez que se determinaron las condiciones iniciales óptimas de humedad, relación C/N y pH, se desarrolló un modelo matemático que pudiera describir el sistema en base a la humedad, la relación C/N y el pH, para poder establecer una herramienta de predicción para optimizar el compostaje de digeridos.

En cada una de las diferentes series de ensayos se establecieron las mismas **condiciones experimentales**. Para cada serie de ensayos se estableció un tiempo de duración de 96 h, durante el cual se midieron las temperaturas ambiente e interna de las mezclas y se registraron gráficamente cada 15 min por un sistema sensor de temperatura PASCO®. Cada 24 h, los recipientes Dewar se aireaban durante 2 min mediante la apertura de los mismos. La optimización de la humedad se realizó llenando el recipiente Dewar (por triplicado) con la misma cantidad de material (sobre materia seca), usando 2/3 del volumen total del recipiente y ajustando la humedad deseada con agua desionizada. La optimización de la relación C/N inicial se llevó a cabo de forma similar a la de la humedad, mediante la adición de polvo de cáscara de almendra a una masa de material (por triplicado), también equivalente a 2/3 del volumen total del recipiente. Para la optimización del pH inicial, se llevó a cabo la adición de ácido clorhídrico (HCl) y el valor de pH obtenido se verificó en extracto de agua 1:10 (w/v) transcurridos 10 minutos, en las mismas condiciones que los anteriores ensayos.

Las **determinaciones analíticas** realizadas en las muestras tomadas al inicio y final (96 h) de cada serie de experimentos, fueron el contenido de carbono total, nitrógeno total, carbono soluble en agua, nitrógeno soluble en agua, pH y la conductividad eléctrica. Para establecer las condiciones óptimas para el compostaje del residuo considerado, relacionadas con el aumento de la temperatura por materia seca, se llevó a cabo un análisis de correlación múltiple basado en las variables humedad (H), relación C/N y pH.

Los **resultados** obtenidos pueden ser clasificados por etapas, siendo expresados como incremento neto de la temperatura por unidad de masa, para evitar interferencias asociadas al recubrimiento o inercia térmica (Rodríguez-Cochón, 2011). Durante la **etapa 1 (humedad y optimización de C/N)** se encontró un mayor aumento de la temperatura con una humedad inicial del 50 % frente a la del 70 %, confirmándose mejores condiciones para el desarrollo de los microorganismos aeróbicos, de acuerdo con Gomez et al. (2006). En el escenario del 50 % de humedad, la mezcla con relación C/N = 31 mostró el mayor incremento de temperatura, mientras que al 70 % de humedad, el mayor incremento de temperatura fue observado en la mezcla con relación C/N = 28. En la evolución de la temperatura, los ensayos con el 50 % de humedad mostraron una disminución de la diferencia de temperatura a medida que transcurría el tiempo, que podría estar asociada a la reducción del metabolismo microbiano por la disminución de la disponibilidad de compuestos lábiles. Sin embargo, todas las mezclas con 70 % de humedad siguieron un patrón común, sin variación significativa durante el experimento, lo cual puede indicar una actividad biológica estacionaria y probablemente un débil aumento de la actividad microbiana asociada al lento secado de la mezcla durante el experimento (McKinley et al., 1985b).

El **mayor incremento de temperatura** por unidad de masa, expresada respecto a materia fresca, se encontró en las muestras al 50% de humedad, con incrementos del orden del 177-200 %, respecto a las muestras al 70% para todas las relaciones C/N, excepto en el valor de 28. Sin embargo, si se expresa respecto a materia seca, el mayor incremento de temperatura se encuentra en escenarios con el 50% de humedad (asociado a la relación C/N = 31), siendo este resultado similar al del ensayo del 70% de humedad y con relación C/N = 28. Para los ensayos con humedad del 70%, se encontró una relación lineal del aumento de temperatura con la relación C/N: $\Delta T/m$ (°C/kg) = - 0,3941 x (C/N) 15,85 (coeficiente de correlación de 0,97 y t de Student (8.2) con significación < 1 %). Sin embargo, para el escenario de 50% de humedad, se encontró un máximo para la relación C/N igual a 31. Por tanto, la **humedad** es un parámetro clave para el control del proceso, con el fin de desarrollar de forma más rápida y eficiente el compostaje en condiciones industriales en las que el tiempo de compostaje y, sobre todo, del período termofílico debe ser reducido para maximizar la capacidad de procesamiento de las plantas. Adicionalmente, el exceso de humedad es capaz de reducir la disponibilidad de oxígeno a los microorganismos causando condiciones anaeróbicas (Weppen et al., 1998) y menor

autocalentamiento. Por tanto, el análisis de los resultados de esta etapa mostró que los procedimientos de autocalentamiento **óptimos** se obtuvieron con una humedad del 50 % y con una relación de nutrientes C/N entre 28 y 31. Por otra parte, el pH inicial y la conductividad eléctrica se vieron afectados por la corrección de la relación C/N con el polvo de almendra. El **pH** se mantuvo o aumentó en casi todos los ensayos, estos cambios estando principalmente asociados al mayor o menor valor de la relación C/N, asociada a la disponibilidad de nutrientes para los microorganismos, y también a la capacidad tampón de la materia orgánica en estas condiciones. La **conductividad eléctrica** varió con los escenarios de C/N y humedad, lo que refleja variaciones de iones relacionadas con emisiones gaseosas y pérdidas de masa. Respecto al **análisis de la fracción hidrosoluble** de C y N, éstas pueden reflejar mejor que el contenido total, la dinámica en los ensayos de Dewar y también proporcionar una mejor predicción sobre el patrón de biodegradabilidad. La corrección de la relación C/N utilizando cáscara de almendra aumentó el C soluble en agua y disminuyó el N soluble en agua. En general, se observaron disminuciones de C y N soluble al final del período experimental, más alto para el escenario de humedad al 50 %, probablemente asociado a la inmovilización del N, en comparación con el de 70 % de humedad, posiblemente debido a la producción de amoníaco en condiciones anóxicas facultativas (Tejada et al., 2009; Moral et al., 2012).

En la **fase 2 (optimización del pH)**, considerando las condiciones óptimas del 50 % de humedad y la relación C/N = 28, el mejor comportamiento de autocalentamiento se obtuvo para las mezclas con el valor de pH = 7,7. Sin embargo, las mezclas sin corrección de pH (pH 8,6) produjeron el segundo mejor perfil de temperatura, pero la alcalinidad tendió a aumentar a través de los procesos de compostaje, a partir de pH de 8,6 lo que podría generar un pH indeseable en el compost final (Moral et al., 2009). En este estudio, el cambio de sólo 0,7 unidades de pH provocó una disminución significativa de la temperatura neta. El valor de pH 5,7 fue el peor valor, implicando la inhibición de los procesos de descomposición bacteriana o el fortalecimiento de microbiota vinculada a transformaciones de ácido láctico con un menor comportamiento exotérmico (Moreno et al., 2008).

En la **fase 3 (modelo matemático)** el uso del análisis de correlación múltiple y análisis estadístico permitió correlacionar el incremento de temperatura medio por unidad de masa, y

los factores predictivos elegidos para explicar el comportamiento de la respuesta fueron la relación (C/N), la humedad y pH inicial. El modelo obtenido estuvo dado por la ecuación:

$$\left(\frac{\Delta T}{m}\right) = 17,85 - 0.293 \cdot \left(\frac{C}{N} \text{ ratio}\right) - 0,201 \cdot \text{Humidity (\%)} + 0.956 \cdot \text{pH}$$

($\Delta T/m$) incremento medio de temperatura por unidad de masa ($^{\circ}\text{C} / \text{kg}$)

(C/N) relación carbono/nitrógeno inicial

(H) porcentaje de humedad

(pH) pH inicial

Las **condiciones** de aplicación del **modelo** estuvieron marcadas por las condiciones experimentales: relación C/N de 28 a 36, humedad de 50 % a 70 % y pH de 5.7 a 9.1 y tiempo de 0-96 horas. El modelo obtenido mostró un coeficiente de determinación $R^2 = 0.80$ y un coeficiente de correlación múltiple de 0,91, valores muy importantes teniendo en cuenta la variedad de factores biológicos, físicos, químicos implicados y, con un valor F de 12,30, muy por encima de su valor crítico (0,0023). Por lo tanto, existe una relación significativa entre las variables respuesta y predictoras seleccionados para el proceso. Para probar la **validez** del modelo de construcción, se encontró una buena correlación (pendiente 0,973 y $R^2 = 0,77$) entre el incremento de temperatura promedio por unidad de masa predicho y el experimental. Por tanto, el modelo propuesto proporcionaba información acerca de las condiciones iniciales óptimas para el compostaje en este escenario, proporcionando un procedimiento fácil y de bajo coste para el escalado a compostaje industrial.

Conclusiones

La optimización del compostaje de los flujos de residuos industriales requiere gran cantidad de tiempo, especialmente debido a la gran heterogeneidad de los residuos y a la determinación de las condiciones de puesta en marcha. Este estudio valida y desarrolla un procedimiento sencillo utilizando ensayos autotérmicos Dewar para obtener un modelo matemático que cubre los tres principales parámetros de puesta en marcha (humedad, relación C/N y pH inicial) para el compostaje de este tipo específico de residuo.

Para el flujo de residuos de la fase sólida de digestato (SFD) proveniente de una co-digestión anaerobia continua estiércol de ganado vacuno al 84% con un 7,4% de ensilaje de maíz y 8,6% de jugo pulpa de melocotón, se han obtenido las condiciones óptimas iniciales (humedad 50 %, relación C/N 31, y pH 7,7) y un modelo matemático asociado que explica el 80 % de la variabilidad de la temperatura:

$$\left(\frac{\Delta T}{m}\right) = 17,85 - 0.293 \cdot \left(\frac{C}{N} \text{ ratio}\right) - 0,201 \cdot \text{Humidity (\%)} + 0.956 \cdot \text{pH}$$

Sin embargo, aunque el procedimiento y el modelo propuestos proporciona un fácil, de bajo coste y sencillo método de escalado a compostaje industrial, las conclusiones de esta investigación se deben validar a escala industrial para comprobar la reproducibilidad y el cumplimiento de las normas de estabilización, higienización y de calidad de la propuesta de mezclas.



**ENSAYOS PREVIOS DE OPTIMIZACION DE COMPOSTAJE MEDIANTE AUTOCALENTAMIENTO:
USO DE HERRAMIENTAS BAYESIANAS PARA SU MODELIZACIÓN**

**PREVIOUS OPTIMIZATION ASSAYS OF COMPOSTING BY SELF-HEATING:
USE OF BAYESIAN TOOLS FOR MODELING**

**Ángel Torres-Climent, Xavier Barber, María Dolores Pérez Murcia, Julio Martín-Mata,
Frutos Marhuenda-Egea, Aurelia Pérez Espinosa, Enrique Agulló,
María Ángeles Bustamante, Raul Moral**
**Red Española de Compostaje (2014) *De Residuo a Recurso: Estrategias de Gestión,
Tratamiento y Valorización*, 355-359**

El **objetivo** del presente trabajo fue optimizar el compostaje de lodos de depuradora en función del uso de diferentes agentes estructurantes procedentes de la jardinería urbana y de sus relaciones C/N iniciales. A su vez se trató de desarrollar un modelo Bayesiano para el autocalentamiento (variable respuesta) a través de modelos lineales generalizados jerárquicos que permitan recomendar dentro de una región de confianza la proporción óptima que maximice el calentamiento de la mezcla de lodo y poda.

Para ello se estableció un **diseño experimental** que permitiese estudiar los ensayos de autocalentamiento de mezclas de lodos de depuradora procedentes de cinco estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas y tres agentes estructurantes procedentes de jardinería urbana (césped, poda palmáceas y podas arbustivas), utilizando diferentes proporciones de mezcla con o sin adición (1%) de un corrector de la relación C/N inicial (cáscara de almendra con relación C/N = 102) con el fin de optimizar el proceso.

