

CODIGESTIÓN ANAEROBIA DE SOBRESALIENTES ALIMENTICIOS DE
RESTAURANTE (SAR) CON PAPEL RECICLADO

LENIS LIZETH SALCEDO PARADA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2016

CODIGESTIÓN ANAEROBIA DE SOBRESALIENTES ALIMENTICIOS DE
RESTAURANTE (SAR) CON PAPEL RECICLADO

LENIS LIZETH SALCEDO PARADA

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de:

Ingeniera Química

Directora:

DEBORA ALCIDA NABARLATZ

Ing. Química, Ph.D

Codirector:

LUIS ENRIQUE LAMBIS BENITEZ

Ing. Químico

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2016

AGRADECIMIENTOS

Líss, profesora Liliána y profesor Humberto, gracias por abrirme las puertas de la digestión anaerobia.

Gracias Luis por guiarme y darme la libertad de explorar este tema tanto como pude. Gracias al personal del laboratorio, siempre en ambiente de discusión y colaboración.

Gracias don Guillermo, don Eduardo y don Wilson por hacer su trabajo diligentemente y brindar el apoyo técnico que necesité.

Gracias profe Débora por sus correcciones, y gracias Rolando por el empujón final.

Gracias Juan por estar dispuesto a enseñarme a pensar también como científica.

A mi bonita familia, ¡Gracias! Me siento orgullosa de este trabajo tanto como uds.

.A Dios y la ciencia. Parecen tan contradictorios juntos, pero necesarios.

A Eduvina, Efraín, José, Martis, Adris.

A Juan.

TABLA DE CONTENIDO

	Página
INTRODUCCIÓN.....	14
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	16
1.1.1 Objetivos específicos	16
1.2 GENERALIDADES DEL PROCESO DE DIGESTIÓN ANAEROBIA (DA)	17
1.2.1 Potencial de biometanización (PBM).....	20
1.2.2 Biodegradabilidad.....	21
1.2.3 Asincronismo.....	21
1.3 DIGESTIÓN ANAEROBIA DE RESIDUOS DE PAPEL	21
1.3.1 Degradación de celulosa, hemicelulosa y lignina.....	23
1.3.2 Efecto de los rellenos del papel en la DA.....	24
1.4 MODELAMIENTO.....	24
2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	26
2.1 MUESTREO	27
2.2 PRETRATAMIENTO.....	27
2.3 CARACTERIZACIÓN.....	27

2.4	ENSAYO DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA	28
2.5	ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	31
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	32
3.1	CARACTERIZACIÓN DE LOS SUSTRATOS E INÓCULO	32
3.2	EVALUACIÓN DEL RENDIMIENTO Y ESTABILIDAD DEL PROCESO ..	36
3.3	BIODEGRADABILIDAD	44
3.4	RELACIÓN ASINCRONISMO – RENDIMIENTO EN LA CODIGESTIÓN ANAEROBIA.....	45
3.5	AJUSTE DE UN MODELO PARA LA CODIGESTIÓN SAR:PP	48
4	CONCLUSIONES.....	50
	BIBLIOGRAFÍA.....	51
	ANEXOS.....	58

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 Etapas del proceso de digestión anaerobia	18
Figura 2 Celulosa, hemicelulosa y lignina presentes en el papel, antes y después del proceso de pulpeo	23
Figura 3 Metodología experimental	26
Figura 4 Grupos bacterianos del inóculo	36
Figura 5 Rendimiento de metano - Monodigestión	37
Figura 6 Rendimiento de metano para las codigestiones SAR:RP.....	39
Figura 7 Porcentaje de consumo de sólidos volátiles - Monodigestión	44
Figura 8 Producción diaria de metano – Monodigestión	45
Figura 9 Producción diaria de normalizada para las codigestiones SAR:RP.....	47
Figura 10 Regresión no lineal - Codigestión SAR:PP.....	49
Figura 11 Composición de los residuos de papel generados en la UIS.....	58
Figura 12 Proceso de fabricación del papel	59
Figura 13 Sistema de extracción soxhlet	63
Figura 14 Prueba de normalidad	73
Figura 16 Prueba Kruskal-Wallis. Efecto del tipo de papel	75
Figura 15 Prueba Kruskal-Wallis. Efecto de la proporción de mezcla	75