Los lodos estudiados fueron lodo 1 (Elche-Algorós), lodo 2 (Elche-Carrizales), lodo 3 (Elche-Arenales), lodo 4 (Orihuela) y lodo 5 (Torrevieja) y los residuos de poda utilizados fueron césped, palmera y arbustiva. El contenido de carbono inicial en los fangos oscilaba entre 35-40% y el de nitrógeno entre 5,6-6,7%. El pH inicial entre 6,1 y 7,3 y la conductividad eléctrica entre 2,2 y 4,9 para los lodos. Por su parte, los restos vegetales presentaban un contenido en carbono entre 39,4-47,9 y el nitrógeno entre 1,2-3,2. El tratamiento previo de los lodos era distinto para cada tipo: lodo 1, con estabilización anaerobia; lodos 2, 3 y 5, con aireación prolongada y lodo 4, con estabilización aerobia. Se desarrollaron por triplicado 30 experimentos en vasos Dewar de

5L, de 168 horas, controlando la temperatura interna y ambiental cada 15 min mediante un sensor de temperatura PASCO®, aireándose la mezcla cada 12 horas durante 2 minutos.

Al inicio y al final de cada experimento se tomaron muestras, en las que se analizó carbono y nitrógeno total, carbono y nitrógeno hidrosoluble, pH y conductividad eléctrica. Asimismo, se ha tratado de desarrollar un modelo Bayesiano para el autocalentamiento en función de la naturaleza del agente co-compostante y del lodo.

En cuanto a los **resultados**, se han expresado como incremento de temperatura respecto a la temperatura ambiente por kg de C orgánico inicial expresado sobre materia seca, para que los resultados fueran comparables entre sí. Se obtuvieron comportamientos diferentes de los lodos en función de su origen. En el **lodo** de Orihuela, se observó un comportamiento casi lineal positivo entre el porcentaje de lodo en la mezcla y el incremento de la temperatura y en los demás escenarios, el aumento del porcentaje de lodo pareció inducir una tendencia al descenso en la exotermia, resultado más esperable puesto que el aumento del lodo suele acarrear pérdida de eficiencia en la biodegradación del material.

Respecto al empleo de los diferentes **estructurantes** se observa que los restos de palmera permiten una mayor eficiencia en la gestión de los fangos por compostaje. El uso del **corrector de C/N** no favoreció la exotermia del proceso sino que pareció reducirla, al menos en el caso de los lodos de Orihuela, mientras que para lodos con diferente origen se observó el efecto contrario.

Por otro lado, la influencia de la **relación C/N** estableció 3 categorías para los lodos: el lodo de Orihuela, con clara relación inversa entre el calentamiento y la relación C/N inicial; lodo de Torre Vieja, que manifestó una dependencia menor con la relación C/N, probablemente porque el rango de los experimentos fue breve, y una tercera categoría (otro), para los restantes lodos que no mostraron una clara tendencia.

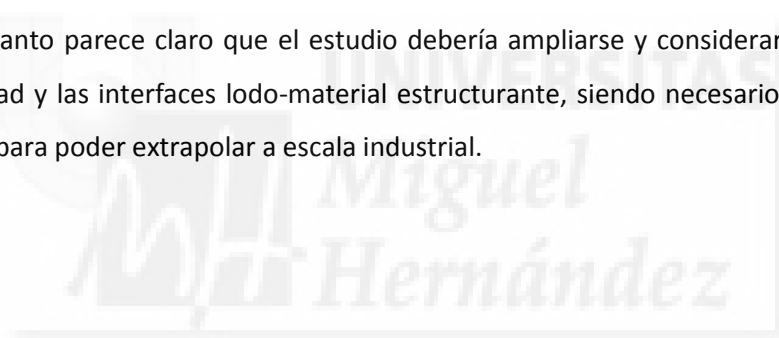
Las gráficas de dispersión permitieron establecer una modelización mediante estadística Bayesiana, con modelos jerárquicos, pudiendo observar que existen tres grupos de lodo (Orihuela, Torre Vieja y otro) en función de su comportamiento térmico, aunque todos ellos

dependen linealmente de la relación C/N inicial, obteniéndose la siguiente relación: Incremento térmico por kg C (sobre materia seca) = $A - 0,75 \cdot (C/N)$, donde el valor de la constante A es función del grupo de lodo y de si se usa o no corrector de C/N en el proceso.

Conclusiones

En conclusión, la corrección de mezclas iniciales con materiales con elevada relación C/N no generó una mejor respuesta en la exotermia del proceso y el aumento de la ratio C/N inicial redujo la eficiencia del proceso para el lodo de la EDAR de Orihuela. Por otro lado, a pesar del elevado número de ensayos usando variables de optimización muy definidas, no se obtuvieron resultados de modelización extrapolables a otros lodo-escenarios, manifestándose que en estos ensayos la configuración de las mezclas y del propio experimento condiciona los resultados.

Por tanto parece claro que el estudio debería ampliarse y considerarse las condiciones de aerobividad y las interfaces lodo-material estructurante, siendo necesarios ensayos a escala compostera para poder extrapolar a escala industrial.



OPTIMIZATION OF MEDLAR PRUNING WASTE COMPOSTING PROCESS BY CATTLE MANURE ADDITION

OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE COMPOSTAJE DE RESIDUOS DE PODA NÍSPERO MEDIANTE LA ADICIÓN DE ESTIÉRCOL DE GANADO

**Concepción Paredes, Joaquín Moreno-Caselles, Enrique Agulló,
F.J. Andreu, Ángel Torres-Climent, M. Ángeles Bustamante
Communications in Soil Science and Plant Analysis, 46 (2015) 228-237**

El **objetivo** de este trabajo fue estudiar el efecto de la adición de estiércol de ganado en el compostaje de los residuos de poda de níspero. Para ello se utilizó un **diseño experimental** con dos **pilas** diferentes, una con residuos de poda níspero (MPW) y otra con mezcla de residuos de poda níspero (MPW) y estiércol vacuno (CM) con las siguientes proporciones sobre peso fresco: P1: 100% MPW; P2: 60% MPW + 40% CM. En los **materiales originales**, la relación C_{org}/N_{total} fue de 43,4 para el residuo de níspero por su alto carácter lignocelulósico y de 11,9 para el estiércol. El contenido de nitrógeno total del estiércol fue superior al del níspero (2,76 frente a 1,15), mientras que el contenido de carbono orgánico fue superior en el níspero que en el estiércol (49,9 frente a 32,8). El pH y la conductividad eléctrica fueron mayores para el estiércol que para el residuo de poda (9,2 frente a 5,4 y 7,56 frente a 2,13). Las **mezclas**, de unos 140 kg cada una, fueron compostadas en un recipiente de compostaje (0,85 m de altura y 0,70 m x 0,70 m en la base) pasivamente aireado por convección natural mediante orificios en la base.

Cada pila se volteó en tres ocasiones (P1, a los 13, 23 y 33 días de compostaje y P2, a los 12, 22 y 32 días) para favorecer la homogeneización y la degradación de la materia orgánica. La humedad de las pilas se controlaba semanalmente con la adición de agua para mantener una humedad no inferior al 40 %. La etapa bio-oxidativa tuvo una duración de 41 días para ambas pilas y a continuación se dejaron madurar ambas pilas durante un mes. Las pilas se muestrearon a lo largo de todo el perfil, 4 veces durante la fase de bio-oxidativa y una vez más, al final del período de maduración, y en estas muestras se analizaron los siguientes parámetros: conductividad eléctrica, pH, materia seca, materia orgánica, nitrógeno total, carbono orgánico y fitotoxicidad (índice de germinación).

Como **resultados** destacables se observó que la adición de estiércol vacuno en P2 produjo un aumento más rápido de la **temperatura** en esta pila en comparación con P1. La pila P2 mostró los valores de temperatura más altos y por un período de tiempo más largo que la pila P1. Las temperaturas termófilas (>40 ° C) se alcanzaron en el día 2 y 13 en P2 y P1, respectivamente y la fase termófila tuvo una duración de 17 y 33 días en P1 y P2, respectivamente. Las temperaturas más bajas y la fase termófila más corta observadas en P1 podría ser debido al bajo valor de pH (pH < 6) de los residuos de poda níspero, que pudieron provocar la inhibición de la actividad de los microorganismos termófilos (Sundberg et al. (2004)). Se efectuaron tres **volteos** por pila que aumentaron la temperatura al aumentar la disponibilidad de la materia orgánica lábil presente en las partes externas de las mezclas. Desde el día 35, la temperatura comenzó a disminuir en ambas mezclas de compostaje, alcanzando una temperatura cercana a la ambiente, comenzando así la fase de maduración. En P2 se garantizó la máxima reducción de patógenos, ya que su temperatura superó los 55 ° C durante más de dos semanas.

El contenido de **materia orgánica** disminuyó a lo largo del proceso de compostaje en las dos pilas, desde los valores iniciales de 90,4 % para P1 y 78,6 % para P2 a los valores de 72,9 % para P1 y 57,8 % para P2. Las pérdidas de materia orgánica fueron significativas en las dos pilas durante la fase bio-oxidativa. Durante la primera etapa del proceso, se observó la tasa de mineralización más baja en la pila que contenía utilizando estiércol vacuno (P2). Además, en ambas pilas, se observó la tasa de mineralización más baja durante la fase de maduración, lo que indica la estabilidad del producto resultante de la fase bio-oxidativa. Al final del proceso, ambas pilas mostraron pérdidas similares de materia orgánica; 64 % para P1 y 59 % para P2. Las pérdidas de materia orgánica de ambas pilas siguieron una cinética de primer orden con curvas para su ajuste que permitió calcular los valores de los parámetros siguientes (desviación estándar entre paréntesis y SEE es el error típico de estimación).

$$\text{Pérdida de MO (\%)} = A (1 - e^{-kt})$$

Pila 1: A = 68.4 (5.9)	k = 0.0689 (0.0198)	A·k = 4.71
r ² = 0.9394	F = 63.01**	SEE = 6.83
Pila 2: A = 68.1 (5.1)	k = 0.0368 (0.0065)	A·k = 2.51
r ² = 0.9814	F = 212.49***	SEE = 3.47

Las ecuaciones obtenidas fueron significativas a $P < 0,001$ o $P < 0,01$. Los resultados de la pila P2 se ajustaron mejor a la cinética de primer orden que los de la pila P1, tal como mostraron los valores más bajos de F y R^2 . Los valores de A y k obtenidos quedaron cerca de los rangos encontrados por diferentes autores en otros experimentos de compostaje utilizando desechos agrícolas; A : 55 a 74 % y k : 0,0137-0,0598 día⁻¹ (Paredes et al 2000; Bustamante et al 2012). La pila que contenía únicamente los residuos de poda níspero (P1) mostró la mayor tasa de degradación, ya que mostró los valores más altos de k y del producto de $A \cdot k$.

En ambas pilas, los **contenidos de C_{org}** disminuyeron significativamente durante la fase de bio-oxidativa, siendo las concentraciones finales de C_{ORG} 42,4 % y 36,5 % para P1 y P2, respectivamente. El contenido de **nitrógeno total** para ambas pilas aumentó durante el proceso de compostaje, especialmente durante la etapa de bio-oxidativa, lo cual puede atribuirse a las pérdidas de N por volatilización o lixiviación y al efecto concentración debido a la mineralización de la materia orgánica, siendo el contenido final N_t de P2 más alto que la de P1. La evolución de C_{org} y N_t produjo una caída en la relación **C_{org}/N_t** , especialmente al comienzo del proceso de compostaje. Sólo P2 alcanzó un valor final de C_{org}/N_t relación < 20 , límite establecido para el compost maduro. Además, la adición de estiércol vacuno en P2 aumentó el valor inicial de **pH** en comparación con el valor inicial de este parámetro en P1, debido al carácter alcalino de estiércol. La descomposición de la materia orgánica provocó un aumento en el pH en P1 por la degradación de compuestos ácidos como aquellos con grupos carboxílicos y fenólicos y la mineralización de los compuestos orgánicos, tales como proteínas, aminoácidos y péptidos a compuestos inorgánicos, tales como NH_3 (Paredes et al. 2000). Sin embargo, el valor de pH se mantuvo constante durante el proceso de compostaje en P2.

Al final del proceso de compostaje, ambos composts mostraron valores de pH finales en el rango de (6,0-8,5), sugerido como adecuado para el uso agrícola del compost. La adición de estiércol vacuno en P2 aumentó el valor inicial de la **conductividad eléctrica**. Durante el compostaje, los valores de la conductividad eléctrica disminuyeron en ambas pilas, lo cual puede ser atribuido a la volatilización de amoníaco, la precipitación de las sales minerales y el lavado de sales por riego (Huang et al., 2004). El **índice de germinación (GI)** aumentó en ambas mezclas durante el compostaje a partir de valores inicialmente muy bajos (7 % y 21 % para P1 y P2, respectivamente) hasta valores superiores al 50 %, lo que indica una reducción significativa de la

fitotoxicidad y un nivel aceptable de germinación en los composts obtenidos (Zucconi et al. 1981), indicando que estos composts podrían utilizarse de manera segura en la agricultura sin efectos fitotóxicos.

Conclusiones

Con los resultados obtenidos se puede concluir que el compostaje de los residuos de poda níspero puede constituir un método viable para gestionar estos residuos y obtener compost con un uso agrícola potencial.

Por otra parte, se recomienda el uso de estiércol de ganado para la co-compostaje de los residuos de poda níspero, ya que su adición produjo un rápido aumento de la temperatura y prolongó la fase termófila, que mejoró la higienización del compost. Adicionalmente, la adición de estiércol de ganado excesivamente no sólo no aumentó el contenido salino del compost obtenido, sino que su uso incrementó el contenido de nitrógeno total y la estabilidad de materia orgánica del compost final (C_{org}/N_T relación de < 20).

CHEMICAL, THERMAL AND SPECTROSCOPIC METHODS TO ASSESS BIODEGRADATION OF WINERY-DISTILLERY WASTES DURING COMPOSTING

MÉTODOS QUÍMICOS, TÉRMICOS Y ESPECTROSCÓPICOS PARA ESTIMAR LA BIODEGRADACIÓN DE RESIDUOS VITIVINÍCOLAS DURANTE EL COMPOSTAJE

A. Torres-Climent, P. Gomis, J. Martín-Mata, M.A. Bustamante, F.C. Marhuenda-Egea, M.D. Pérez-Murcia, A., Pérez-Espinosa, C. Paredes, R. Moral.

El **objetivo** de este trabajo fue estudiar el proceso de co-compostaje de residuos de la industria vitivinícola con estiércoles, utilizando los métodos químicos clásicos junto con métodos instrumentales avanzados (análisis térmico, FT-IR y técnicas de CPMAS ¹³ CNMR) para evaluar el desarrollo del proceso y la calidad de los productos finales obtenidos.

El **diseño experimental** estuvo basado en la elaboración de tres pilas de compostaje (A, B y C) mediante el sistema de compostaje de volteo, utilizando como materiales iniciales residuos de la industria vitivinícola (orujo de bodega (GM) y orujo de desalcoholizado (EGM)) con dos estiércoles animales (estiércol vacuno (CM) y gallinaza (PM)). Las mezclas se prepararon utilizando las siguientes proporciones con respecto a peso seco (respecto a peso fresco entre paréntesis): Pila A: 76% EGM + 24% CM [70:30]; Pila B: 72% GM + 28% CM [70:30]; Pila C: 67% EGM + 33% PM [70:30]. Las mezclas (aprox. 150 kg), fueron depositadas en termocompostadores de 350 L y dimensiones 70 cm x 70 cm x 85 cm, fabricadas con polietileno y sistema lateral de ventilación natural para asegurar las condiciones aerobias. La humedad de las pilas se controló semanalmente, añadiendo la cantidad de agua necesaria para conseguir mantener una humedad no inferior al 40% y las mezclas fueron volteadas en seis ocasiones, para proporcionar aireación. La fase bio-oxidativa del compostaje se consideró acabada cuando la temperatura de las pilas fue próxima a la ambiental y no se produjo otro incremento de la misma con los volteos y a partir de entonces, las pilas se dejaron madurar durante dos meses.

Durante el proceso, se realizaron varios muestreos, realizando en las muestras obtenidas **determinaciones analíticas clásicas**, como el pH, la conductividad eléctrica (CE), la materia orgánica (MO) y sus pérdidas, el C orgánico total (TOC) e hidrosoluble (WSC), el N total (TN), las fracciones de C húmico, extraíble y fúlvico, elementos como el P, Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Mn y Zn,

el índice de germinación y los parámetros de humificación. Adicionalmente, los resultados correspondientes a las pérdidas de materia orgánica se ajustaron a una función cinética mediante el algoritmo de Marquardt-Levenberg, utilizando un modelo de cinética de primer orden para definir la degradación de la materia orgánica durante el compostaje.

Respecto a las **determinaciones instrumentales avanzadas**, se realizaron análisis térmicos, incluyendo análisis de termogravimetría (TG), termogravimetría derivada (DTG) y análisis térmico diferencial (DTA) y análisis espectroscópicos, como la espectroscopía de infrarrojo cercano con transformada de Fourier (FT-IR) y la espectroscopía de resonancia magnética nuclear en estado sólido (CPMAS ^{13}C NMR).

En el **análisis térmico**, las muestras fueron quemadas utilizando como condiciones una corriente de oxígeno/He (20/80 %) y un rango de temperatura de 25 a 650°C. Por otra parte, los **espectros de FT-IR** se recogieron en un rango de operación de 400 a 4000 cm^{-1} , utilizándose la técnica de reflexión total atenuada (ATR), mientras que los análisis de **resonancia magnética nuclear CPMAS ^{13}C** se realizaron operando a 125,75 MHz para ^{13}C en siete regiones: carbonilo (210-165 ppm), O aromático (165-145 ppm), aromático (145-110 ppm), O2 alquilo (110-95 ppm) O-alquilo, (95-60 ppm), N-alquil/metoxi (60-45 ppm), y alquilo (45--10 ppm).

Respecto a los **resultados obtenidos**, la evolución de la **temperatura** mostró un lento incremento en todas las mezclas al inicio del proceso, excepto para la pila B probablemente debido al mayor contenido de compuestos fácilmente degradables en el orujo de bodega (GM). Esta inhibición inicial de la fase termófila durante el compostaje de residuos vitivinícolas pudo deberse al carácter ácido y a la presencia de polifenoles, tal como ya ha sido observado por otros autores (Ranalli et al., 2001; Bustamante et al., 2007, 2013). Sin embargo, el uso de estiércol de vacuno (CM) como ingrediente en la pilas A y B indujo mejores condiciones en la mezcla inicial al reducir algunos de los factores limitantes como el carácter ácido, excepto en la pila C que no se vio dicho efecto positivo.

Los volteos reactivaron el proceso en todas las mezclas y según el índice exotérmico, EXI, la pila B con GM tuvo el comportamiento más exotérmico (1741 °C acumulados), mientras que

las pilas A y C con EGM mostraron comportamientos muy similares entre sí (1344 °C y 1317 °C, respectivamente).

Respecto a la **evolución de la materia orgánica**, se observó que el perfil de degradación siguió una ecuación cinética de primer orden: $OM (\%) = A (1 - e^{-kt})$, obteniéndose las siguientes ecuaciones, significativas a $P < 0,001$ (desviación estándar entre paréntesis):

Pila A: $A = 49,6 (8,1)$, $k = 0,0131 (0,0040)$, $RMS = 0,878$, $F = 65,8 *** 218$, $SEE = 4,89$

Pila B: $A = 44,2 (6,7)$, $k = 0,0215 (0,0072)$, $RMS = 0,769$, $F = 31,0 *** 219$, $SEE = 6,45$

Pila C: $A = 50,4 (9,1)$, $k = 0,0091 (0,0030)$, $RMS = 0,880$, $F = 95,8 *** 220$, $SEE = 5,99$

La máxima degradación de la materia orgánica (A) se observó en la pila C con orujo desalcoholizado (EGM), pero la mayor tasa de degradación fue observada en la pila B con orujo de bodega (GM), ya que este pila mostró los valores más altos de k y del producto de (A · k).

La **relación de TOC/TN** disminuyó en todas las pilas, con valores al final del proceso la inferiores a 20, indicando un adecuado grado de madurez. Sin embargo, en la pila C el valor inicial de TOC/TN fue menor que el valor de referencia para el compost maduro, hecho que demuestra la necesidad de usar diferentes parámetros para estimar la madurez de un compost. El contenido de **C hidrosoluble** disminuyó en todas las pilas debido a la degradación de compuestos hidrosolubles sencillos, mostrando al final del proceso valores cercanos o más bajos del 1,7 %. La relación carbono hidrosoluble frente al nitrógeno total (**WSC/TN**) también disminuyó en un 70%, 62% y 73 % respectivamente para A, B y C, con valores finales dentro del valor límite establecido para un compost maduro.

En cuanto a la evolución del **contenido en ácidos húmicos y fúlvicos** y de los índices de **humificación** no se observó la tendencia clásica de incremento a lo largo del compostaje, mostrándose en general una disminución, pudiendo atribuirse a la co-extracción alcalina y a la co-precipitación ácida parcial de componentes no humificados o no completamente, como los polifenoles, que ocultan la evolución de la fracción húmica, siendo ya descrita esta interferencia en el trabajo de Marhuenda-Egea et al. (2007). Este hecho mostró la alta dependencia de este tipo de parámetros del origen de los materiales iniciales utilizados, no siendo útiles para evaluar

la humificación en todos los tipos de composts, destacando la necesidad de usar otras técnicas para evaluar la madurez del compost.

Los resultados del **análisis termogravimétrico (TG)** mostraron un cambio claro en el intervalo de 250 °C a 550 °C, correspondiente a la combustión de los carbohidratos, los compuestos aromáticos y otras sustancias. En las tres pilas se observó que la cantidad de materia quemada en la muestra inicial fue superior que en la muestra de compost maduro a la misma temperatura, indicando este resultado una progresiva transformación de la biomasa en materia humificada.

En los perfiles DTG, se observaron tres picos asociados a la degradación de la materia orgánica: dos entre 250 y 400 °C y el tercero entre 450 y 500 °C. Los dos picos dentro de 250-420 °C podrían atribuirse a la combustión de los carbohidratos (celulosa y lignocelulosa) (Ali et al., 2012), componentes principales del material vegetal presente en los residuos vitivinícolas. El primer pico se redujo considerablemente con el tiempo en las pilas B y C; sin embargo, en la pila A sólo se observó un ligero cambio por la mayor disponibilidad de compuestos fácilmente degradables en B y C. Por otra parte, el contenido en carbohidratos disminuyó durante el compostaje debido a la degradación microbiana, implicando un enriquecimiento en material recalcitrante que se quema entre 450 y 500 °C, debido al efecto de concentración. Todo esto indica que muestras más estabilizadas requieren más energía para su descomposición, es decir, precisan temperaturas más altas para alcanzar las mismas pérdidas de masa, debido a que son más ricas en compuestos aromáticos complejos, mostrando la estabilización de la materia orgánica durante el compostaje.

Los perfiles de DTA mostraron dos picos exotérmicos (entre 250-400 °C y entre 400-580 °C), observándose una disminución en la intensidad relativa del primer pico que podía indicar la progresiva degradación de los carbohidratos y de los compuestos alifáticos. Además, se observó un aumento en la intensidad del segundo pico asociado a estructuras aromáticas complejas con altos pesos moleculares.

Los **índices R1 y R2** resumen las transformaciones de la materia orgánica observadas. R1 es la relación entre la pérdida de masa asociada en las dos principales reacciones exotérmicas en

TG y R2 es la relación de las áreas de los picos del análisis DTA. En todas las pilas, la relación R1 aumentó durante el compostaje, mostrando la cantidad relativa de la fracción más térmicamente estable con respecto a la menos estable. El comportamiento de R2 fue similar al de R1, pero la diferencia asociada entre muestras iniciales y finales fue mayor que en R1. La evolución de R2 mostró que la materia orgánica más lábil (p.ej. celulosa) que requiere menos energía para su combustión, desapareció durante las primeras etapas del proceso, permaneciendo una materia orgánica más compleja y, por tanto, con mayor estabilidad térmica, debida al efecto concentración y/o por la síntesis de novo de compuestos complejos.

Los resultados de los **espectros FT-IR** no mostraron diferencias en las bandas durante el proceso de compostaje y se utilizó la absorbancia relativa (rA) de 8 bandas (2927, 2854, 1640, 1548, 1428, 1384, 1037, y 875 cm^{-1}), aunque sólo la relación entre 1037 y 1384 cm^{-1} , asignada a la relación C/N mostró cambios con el tiempo y el tipo de pila. Las pilas B y C mostraron aumentos de esta relación del 17% y el 9% que se correlacionaron negativamente con el aumento observado de la relación de TOC/TN. Además, se observó un aumento en la absorbancia relativa rA de las señales atribuidas a C alifático (banda a 2925 cm^{-1}) que podría explicarse porque son generadas por moléculas vegetales, muy resistentes a la degradación que pueden sufrir un efecto de concentración.

Respecto los resultados del **análisis de espectroscopía CP-MAS ^{13}C -NMR**, en la pila B se midió un aumento mayor de C alquilo en la región de 0-50 ppm, asociado a la degradación de compuestos alifáticos, posiblemente polisacáridos, en mayor cantidad en la pila B debido al uso de orujo de bodega (GM). Se registraron diferentes señales: a 30 y 33 ppm, correspondiente a grupos metilo y metileno; a 55 ppm, asignada al $\text{C}\alpha$ de polipéptidos y/o a grupos O-CH_3 en lignina y en hemicelulosa; una fuerte señal que dominaba los espectros entorno a 72 ppm, asignada a celulosa y hemicelulosa; otra señal a 105 ppm, asignada a diferentes restos de tipo lignina. Aparte, otra región, entre 110 y 170 ppm se puede dividir en dos subregiones: entre 110-140 ppm, asignada a carbonos aromáticos, entre 140-160 ppm, asignada a carbonos aromáticos unidos a O o N de lignina o taninos, con una señal a 142 ppm, asignada a metoxi-sustituido o hidroxí-sustituido fenilo. El pico a 153 ppm se asignó a C aromático sustituido con oxígeno y entre 170 a 210 ppm, a carbono carbonilo y carboxilo de grupos éster y amida.

Adicionalmente, se calculó el área bajo las curvas, mostrando las regiones O-alquilo (95-60 ppm) y alquilo (45--10 ppm) evoluciones opuestas. Las señales de O-alquilo (de celulosa y hemicelulosa) disminuyeron, especialmente en las pilas A y C y sin embargo, las señales de alquilo (de cadenas alifáticas, tales como lípidos, cutina o suberina) aumentaron en los compost maduros, probablemente debido a la acumulación de estructuras alifáticas de moléculas de cutina y suberina, resistentes a la biodegradación. Este hecho un camino degradativo diferencial de la celulosa y la hemicelulosa, lo cual concuerda con los análisis termogravimétricos.

Respecto a la calidad de los composts obtenidos, se obtuvieron valores finales de **pH** cercanos a la neutralidad (6,0 a 8,5) y valores de la **CE** próximos a 2 dS/m, probablemente debido al uso de los estiércoles como ingredientes de las mezclas de compostaje. Las concentraciones de materia orgánica (OM) fueron similares entre los compost y superiores a los valores mínimos establecidos en la legislación española y europea. Los contenidos en **nitrógeno total TN** fueron superiores al 2% y estuvieron afectados por la naturaleza del estiércol. Las concentraciones en otros **macronutrientes**, como P y K, fueron mayores o iguales a los de otros materiales considerados como enmiendas orgánicas, como compost de origen agroindustrial y ganadero. Los contenidos de **Ca** variaron entre 34 y 66 g/kg, y el contenido de Na fue significativamente más bajo que los observados para compost derivados de estiércol. Las concentraciones de **micronutrientes** fueron similares o inferiores a las observadas en los compost de residuos agroindustriales y estiércoles, siendo los valores de **Cu y Zn** inferiores a los valores límite establecidos por la legislación. El contenido en **polifenoles** fue bastante inferior al observado en los materiales iniciales y todos los compost mostraron ausencia de fitotoxicidad, con valores del índice de germinación > 50%.

Conclusiones

Los métodos analíticos clásicos han mostrado un desarrollo adecuado del proceso de compostaje con un efecto más significativo del tipo de residuo vitivinícola utilizado que del tipo de estiércol, obteniendo en todos los escenarios propuestos productos finales con adecuadas propiedades y un buen grado de madurez para su uso agrícola.

Sin embargo, el enfoque analítico clásico ha demostrado ser ineficaz para estudiar el proceso de humificación de este tipo de materiales. Por tanto, las técnicas de análisis térmico han sido útiles para dilucidar la degradabilidad del material restante y, además, para evaluar cualitativamente la tasa de estabilización de la OM y del C recalcitrante; los análisis de FT-IR ha permitido identificar grupos funcionales en el compostaje que indican estabilidad y madurez; mientras la técnica CPMAS 13 C-NMR ha proporcionado semi-cuantitativamente el reparto y las estructuras de los compuestos de C durante el proceso, siendo especialmente interesante su variación para evaluar la biotransformación de cada reserva de C, especialmente en la comparación de la reserva de C recalcitrante C vs. la reserva de C lábil, por ejemplo la relación Alquilo/O-alquilo. Por tanto, la combinación de técnicas instrumentales claramente complementan las herramientas analíticas clásicas existentes, especialmente aquellas basadas en determinaciones químicas no específicas. Adicionalmente, el conocimiento de la naturaleza estructural y funcional del compost maduro ayudará a predecir el comportamiento del compost en usos agronómicos.





5. Conclusiones generales y perspectivas de futuro

5. CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS DE FUTURO

La gestión, tratamiento y valorización de residuos orgánicos generados por la agricultura, ganadería, industria agroalimentaria y la depuración de aguas residuales, tales como restos de poda, cosecha, estiércoles, digeridos de estiércoles, residuos vitivinícolas y lodos de estaciones depuradoras de agua, se ha convertido en una necesidad que apunta al compostaje como tratamiento idóneo para el reciclaje de estos materiales, pero que requiere de estudios científicos para aspirar a la optimización del proceso.

Las configuraciones de la pila de compostaje son infinitas a nivel de escala de trabajo, nivel tecnológico aplicado y de componentes residuales a combinar en el tratamiento. Sin embargo, mediante una metodología científica apropiada que considere los parámetros clave del proceso se puede optimizar las condiciones que aseguren una correcta exotermia del proceso, así como un producto final de adecuada calidad. En función de nuestros resultados, generados en escenarios concretos, usando ensayos de autocalentamiento, hemos obtenido una modelización sobre los parámetros clave de humedad, pH y relación C/N, que debe ser validada para cada situación concreta.

La naturaleza de los residuos que participan en el proceso de co-compostaje condiciona su desarrollo, y la calidad final del producto generado, el compost. Sin embargo, la complejidad del proceso no siempre permite obtener respuestas lineales a la variación de las mezclas iniciales. En nuestra investigación, hemos obtenido respuestas dispares sobretudo asociadas a los agentes estructurantes de origen vegetal, en muchos casos ligadas a compuestos refractarios de tipo lignocelulósico y/o de acción específica como los polifenoles. Esta situación se ha manifestado de forma específica en el co-compostaje de los residuos vitivinícolas, donde se ha conseguido reducir el efecto de características no favorables como pH y/o contenido en polifenoles, al usar estiércoles ganaderos.

En esta línea, el empleo de técnicas de análisis térmico para evaluar el proceso de humificación, el uso del infrarrojo (FT-IR) para la detección de grupos funcionales que indican estabilidad y madurez y, la técnica del CPMAS 13 C-NMR para elucidar las estructuras de los

compuestos y su variación durante el compostaje, se han revelado como muy útiles y que aportan mayor información sobre el proceso de compostaje que las técnicas analíticas clásicas.

En conclusión, la gestión actual y futura de los flujos residuales (*"waste fluxes management chain"*) entendida como una cadena en continuo, pasa por el compostaje como proceso unitario obligado en cualquier escenario de manejo, debido a su bajo coste, a su inserción con el territorio y al uso del recurso generado, el compost, en agricultura. Este uso no sólo mejora el rendimiento del cultivo y la calidad del suelo, sino que proporciona beneficios medioambientales (*"ecosystem services"*) al aportar materia orgánica estabilizada al suelo, favoreciendo el secuestro de C a largo plazo y la reducción del uso de fertilizantes de síntesis y fungicidas.

Como **perspectivas de futuro** en esta línea de actuación proponemos:

Ampliar los estudios de compostaje en flujos residuales significativos a nivel regional, especialmente lodos de depuradora, residuos vegetales y residuos ganaderos, en condiciones industriales-comerciales que permitan comprobar la reproducibilidad y el cumplimiento de las normas de estabilización, la esterilización y la calidad de las mezclas, así como su viabilidad económica.

Extender el uso de las técnicas instrumentales avanzadas de espectroscopia FT-IR, termogravimétricas (TG, DTG y DTA) y espectroscopia de resonancia magnética nuclear, CP-MAS ¹³C-NMR, como indicadores de la madurez de residuos orgánicos de diferentes naturalezas, dado que el estudio analítico clásico, no se ha demostrado completamente eficaz para estudiar el proceso de humificación durante el compostaje de este tipo de materiales.



6. Bibliografía

- Abdullahi, Y. A., Akunna, J. C., White, N. A., Hallet, P. D., Wheatley, R.** 2008. Investigating the effects of anaerobic and aerobic post-treatment on quality and stability of organic fraction of municipal solid waste as soil amendment. *Bioresource Technology* 99: 8631–36.
- ADAS.** 2003. Assessment of options and requirements for stability and maturity testing of compost. Banbury, UK: ADAS Consulting. <http://www.wrap.org.uk>
- Ahn, H. K., Richard, T. L., Choi, H. L.** 2007. Mass and thermal balance during composting of a poultry manure–wood shavings mixture at different aeration rates. *Process Biochemistry* 42: 215–23.
- Albrecht, R., Verrecchia, E., Pfeifer, H.R.** 2015. The use of solid-phase fluorescence spectroscopy in the characterization of organic matter transformations. *Talanta*; 134: 453-459.
- Ali, M., Bhatia, A., Kazmi, A.A., Ahmed, N.** 2012. Characterization of high rate composting of vegetable market waste using Fourier transform-infrared (FT-IR) and thermal studies in three different seasons. *Biodegradation*; 23: 231–242.
- Almendros, G., Dorado, J., González-Vila, F. J., Blanco, M. J., Lankes, U.** 2000. ¹³C NMR assessment of decomposition patterns during composting of forest and shrub biomass. *Soil Biol. Biochem*; 32: 793-804.
- Alonso, A. M., Guillén, D. A., Barroso, C. G., Puertas, B., García, A.** 2002. Determination of antioxidant activity of wine by-products and its correlation with polyphenolic content. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50: 5832-5836.
- Arvanitoyannis, I. S., Ladas, D., Mavromatis, A.** 2006. Potential uses and applications of treated wine waste: a review. *International Journal of Food Science and Technology*; 41: 475-487.
- Baffi, C., Dell’Abate, M. T., Nassisi, A., Silva, S., Benedetti, A., Genevini, P. G.** 2007. Determination of biological stability in compost: A comparison of methodologies. *Soil Biol. Biochem*; 39: 1284-1293.
- Balanyà, T., Saña, J., González, M. L., De la Peña, M.** 1994. Utilización de compost de residuos sólidos urbanos en un viñedo del Penedés. *Viticultura/Enología Profesional* 31, 20–25.
- Baldock, J.A., Oades, J. M., Nelson, P. N., Skene, T. M., Golchin, A., Clark, P.** 1997. Assessing the extent of decomposition of natural organic materials using solid-state C-13 NMR spectroscopy. *Aust. J. Soil Res.*, 35: 1061-1083.

- Baldock, J. A., Smernik R. J.** 2002. Chemical composition and bioavailability of thermally, altered *Pinus resinosa* (Red Pine) wood. *Org Geochem*; 33: 1093-1109.
- Barrena, R., Gea, T., Ponsá, S., Ruggieri, L., Artola, A., Font, X., Sánchez, A.** 2011. Categorizing raw organic material biodegradability via respiration activity measurement: A review. *Compost Science and Utilization* 19: 105–13.
- Barrington, S., Choinière, D., Trigui, M., Knight, W.** 2002. Effect of carbon source on compost nitrogen and carbon losses. *Bioresource Technology* 83: 189–94.
- Barrington, S., Choiniere, D., Trigui, M., Knight, W.** 2003. Compost convective airflow under passive aeration. *Bioresource Technology* 86: 259-266.
- Benito, M., Masaguer, A., Moliner, A., Arrigo, N., Palma, R. M.** 2003. Chemical and microbiological parameters for the characterization of the stability and maturity of pruning waste compost. *Biology and Fertility of Soils* 37: 184–89.
- Benito, M., Masaguer, A., Moliner, A., Hontoria, C., Almorox, J.** 2009. Dynamics of pruning waste and spent horse litter co-composting as determined by chemical parameters. *Bioresource Technology* 100: 497–500.
- Bernal, M. P., Albuquerque, J. A., Moral, R.** 2009. Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. A review. *Bioresource Technology*; 100: 5444-5453.
- Bernal, M. P., Navarro, A. F., Roig, A., Cegarra, J., García, D.** 1996. Carbon and nitrogen transformation during composting of sweet sorghum bagasse. *Biology and Fertility of Soils* 22: 141–48.
- Bernal, M. P., Paredes, C., Sánchez-Monedero, M. A., Cegarra, J.** 1998. Maturity and stability parameters of composts prepared with a wide range of organic wastes. *Bioresour. Technol.*, 63: 91-99.
- Bidlingmaier, W.** 1996. Odour 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.
- Blanco, M. J., Almendros, G.** 1994. Maturity assessment of wheat-straw composts by thermogravimetric analysis. *J. Agric. Food Chem.*, 42: 2454–2459.
- Blasi, C., Signorelli, G., Russo, C., Rea, G.** 1999. Product distribution from pyrolysis of wood and agricultural residues. *Industrial and Engineering Chemical Research*, 38: 2216-2224.

- BOE.** 2013. Real Decreto 506/2013, de 28 de junio, sobre productos fertilizantes. Boletín Oficial del Estado, no 164 (July 10, 2013), Sec. I. 51119-51207.
- Bonmatí Blasi, A., Magrí Aloy, A.** 2008. Tecnologías aplicables en el tratamiento de las deyecciones ganaderas: un elemento clave para mejorar su gestión.
- Bourzeix, M., Escudier, J. L., Mourgues, J.** 2000. Productos de diversificación. En: *Enología: fundamentos científicos y tecnológicos*. Ed. C. Flanzky. AMV Ediciones Mundi-Prensa. Madrid, pp. 699-713.
- Brinton, W. F.** 2001. An international look at compost standards: Methods used for evaluating compost quality in Europe are summarized in a new report. *Biocycle* 42: 74–76.
- Brinton, W. F., Evans, E., Droffner, M. L., Brinton, R. B.** 1995. A standardized test for evaluation of compost self-heating. *Biocycle* 36: 68–69.
- Burton, C. H., Turner, C.** 2003. *Manure Management. Treatment strategies for sustainable agriculture*. 2nd Ed. Silsoe Research Institute, Bedford, p. 451.
- Bustamante, M. A.** 2007. *Compostaje de los residuos generados en la industria vinícola y alcoholera. Valorización agronómica de los materiales obtenidos*. Tesis Doctoral. Universidad Miguel Hernández de Elche.
- Bustamante, M. A., Albuquerque, J. A, Restrepo, A. P, de la Fuente, C., Paredes, C., Moral, R.** 2012. Co-composting of the solid fraction of anaerobic digestates, to obtain added-value materials in agriculture. *Biomass Bioenerg*; 43: 26-35.
- Bustamante, M. A., Moral, R., Paredes, C., Pérez-Espinosa, A., Moreno-Caselles, J., Pérez-Murcia, M. D.** 2008a. Agrochemical characterisation of the solid by-products and residues from the winery and distillery industry. *Waste Management*, 28(2), 372-380.
- Bustamante, M. A., Paredes, C., Marhuenda-Egea, F. C., Pérez-Espinosa, A., Bernal, M. P., Moral, R.** 2008. Co-composting distillery wastes with animal manure: carbon and nitrogen transformations and evaluation of compost stability. *Chemosphere*; 72: 551–557.
- Bustamante, M. A., Paredes, C., Moral, R., Moreno-Caselles, J., Pérez-Espinosa, A., Pérez-Murcia, M. D.** 2005. Uses of winery and distillery effluents in agriculture: characterisation of nutrient and hazardous components. *Water Science & Technology*, 51(1), 145-151.

- Bustamante, M. A., Paredes, C., Moral, R., Moreno-Caselles, J., Perez-Murcia, M. D., Perez-Espinosa, A.** 2007. Co-composting of distillery and winery wastes with sewage sludge. *Water Sci Technol.*; 56: 187-192.
- Bustamante, M. A., Restrepo, A. P., Alburquerque, J. A., Pérez-Murcia, M. D., Paredes, C., Moral, R., Bernal, M. P.** 2013. Recycling of anaerobic digestates by composting: Effect of the bulking agent used. *Journal of Cleaner Production* 47: 61–69.
- Bustamante, M. A., Suárez-Estrella, F., Torrecillas, C., Paredes, C., Moral, R., Moreno, J.** 2010. Use of chemometrics in the chemical and microbiological characterization of composts from agroindustrial wastes. *Bioresource Technol.*; 101: 4068-4074.
- Cáceres, R., Flotats, X., Marfà, O.** 2006. Changes in the chemical and physicochemical properties of the solid fraction of cattle slurry during composting using different aeration strategies. *Waste Management*, 26(10), pp 1081-1091.
- Campos, E.; Illa, J.; Magrí, A.; Palatsi, J.; Solé, F.; Flotats, X.** 2004. ARC y DARP “Guía de los tratamientos de las deyecciones ganaderas” Generalitat de Catalunya. <http://www.arc-cat/es/altres/guia.html>
- Campos, E.; Palatsi, J. y Flotats, X.** 1999. ‘Codigestion of pig slurry and organic wastes from food industry’ Volume II, 192-195. In: Proceedings of the II international symposium on anaerobic digestion of solid waste, Barcelona.
- Canet, R., Ribó, M., Pomares, F., Albiach, M.** 2006. Caracterización y potenciales impactos ambientales de las deyecciones ganaderas. Conferencia sobre gestión integral de deyecciones ganaderas. Giro, gestión integral de residuos orgánicos (pp. 23-37). Barcelona, España.
- Caricasole, P., Provenzano, M.R., Hatcher, P.G, Senesi, N.** 2011. Evolution of organic matter during composting of different organic wastes assessed by CPMAS 13C NMR spectroscopy. *Waste Manage.*; 31: 411-415.
- Casco, J. M., Bernat, S. M.** 2008. 5. Microbiología y bioquímica del proceso de compostaje. *Compostaje*, 111.
- Castaldi, P., Alberti, G., Merilla, R., Melis, P.** 2005. Study of the organic matter evolution during municipal solid waste composting aimed at identifying suitable parameters for the evaluation of compost maturity. *Waste Manage.*; 25: 209-213.
- CE.** 2009. Reglamento (CE) nº 491/2009 del Consejo, de 25 de mayo de 2009, que modifica el Reglamento (CE) nº 1234/2007 por el que se crea una organización común de mercados

agrícolas y se establecen disposiciones específicas para determinados productos agrícolas (Reglamento único para las OCM).

- Chandler, J. A., Jewell, W. J., Gossett, J. M., Van Soest, P. J., Robertson, J. B.** 1980. Predicting methane fermentation biodegradability. *Biotechnol. Bioeng. Symposium.*; (United States) (Vol. 10, pp. 93-107. No. CONF-791072-). Cornell Univ., Ithaca, NY.
- Chandraraj, K., Gunasekaran, P.** 2004. Bacterial alcoholic fermentation. En: *Concise Encyclopedia of Bioresource Technology*, Pandey, A. (ed.), Food Products Press, the Haworth Reference Press. New York, USA, pp. 327-334.
- Chang, J. I., Tsai, J. J, Wu, K. H.** 2006. Thermophilic composting of food waste. *Bioresour. Technol.*, 97: 116-122.
- Chanyasak, V., Kubota, H.** 1981. Carbon/organic nitrogen ratio in water extract as measure of compost degradation. *J. Ferment. Technol.*, 59: 215-219.
- Chefetz, B., Hadar, Y., Chen, Y.** 1998. Dissolved organic carbon fractions formed during composting of municipal solid waste: properties and significance. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 26: 172-179.
- Chen, Y. N.** 2003. Nuclear magnetic resonance, infra-red and pyrolysis: application of spectroscopic methodologies to maturity determination of composts. *Compost Sci Util.*; 11: 152-168.
- Chen, Y. N., Inbar, Y.** 1993. Chemical and spectroscopical analyses of organic matter transformation during composting in relation to compost maturity. En: *Science and engineering of composting: design, environmental, microbiological and utilization aspects* (Hoitink, H. A. J. y Keener, H. M., editores) Renaissance Publ., Worthington, OH. P.p. 551-600.
- Chikae, M., Ikeda, R., Kerman, K., Morita, Y., Tamiya, E.** 2006. Estimation of maturity of compost from food wastes and agro-residues by multiple regression analysis. *Bioresour. Technol.*, 97: 1979-1985.
- Costa, F., García, C., Hernández, T., Polo, A.** 1991. *Residuos Orgánicos Urbanos. Manejo y Utilización.* Ed.: CSIC-CEBAS. Murcia.
- De Bertoldi, M., Ferranti, M.P., L'Hermite, P., Zucconi, F.** 1986. In: *Compost: Production, Quality and Use.* Elsevier Applied Science, London, p. 852.
- De Bertoldi, M., Vallini, G., Pera, A.** 1983. The biology of composting: a review. *Waste Manage. Res.*, 1: 157-176.

- Delas, J.** 2000. La fertilisation de la vigne. Collection des Usuels Feret de la Vigne et du Vin. _Editions F_eret, Bordeaux. p. 159.
- Dell' Abate, M. T., Benedetti, A., Sequi, P.** 2000. Thermal methods of organic matter maturation monitoring during a composting process. *J. Therm. Anal. Cal.* 61: 389–396.
- Demirbas, A. H., Sahin-Demirbas, A., Demirbas, A.** 2004 Liquid fuels from agricultural residues via conventional pyrolysis. *Energy Sources*, 26(9): 821-827
- Díaz, M. J., Madejón, E., López, F., López, R., Cabrera, F.** 2002. Optimization of the rate vinasse/grape marc for co-composting process. *Process Biochemistry* 37, 1143–1150.
- DOCE.** 1991. Directiva 91/676/CE relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos utilizados en la agricultura. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas* num L 375, 12/12/1991.
- EC.** 2001. Commission Regulation of the European Communities (EC) No. 436/2001: Organic production of agricultural products and indications referring there to on agricultural products and foodstuffs.
- EC.** European Commission. Working Document. Biological treatment of Biowaste. 2nd draft. Available: http://europa.eu.int/comm/environment/waste/facts_en.htm
- Ekinci, K., Keener, H. M., Elwell, D. L., Michel, F. C.** 2004. Effects of aeration strategies on the composting process: Part I. Experimental studies. *Transactions of the ASAE*, 47(5), 1697-1708.
- El Ouaquodi, F. Z.** 2014. El Fels L, Winterton P, Lemée L, Amblès A, Hafidi M. Study of humic acids during composting of lingo-cellulose waste by infrared spectroscopic and thermogravimetric/thermal differential analysis. *Compost Sci Util.*; 22: 188-198.
- El Ouaquodi, F. Z., El Fels, L., Lemée, L., Amblès, A., Hafidi, M.** 2015. Evaluation of lignocelullose compost stability and maturity using spectroscopic (FTIR) and thermal (TGA/TDA) analysis. *Ecological Engineering*; 75: 217–222.
- Elorriota, M. A., Suarez-Estrella, F., Lopez, M. J., Vargas-Garcia, M. C., Moreno, J.** 2003. Survival of phytopathogenic bacteria during waste composting. *Agriculture Ecosystems & Environment*. 96: 141-146.
- Emino, E. R., Warman, P. R.** 2004. Biological assay for compost quality. *Compost Sci. Util.*, 12: 342-348.

- Encinar, J., Beltrán, F., Bernalte, A., Biro, A., González, F.** 1996. Pyrolysis of two agricultural residues: olive and grape bagasse. Influence of particle size and temperatura. *Biomass and Bioenergy*, 11: 397-409.
- Epstein, E.** 1997. *The Science of Composting*. Technomic Publishing, Basel, Switzerland.
- European Commission – Directorate General for Environment.** 2001. Report nº CO 4653-2. Survey of wastes spread on land – Final report. Water Research Council, Marlow, U.K.
- European Commission.** 2014. End-of-waste criteria for biodegradable waste subjected to biological treatment (compost and digestate): Technical proposals. <http://ipts.jrc.ec.europa.eu/publications/pub.cfm?id=6869> (accessed 25 April 2014).
- Eurostat.** 2010. <http://ec.europa.eu/eurostat/web/waste/>
- Eurostat.** 2011. <http://www.ine.es/censoagrario>
- Fernández, F. J., Sánchez-Arias, V., Villaseñor, J., Rodríguez, L.** 2008. Evaluation of carbon degradation during co-composting of exhausted grape marc with different biowastes. *Chemosphere*; 73: 670-677.
- Fernández, J. M., Plaza, C., Polo, A., Plante, A. F.** 2012. Use of thermal analysis techniques (TG-DSC) for the characterization of diverse organic municipal waste streams to predict biological stability prior to land application. *Waste Manage.*; 32: 158-164.
- Fialho, LL, da Silva, W. T. L., Milori, D. M. B. P., Simões M. L., Martin-Neto, L.** 2010. Characterization of organic matter from composting of different residues by physicochemical and spectroscopic methods. *Biores Technol.*; 101: 1927–1934.
- Finstein, M., Miller, F., Strom, R., MacGregor, S., Psarianos, K.** 1983. *Composting ecosystem*
- Flotats, X.; Campos, E.; Palatsi, J. y Bonmatí, X.** 2001a. 'Digestión anaerobia de purines de cerdo y codigestión con residuos de la industria alimentaria' *Porci; Monografías de actualidad.* 65, pp 51-65.
- Friedman, M.** 2014. Antibacterial, antiviral, and antifungal properties of wines and winery byproducts in relation to their flavonoid content. *J Agric Food Chem.*; 62: 6025-6042.
- García, C., Hernández, T., Costa, F., Ayuso, M.** 1992. Evaluation of the maturity of municipal waste compost using simple chemical parameters. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 23: 1501- 1512.
- Golueke, C. G.** 1974. *Composting: A study of the process ad its principles*. Rodale Press, Inc. ISBN: 0-87857-051-9. 110pp

- Golueke, C. G.** 1989. Putting principles into successful practice. En: The staff of Biocycle (eds.). The Biocycle Guide to yard Waste Composting. The JG press, Inc., Emmaus, Pennsylvania, USA, pp. 106-110.
- Golueke, C. G., Diaz, L.F.** 1987. Composting and the Limiting Factors Principle. *Biocycle*, 28 (4): 22-25.
- Gómez, R. B., Lima, F. V., Ferrer, A. S.** 2006. The use of respiration indices in the composting process: A review. *Waste Management Research* 24: 37–47.
- Gómez, X., Diaz, M. C., Cooper, M., Blanco, D., Morán, A., Snape, C. E.** 2007. Study of biological stabilization processes of cattle and poultry manure by thermogravimetric analysis and C-13 NMR. *Chemosphere*; 68: 1889-1897.
- Gonzalez-Paramas, A., Esteban-Ruano, S., Santos-Buelga, C., Pascual-Teresa, S., Rivas-Gonzalo, J.** 2004. Flavanol content and antioxidant activity in winery byproducts. *Journal of Agricultural Food and Chemistry*, 52: 234-238.
- González-Vila, F. J., Martín, F.** 1985. Chemical structural characteristics of humic acids extracted from composted municipal refuse. *Agric. Ecosystems Environ.*, 14: 267-278.
- Gotass, H.B.** 1956. Composting – Sanitary Disposal and Reclamation of Organic Wastes. World Health Organisation Monograph Series nº 31
- Gray, K. R., K. Sherman, Biddlestone, A.J.** 1971. Review of composting, part II: The practical process. *Process Biochemistry* 6: 22–28.
- Grube, M., Lin, J. G., Lee, P. H., Kokorevicha, S.** 2006. Evaluation of sewage sludge-based compost by FT-IR spectroscopy. *Geoderma*, 130: 324-333.
- Guan, T. Y., Holley, R. A.** 2003. Pathogen survival in swine manure environments and transmission of human enteric illness—a review. *Journal of Environmental Quality*, 32(2), 383-392.
- Guerra-Rodríguez, E., Diaz-Raviña, M., Vázquez, M.** 2001. Co-composting of chestnut burr and leaf litter with solid poultry manure. *Bioresource Technology* 78: 107–09.
- Haberhauer, G., Rafferty, B., Strebl, F., Gerzabek, M. H.** 1998. Comparison of the composition of forest soil litter derived from three different sites at various decompositional stages using FTIR spectroscopy. *Geoderma*; 83: 331–342.
- Hamoda, M. F., Abu Qdais, H. A., Newham, J.** 1998. Evaluation of municipal solid waste composting kinetics. *Resources, Conservation and Recycling*, 23: 209-223. XX

- Hansen, M. N., Henriksen, K., Sommer, S. G.** 2006. Observations of production and emission of greenhouse gases and ammonia during storage of solids separated from pig slurry: Effects of covering. *Atmospheric Environment* 40: 4172–81.
- Haug, R.T.** 1993. *The Practical Handbook of Composting Engineering*. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida USA, p. 717.
- Hogg, D., Favoino, E., Centemero, M., Caimi, V., Amlinger, F., Devliegher, W.** 2002. Comparison of compost standards within the EU, North America and Australia, The Waste and Resources Programme (WRAP), Oxon. http://www.compostingvermont.org/pdf/WRAP_Comparison_of_Compost_Standards_2002.pdf. Accessed 25 April 2014.
- Holm-Nielsen, J. B., Al Seadi, T., Oleskowicz-Popiel, P.** 2009. The future of anaerobic digestion and biogas utilization. *Bioresource technology*, 100(22), 5478-5484.
- Huang, G. F., Wong, J. W. C., Wu, Q. T. and Nagar, B. B.** 2004. Effect of C/N on composting of pig manure with sawdust. *Waste Management* 24: 805-813.
- Hue, N. V., & Liu, J.** 1995. Predicting compost stability. *Compost Science & Utilization*, 3(2), 8-15.
- Iannotti, D. A., Pang, T., Toth, B. L., Elwell, D. L., Keener, H. M., Hoitink, H. A. J.** 1993. A quantitative respirometric method for monitoring compost stability. *Compost science & utilization*, 1(3), 52-65.
- Iglesias Jiménez, E., Pérez García, V.** 1991. Composting of domestic refuse and sewage sludge. I. Evolution of temperature, pH, C/N ratio and cation-exchange capacity. *Resour. Conserv. Recycl.*, 6: 45-60.
- Iglesias Jiménez, E., Pérez García, V.** 1992a. Composting of domestic refuse and sewage sludge. II. Evolution of carbon and some "humification" indexes. *Resour. Conserv. Recycl.*, 6: 243-257.
- Iglesias Jiménez, E., Pérez García, V.** 1992b. Determination of maturity indices for city refuse composts. *Agric. Ecosystems Environ.*, 38: 331-343.
- INE.** 2006. Encuesta sobre generación de residuos y sobre reciclado y tratamiento de residuos. Instituto Nacional de Estadística. www.ine.es.
- Iranzo, M., Cañizares, J. V., Roca-Perez, L., Sainz-Pardo, I., Mormeneo, S., Boluda, R.** 2004. Characteristics of rice straw and sewage sludge as composting materials in Valencia (Spain). *Bioresource technology*, 95(1), 107-112.
- Iyengar, S. R. y Bhave, P. P.** 2006. In-vessel composting of household wastes. *Waste Management* 26: 1070–80.

- Jackson, R.S.** 2004. Grape-based alcoholic averages. En: Concise Encyclopedia of Bioresource Technology, Pandey, A. (ed.), Food Products Press, the Haworth Reference Press. New York, USA, pp. 363-375.
- Jhorar, B. S., Phogat, V., Malik, R. S.** 1991. Kinetics of composting rice straw with glue waste at different carbon: nitrogen ratios in a semiarid environment. *Arid Land Research and Management*, 5(4), 297-306.
- Keeler, C., Kelly, E. F, Maciel, G. E.** 2006. Chemical–structural information from solid-state ¹³C NMR studies of a suite of humic materials from a lower montane forest soil, Colorado, USA. *Geoderma*; 130: 124-140.
- Keener, H. K., Foster, S. S., Moeller, S. J., Bwell, D. L.** 2002. Dealing with dead livestock. *Resource*, 9(8): 9-11.
- KEPOS.** 2000. Impactos ambientales en la bodega. Fundación Caja Rioja. Logroño. p.24.
- Khalil, A., Domeizel, M., Prudent, P.** 2008. Monitoring of green waste composting process based on redox potential. *Bioresource Technology* 99: 6037–45.
- Kiehl, E. J.** 1985. Fertilizantes orgánicos. *Agronómica Ceres*.
- Kirchmann, H., Lundvall, A.** 1993. Relationship between N immobilization and volatile fatty acids in soil after application of pig and cattle slurry. *Biology and fertility of soils*, 15(3), 161-164.
- Koenig, A., Bari, Q. H..** 2000. Application of self-heating test for indirect estimation of respirometric activity of compost: Theory and practice. *Compost Science and Utilization* 8: 99–107.
- Kögel-Knabner, I.** 2002. The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter. *Soil Biol. Biochem.*; 34: 139-162.
- Kulcu, R., Yaldiz, O.** 2007. Composting of goat manure and wheat straw using pine cones as a bulking agent. *Bioresource Technology* 98: 2700–4.
- Lal, R.** 2004. Soil carbon sequestration impacts on global climate change and food security. *Science*, 304: 1623-1627.
- Lax, A., Roig, A., Costa, F.** 1986. A method for determining the cation-exchange capacity of organic materials. *Plant and Soil*, 94(3), 349-355.
- Levi-Minzi, R., Saviozzi, A., Riffaldi, R., Biasci, A.** 1997. Decomposition of a winery-sludge as affected by soil characteristics: a laboratory trial. *Agrochimica*, 41(6): 247-251.

- Li, H. F., Imai, T., Ukita, M., Sekine, M., Higuchi, T.** 2004. Compost stability assessment using a secondary metabolite: geosmin. *Environmental technology*, 25(11), 1305-1312.
- Lo Curto, R. B., Tripodo, M. M.** 2001. Yeast production from virgin grape marc. *Bioresource Technology*, 78: 5-9.
- López, J. A, De Coca, P. L., Asensio, A.** 1994. La utilización de los residuos de la industria vitivinícola en Castilla y León. Universidad de Valladolid. Secretariado de Publicaciones.
- Lynch, N., Cherry, R.** 1996. Desing of passively aereated compost piles: vertical air velocities between pipes. En: de Beltoldi, M., Sequi, P., Lemmes, B., Papi, T. (Eds.). pp: 973-982. *The Science of Composting*. Blackie Academic& Professional, London. UK. Management for waste treatment . *BiolTechnology*, 1:347-353.
- MAGRAMA Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente.** 2013. Anuario de Estadística. Residuos. Producción y destino de lodos. <http://www.magrama.gob.es/es/estadistica/temas/publicaciones/anuario-de-estadistica/>
- Magrí, A.; Palatsi, J., Flotats, X.** 2006. 'Tractament de les dejeccions ramaderes' Dossier Tècnic - Bones Pràctiques Agràries (II) 14, pp 19-23.
- MAPA. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación.** 2004. Hechos y cifras de la agricultura, la pesca y la alimentación en España. www.mapa.es.
- MAPA. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación.** 2005. Anuario de Estadística Agroalimentaria 2004.
- MAPA. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación.** 2008. Anuario de Estadística Agroalimentaria 2007.
- Marakakis, P.** 1982. Anthocyanidins food colors. Academic Press, New York.
- Marhuenda-Egea, F. C., Martínez-Sabater, E., Jordá, J., Sánchez-Sánchez, A., Moral, R., Bustamante, M. A., Pérez-Murcia, M. D.** 2007a. Evaluation of the aerobic composting process of winery and distillery residues by thermal methods. *Thermochemica acta*, 454(2), 135-143.
- Marhuenda-Egea, F. C., Martínez-Sabater, E., Jordá, J., Moral, R., Bustamante, M. A., Paredes, C.** 2007. Dissolved organic matter fractions formed during composting of winery and distillery residues: evaluation of the process by fluorescence excitation-emission matrix. *Chemosphere*; 68: 301-309.

- Mariotti, M., Masoni, A., Ercoli, L.** 2000. Distribuzione dei fanghi di cantina alla soia. Nota I. Accrescimento epigeo ed ipogeo. Riv. Agron., 34: 227-233.
- Mariotti, M., Masoni, A., Ercoli, L.** 2001. Distribuzione dei fanghi di cantina alla soia. Nota II. Assorbimento dell'azoto e del fosforo e lisciviazione. Riv. Agron., 35: 3-13.
- Martínez, F.X.** 2006. Gestión y tratamiento de residuos agrícolas. infoAgro.com.
- Martínez-Calvo, J., Badenes, M. L., Llácer, G., Soler, E.** 2011. Los programas de mejora genética de frutales en el Instituto Valenciano de Investigaciones Agrarias (IVIA) III: Níspero japonés. Revista de Fruticultura 16: 20-24.
- Martínez-Sabater, E, Bustamante, M. A., Marhuenda-Egea, F. C., El-Khattabi, M, Moral, R., Lorenzo, E.** 2009. Study of the evolution of organic matter during composting of winery and distillery residues by classical and chemometric analysis. J Agric Food Chem.; 57: 9613-9623.
- Masoni, A., Mariotti, M., Arduini, I., Ercoli, L.** 2002. Distribution of winery sludge on wheat. Ital. J. Agron., 6(2): 85-95.
- Masoni, A., Mariotti, M., Ercoli, L.** 2000. Distribuzione dei fanghi di cantina al mais. Produzione granellare, assorbimento e lisciviazione dell'azoto e del fosforo. Riv. Agron., 34: 234-245.
- Mathers, N. J., Xu, Z., Blumfield, T. J., Berners-Price, S. J., Saffigna, P. G.** 2003. Composition and quality of harvest residues and soil organic matter under windrow residue management in young hoop pine plantations as revealed by solid-state ¹³C NMR spectroscopy. For Ecol Manag.; 175: 467-488.
- McCartney, D., Chen, H. T.** 2001. Using a biocell to measure effect of compressive settlement on free air space and microbial activity in windrow composting. Compost Science & Utilization 9 (4): 285-302.
- McKinley, V. L., Vestal, J. R., Eralp, A. E.** 1985a. Microbial activity in composting (part II). Biocycle 26 (10): 47-50.
- McKinley, V.L., Vestal, J.R., Eralp, A.E.** 1985b. Microbial activity in composting (Part II). Biocycle, 26 (10) 47-50.
- Meissl, K., Smidt, E.** 2007. High quality composts by means of cocomposting of residues from anaerobic digestion. Compost Science and Utilization 15: 78-83.
- Michel, F. C., Pecchia, J. A., Rigot, J.** 2004. Mass and nutrient losses during the composting of dairy manure amended with sawdust or straw. Compost Sci. Util., 12 (4): 323-334.

- Miller, F.** 1991. Biodegradation of solid wastes by composting. En: Martin, A. M. (Eds.) Biological degradation of wastes. pp: 1-31. Elsevier Applied Science, London.
- Ministerio de Agricultura y Medio Ambiente.** 2013. Estadísticas agrarias. <http://www.magrama.gob.es/es/estadistica/temas/estadisticas-agrarias>
- Miyatake, F., Iwabuchi, K.** 2006. Effect of compost temperature on oxygen uptake rate, specific growth rate and enzymatic activity of microorganisms in dairy cattle manure. *Bioresource technology*, 97(7), 961-965.
- Moldes, A. B, Vázquez, M., Domínguez, J. M., Díaz-Fierros F., Barral, M. T.** 2007. Evaluation of mesophilic biodegraded grape marc as soil fertilizer. *Appl Biochem Biotech.*; 141: 27-36.
- Moldes, D., Gallego, P., Rodríguez-Couto, S., Sanromán, A.** 2003. Grape seeds: the best lignocellulosic waste to produce laccase by solid state cultures of *Trametes hirsuta*. *Biotechnology Letters*, 25: 491-495.
- Moral, R., Bustamante, M. A., Chadwick, D. R., Camp, V., Misselbrook, T. H.** 2012. N and C transformations in stored cattle farmyard manure, including direct estimates of N₂ emission. *Resources, Conservation and Recycling* 63: 35–42.
- Moral, R., Paredes, C., Bustamante, M. A., Marhuenda-Egea, F. C., Bernal, M. P.** 2009. Utilisation of manure composts by high-value crops: Safety and environmental challenges. *Bioresource Technology* 100: 5454–60.
- Morel, J. L., Colin, F., Germon, J. C., Godin, P., Juste, C.** 1985. Methods for the evaluation of the maturity of municipal refuse compost. En: Gasser, J.K.R. (Ed.), *Composting of Agricultural and other Wastes*. Elsevier App. Sci. Publ., London & New York, pp. 56-72.
- Moreno, J.** 2005. Compostaje. En: Marín, I., Sanz, J.L., y Amils, R. (Eds.). *Bioteconología y Medio ambiente*. Ephemera, Madrid.
- Moreno, J., Mormeneo, S.** 2008. Microbiología y bioquímica del proceso de compostaje. En: Moreno-Casco, J. y Moral, R. (Ed. Cient.). *Compostaje*. Ediciones Mundi-Prensa, Madrid, España, pp. 111-140.
- Moreno-Casco, J., Moral, R.** 2008. *Compostaje*. Madrid, Spain: Mundi-Prensa Libros.
- Morisaki, N., Phae, C.G., Nakasaki, K.** 1989. Nitrogen transformation during thermophilic composting. *Journal of fermentation and bioengineering* 67(1): 57-61
- Moure, A., Cruz, J. M., Franco, D., Domínguez, J. M., Sineiro, J., Domínguez, H., Nunez, M. J., Parajo, J. C.** 2001. Natural antioxidants from residual sources. *Food Chemistry*, 72 (2): 145-171.

- Mustin, M.** 1987. Le compost. Gestion de la matière organique. Éditions François Dubusc. Paris.
- Nakasaki, K., Nag, K., Karita, S.** 2005. Microbial succession associated with organic matter decomposition during thermophilic composting of organic waste. *Waste Management and Research*, 23: 48-56.
- Navarro, A. F., Cegarra, J., Roig, A., Bernal, M. P.** 1991. An automatic microanalysis method for the determination of organic carbon in wastes. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 22: 2137-44.
- Navarro, A. F., Cegarra, J., Roig, A., García, D.** 1993. Relationships between organic matter and carbon contents of organic wastes. *Bioresource Technology* 44: 203-7.
- Negro, C., Tommasi, L., Miceli, A.** 2003. Phenolic compounds and antioxidant activity from red grape marc extracts. *Bioresource Technology*, 87: 41-44.
- Nelson, P. N., Baldock, J. A.** 2005. Estimating the molecular composition of a diverse range of natural organic materials from solid-state ¹³C NMR and elemental analyses. *Biogeochemistry*,; 72: 1-34.
- OIV.** 2011. Organización Internacional de la Viña y el vino. Estadísticas vitivinícolas mundiales 2010-2011. Disponible en: <http://www.oiv.int/oiv/info/esstatistiquessecteurvitivinicole#secteur> Última visita 18/10/2014
- OIV.** 2014. Organización Internacional de la Viña y el vino. Estadísticas vitivinícolas mundiales 2014-2015. Disponible en http://www.oiv.int/oiv/info/es-Bilan_OIV_Mainz_2015 Última visita 11/09/2015
- OIV.** The OIV's assessment of the world vitiviculture situation. Organisation Internationale de la Vigne et du Vin. Available: <http://www.oiv.int>
- Paradelo, R., Moldes, A. B., Barral, M. T.** 2013. Evolution of organic matter during the mesophilic composting of lignocellulosic winery wastes. *J Environ Manage.*; 116: 18-26.
- Paredes, C., Bernal, M. P., Cegarra, J., Roig, A.** 2002. Bio-degradation of olive mill wastewater sludge by its co-composting with agricultural wastes. *Bioresour. Technol.*, 85: 1-8.
- Paredes, C., Roig, A., Bernal, M. P., Sánchez-Monedero, M. A., Cegarra, J.** 2000. Evolution of organic matter and nitrogen during co-composting of olive mill wastewater with solid organic wastes. *Biology and Fertility of Soils* 32: 222-227.

- Pascual, A.** 2010. La producción de biogás a partir de residuos ganaderos. AINIA, Centro Tecnológico, COITAV, Valencia. <http://www.slideshare.net/AINIAppt/la-produccion-de-biogs-a-partir-de-residuos-ganaderos>
- Pavlostathis, S. G., Giraldo-Gómez, E.** 1991. Kinetics of anaerobic treatment: a critical review. *Critical reviews in environmental control*. Vol. 21 (5,6), pag. 411-490.
- Pérez-Murcia, M. D., Moreno-Caselles, J.** 2008. Residuos urbanos. En: Moreno, J., Moral, R. (editores). *Compostaje*. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid. España. pp. 467-488.
- Poggi-Varaldo, H. M., Trejo-Espino, J., Fernandez-Villagomez, G., Esparza-Garcia, F., Caffarel-Mendez, S., Rinderknecht-Seijas, N.** 1999. Quality of anaerobic compost from paper mill and municipal solid wastes for soil amendment. *Water Science Technology*, 40: 179-186.
- Poincelot, R. P.** 1974. A Scientific Examination of the Principles and Practices of Composting. *Compost Sci.* 15 (Summer) : 24-31.
- Poincelot, R. P.** 1975. The Biochemistry and methodology of composting. The Connecticut Agricultural Experimental Station. Bull 754
- Pomares, F., Canet, R.** 2001. Los residuos orgánicos utilizables en agricultura: Origen, composición y características. En: *Aplicación agrícola de residuos orgánicos*, pp 1-15. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Lleida.
- Preston, C. M.** 1996. Applications of NMR to soil organic matter analysis: History and prospects. *Soil Sci.*, 161: 144–166.
- Ranalli, G., Bottura, G., Taddei, P., Garavani, M., Marchetti, R., Sorlini, C.** 2001. Composting of solid and sludge residues from agricultural and food industries. Bioindicators of monitoring and compost maturity. *Journal of Environmental Science and Health A* 36 (4), 415–436.
- Ray, S., Bagchi, D., Lim, P.M., Bagchi, M., Gross, S.M., Kothari, S.C., Preuss, H.G., Stohs, S.J.** 2001. Acute and long-term safety evaluation of a novel IH636 grape seed proanthocyanidin extract. *Research Communications in Molecular Pathology and Pharmacology*, 109: 165-197.
- Restrepo, A., R. Moral, Bustamante, M. A., Paredes, C., Pérez Espinosa, A., Pérez Murcia, M. D., Moreno, J., Albuquerque, J. A., Bernal, M. P.** 2010. Digestate from biometanization of piggeries: A quality source of organic matter for agriculture. *Tierras* 174: 70–73.

- Ribereau-Gayon, J., Peybaud, E.** 1982. Ciencias y técnicas de la viña: Tratados de ampelología. Tomo I: Biología de la viña. Suelos de Viñedo. Editorial Hemisferio Sud S.A., Argentina. p. 671.
- Roca-Pérez, L., Arévalo, J., Boluda, R.** 2005. The influence of C/N ratio, moisture and pH on the aerobic microbial activity of rice straw and sewage sludge blends. En: Sustainable organic waste management for environmental protection and food safety. 247-249. FAO-CSIC. Murcia.
- Rodrigo-Señer, A., Pascual-Vidal, A.** 2001. Oportunidades de valorización de los residuos de la industria vinícola. I Encuentro Internacional de Gestión de residuos orgánicos en el ámbito rural mediterráneo. Cátedra Zurich de Medio Ambiente de la Universidad de Navarra.
- Rodríguez-Cochón, E.** 2011. Composting of biosolids from agrofood industries. MA thesis, Miguel Hernandez University, Elche, Spain.
- Roig, A., Lax, A., Cegarra, J., Costa, F., Hernández, M.T.** 1988. Cation-exchange capacity as a parameter for measuring the humification degree of manures. *Soil Sci.*, 146: 311-316.
- Ryckeboer, J., Mergaert, J., Vaes, K., Klammer, S., De Clercq, D., Coosemans, J., Swings, J.** 2003. A survey of bacteria and fungi occurring during composting and self-heating processes. *Annals of Microbiology*, 53(4), 349-410.
- Rynk, R.** 2000a. Review of contained composting systems: Part I. *BioCycle*. 41(3): 30-36.
- Rynk, R.** 2000b. Review of contained composting systems: Part II. *BioCycle*. 41(4): 67-72.
- Rynk, R., Richard, T.** 2004. Sistemas de producción comercial de compost. En: Stofella, P. (Eds). Utilización de compost en los sistemas de cultivo hortícola. pp: 51-93. Mundi-Prensa. Madrid
- Said-Pullicino D, Erriquens FG, Gigliotti G.** 2006. Changes in the chemical characteristics of water-extractable organic matter during composting and their influence on compost stability and maturity. *Bioresour Technol.*; 98: 1822-1831.
- Said-Pullicino, D., Erriquens, F., Gigliotti, G.** 2007. Changes in the chemical characteristics of water-extractable organic matter during composting and their influence on compost stability and maturity. *Bioresource Technology* 98: 1822–31.
- 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. *Biores. Technol.*, 78 (3): 301-308.

- Santos-Buelga, C., Scalbert, A.** 2000. Review: proanthocyanidins and tannin-like compounds nature, occurrence, dietary intake, and effects on nutrition and health. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80: 1094-1117.
- Saña, J., Soliva, M.** 1987. *El Compostatge. Procés, Sistemes i Aplicacions*. Ed.: Diputació de Barcelona. Servei del Medi Ambient. Barcelona.
- Saviozzi, A., Levi-Minzi, R., Riffaldi, R., Cardelli, R.** 1994. Suitability of a winery-sludge as soil amendment. *Bioresource Technology*, 49: 173-178.
- Schieber, A., Stintzing, F. C., Carle, R.** 2001. By-products of plant food processing as a source of functional compounds-recent developments. *Trends in Food Science and Technology*, 12: 401-413.
- Schnitzer, M.** 1991. Soil organic matter, the next 75 years. *Soil Sci.*, 151: 41-58.
- Senesi, N., Brunetti, G.** 1996. Chemical and physico-chemical parameters for quality evaluation of humic produced during composting. In: M. De Bertoldi, P. Sequi, B. Lemmes and T. Papi (Eds), *The Science of Composting*, Blackie Academic & Professional, Glasgow (1996), pp. 195–212.
- Seóanez, M., Bellas, E., Ladaira, P., Seoanez, P.** 2000. *Tratado de reciclado y recuperación de productos de los residuos*. Mundi-Prensa, Madrid, pp.605.
- Shrikhande, A.** 2000. Wine byproducts with health benefits. *Food Research International*, 33: 469-474.
- Smernick, R. J., Oades, J. M.** 2000. The use of spin counting for determining quantitation in solid state ^{13}C NMR spectra of natural organic matter. 2. HF-treated soil fractions. *Geoderma*; 96: 159–171.
- Smidt E, Eckhardt K, Lechner P, Schulten H, Leinweber, P.** 2005. Characterization of different decomposition stages of biowaste using FT-IR spectroscopy and pyrolysis-field ionization mass spectrometry. *Biodegradation*; 16: 67–79.
- Smidt, E., Lechner, P.** 2005. Study on the degradation and stabilization of organic matter in waste by means of thermal analyses. *Thermochim. Acta*, 438: 22–28.
- Smidt, E., Lechner, P., Schwanninger, M., Haberhauer, G., Gerzabek, M. H.** 2002. Characterization of waste organic matter by FT-IR spectroscopy: application in waste science. *Applied Spectroscopy*, 56(9), 1170-1175.

- Smidt, E., Tintner, J., Böhm, K.** 2011. Transformation of biogenic waste materials through anaerobic digestion and subsequent composting of the residues: A case study. *Dynamic Soil, Dynamic Plant* 5(2): 63–69.
- Sole-Mauri, F., Illa, J., Magry, A., Prenafeta-Boldu, F. X., Flotats, X.**, 2007. An integrated biochemical and physical model for the composting process. *Bioresource Technol.* 98, 3278-3293.
- Sorlini, C., Andreoni, V., Balsari, P., Bertoluzza, A., Bonfanti, P., Levi-Minzi, R., Marchetti, R., Masoni, A., Ranalli, G., Sangiorgi, F., Silva, A., Tano, F.** 1998. Trattamento e utilizzazione agronomica di reflui e residui di cantine di vinificazione. *Riv. Agron.*, 32: 282–287.
- Steinfeld, H., Gerber, P., Wassenaar, T., Castel, V., Rosales, M., Haan, C. D.** 2006. Livestock's long shadow: Environmental issues and options. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO).
- Stentiford, E.** 1987. Recent developments in composting. En: *Compost: production, quality and use.* (Eds.). M., de Bertoldi, M.P., Ferranti, P., L'Hermite y F., Zucconi. Elsevier. Barking. pp 52-60.
- Steinfeld, E.** 1996. Composting control: principles and practice. En: de Bertoldi, M., Sequi, P., Lemmes, B., Papi, T. (Eds.). pp: 49-59. *The Science of Composting.* Blackie Academic & Professional, London. UK.
- Stevenson F. J.** 1982 Extraction, fractionation and general chemical composition of soil organic matter. In: *Humus Chemistry; Stevenson, F. J., Ed.; Genesis, Composition, Reactions;* Wiley: New York.
- Stevenson, F. J.** 1994. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions.* John Wiley & Sons, New York.
- Stickelberger, D.** 1975. Survey of city refuse composting, in *Organic Matters as Fertilizers,* Swedish International Development Authority, FAO, Soils Bulletin 27, Rome, pp. 185-209
- Stofella, P.J., Kahn, B. A.** 2004. *Utilización de compost en los sistemas de cultivo hortícola.* Editorial Mundiprensa. Madrid. I SBN 84-8476-186-X
- Strivastava, N., Sahai, R.** 1987. Effects of distillery waste on the performance of *Cicer arietinum*. *Environ. Pollut.*, 43: 91-102.
- Sugahara, K., Harada, Y., Inoko, A.** 1979. Color change of city refuse during composting process. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 25: 197-208.

- Sundberg, C., S. Smårs, Jönsson, H.** 2004. Low pH as an inhibiting factor in the transition from mesophilic to thermophilic phase in composting. *Bioresource Technology* 95: 145–50.
- Tan, H. K.** 2000. *Environmental soil science*. Marcel Dekker, Inc., New York, Basel.
- Tchobanogolus, G., Theisen, H., Vigil, S.** 1994. *Gestión integral de residuos sólidos*. Ed. McGraw-Hill. 1107 págs.
- Teira, M. R., Flotats, X., Casañé, A., Magrí, A., Martín, P., Montané, L., Tarradas, J., Campos, E., Bonmatí, A.** 1999. A case study on livestock waste management: Juncosa de les Garrigues (Catalonia, Spain). In *Volumen 1: Aire, Suelos, Residuos y Modelización Ambiental, parte 3 Residuos: 283-292. Avances en Ingeniería Ambiental. Libro de textos completos de la Jornadas Internacionales de Ingeniería Ambiental, Cartagena.*
- Tejada, M., García-Martínez, A. M., Parrado, J.** 2009. Relationships between biological and chemical parameters on the composting of a municipal solid waste. *Bioresource Technology* 100: 4062–65.
- Thompson, W. H., ed.** 2001. *Test methods for the examination of composting and compost*. Houston, TX: Edaphos International.
- Tomati, U., Madejon, E., Galli, E.** 2000. Evolution of humic acid molecular weight as an index of compost stability. *Compost Sci. Util.*, 8 (2): 108-115.
- Torres-Climent, A., Martín-Mata, J., Marhuenda-Egea, F. C., Moral, R., Barber, X., Paredes, C.,** 2014. Composting of the solid phase of digestate from biogas production: optimisation of the moisture, CN ratio and pH conditions. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, en prensa.
- Trautmann, N., Olynciw, E.** 1996. *Compost Microorganism*. Cornell Waste Management Institute, Accessible en: <http://compost.css.cornell.edu/chemistry.html>.
- Tremier, A., de Guardia, A., Massiani, C., Paul, E., Martel, J. L.,** 2005. A respirometric method for characterising the organic composition and biodegradation kinetics and the temperature influence on the biodegradation kinetics, for a mixture of sludge and bulking agent to be co-composted. *Bioresource Technol.* 96, 169-180.
- Trillas, I., Aviles, M., Ordovas, J., Bello, A., Tello, J. C.** 2002. Using compost as a Methyl Bromide alternative. *BioCycle* 43 (9), 64–68.
- Tuomela, M., Vikman, M., Hatakka, A., Itävaara, M.** 2000. Biodegradation of lignin in a compost environment: A review. *Bioresour. Technol.*, 72(2): 169-183.
- UE.** 2002. Regulation (EC) No. 1774/2002 of the European Parliament and the Council of October 2002. *Official Journal of the European Union*, 10 October 2002.

- Veze, A.** 1993. La fumure de la vigne. Station f_ede_rale de recherches agronomiques de Changins. Revue Suisse Vitic. Arboric. Hortic 25 (1), 57–64.
- Vogt, E., Jakob, L., Lemperle, E., Weiss, E.** 1986. El vino: obtención, elaboración y análisis. Ed. Acribia S.A., Zaragoza. p. 294.
- Wang, P., Changa, C. M., Watson, M. E., Dick, W. A., Chen, Y., Hoitink, H. A. J.** 2004. Maturity indices for composted dairy and pig manures. *Soil Biology and Biochemistry* 36: 767-776.
- Waste and Resources Programme (WRAP), Oxon.** http://www.compostingvermont.org/pdf/WRAP_Comparison_of_Compost_Standards_2002.pdf. Accessed 25 April 2014.
- Weppen, P., Gudladt, U., Willert, A.** 1998. Determination of the degree of decomposition of compost using Dewar devices: A calorimetric interpretation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 52: 81–91.
- Wilson, M. A.** 1987. *NMR Techniques and Applications in Geochemistry and Soil Chemistry*; Pergamon Press: Oxford, U.K.
- Yu, S., Clark, O. G., Leonard, J. J.** 2009. Influence of free air space on microbial kinetics in passively aerated compost. *Bioresource Technology* 100: 782–90.
- Zbytniewski, R., Buszewski, B.** 2005. Characterization of natural organic matter (NOM) derived from sewage sludge compost. Part 1: chemical and spectroscopic properties. *Bioresour Technol.*; 96: 471-478.
- Zhang, Y., Lashermes, G., Houot, S., Doublet, J., Steyer, J. P., Zhu, Y. G., Barriuso, E., Garnier, P.** 2012. Modelling of organic matter dynamics during the composting process. *Waste Manage.* 32, 19-30.
- Zhu, N.** 2006. Composting of high moisture content swine manure with corncob in a pilot-scale aerated static bin system. *Bioresource technology*, 97(15), 1870-1875.
- Zhu, N.** 2007. Effect of low initial C/N ratio on aerobic composting of swine manure with rice straw. *Bioresource Technology* 98: 9–13.
- Zmora-Nahum, S., Markovitch, O., Tarchitzky, J., Chen, Y.** 2005. Dissolved organic carbon (DOC) as a parameter of compost maturity. *Soil Biol. Biochem.*, 37: 2109-2116.
- Zucconi, F, Pera, A, Forte, M, de Bertoldi, M.** 1981. Evaluating toxicity of immature compost. *BioCycle*; 22: 54-57.
- Zucconi, F., De Bertoldi, M.** 1987. Specifications for solid waste compost. *Biocycle* 28 (5/6): 56-61.

Zucconi, F., Forte, M., Monaco, A., De Bertoldi, M. 1981a. Biological evaluation of compost maturity. *BioCycle*, 22: 27-29.