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 1 Parámetros que afectan la DA	19
Tabla 2 Digestión anaerobia de residuos de papel	22
Tabla 3 Metodología de caracterización de sustrato e inóculo	28
Tabla 4 Resumen de las condiciones de operación de los biodigestores	30
Tabla 5 Caracterización de los sustratos	32
Tabla 6 Caracterización del inóculo.....	36
Tabla 7 Parámetros de estabilidad – Monodigestión.....	38
Tabla 8 Parámetros de estabilidad - Codigestión SAR:PP	40
Tabla 9 Parámetros de estabilidad - Codigestión SAR:PB	41
Tabla 10 Parámetros de estabilidad - Codigestión SAR:PE	42
Tabla 11 Rendimiento acumulado - Codigestiones SAR:RP.....	43
Tabla 12 Porcentaje de consumo de sólidos volátiles – Codigestión.....	45
Tabla 13 Parámetros de la ecuación modificada de Gompertz - Codigestión SAR:PP.....	48
Tabla 14 Proceso de pulpeo y tipos de papel	60
Tabla 15 Prueba de normalidad	74

LISTA DE ANEXOS

	Página
Anexo A Composición de los residuos de papel generados en la UIS.....	58
Anexo B Proceso de fabricación del papel.....	59
Anexo C Método gravimétrico – Determinación de sólidos totales (ST), sólidos volátiles (SV) y sólidos fijos (SF) en muestras sólidas y semisólidas.....	61
Anexo D Extracción Soxhlet – Determinación de extractivos acuosos y orgánicos..	62
Anexo E Tratamiento ácido – Determinación de holocelulosa	64
Anexo F Tratamiento con solución básica – Determinación de α -celulosa.....	66
Anexo F Lignina klason.....	68
Anexo H Método volumétrico – Desplazamiento alcalino.....	70
Anexo I Normalización de la producción diaria de metano	71
Anexo J Método titrimétrico - Determinación de ácidos grasos volátiles (AGV) y alcalinidad (AT).....	72
Anexo K Prueba de normalidad.....	73
Anexo L Prueba de Kruskal-Wallis.....	75
Anexo M Regresión no lineal.....	78

LISTA DE ABREVIATURAS

AGV Ácidos grasos volátiles

ANOVA Analysis of variance

ART Azúcares reductores totales

AT Alcalinidad total

BA Bacterias acetogénicas

BAPOH Bacterias acetogénicas productoras obligadas de hidrógeno

BH Bacterias hidrolíticas

BM Bacterias metanogénicas

BSR Bacterias sulfatorreductoras

CoDA Codigestión anaerobia

DA Digestión anaerobia

DNS Ácido dinitrosalicílico

DQO Demanda química de oxígeno

EMG Ecuación modificada de Gompertz

MCO Mínimos cuadrados ordinarios

MCP Mínimos cuadrados ponderados

PB Papel bond

PBM Potencial de biometanización

PE Papel esmaltado

PP Papel periódico

RIS Relación inóculo - sustrato

RP Residuos de papel

RSU Residuos sólidos urbanos

SAR Sobrantes alimenticios de restaurante

SF Sólidos fijos

ST Sólidos totales

SV Sólidos volátiles

TRH Tiempo de retención hidráulico

UIS Universidad Industrial de Santander

RESUMEN

TITULO: CODIGESTIÓN ANAEROBIA DE SOBRES ALIMENTICIOS DE RESTAURANTE (SAR) CON PAPEL RECICLADO*

AUTORA: LENIS LIZETH SALCEDO PARADA**

PALABRAS CLAVE: Sobrantes Alimenticios de Restaurante, Residuos de Papel, Codigestión Anaerobia, Asincronismo, Modelamiento.

DESCRIPCION:

Los residuos de comida componen aproximadamente el 60% de los residuos sólidos urbanos y su alta biodegradabilidad es un problema al momento de gestionarlos, por lo que, durante la codigestión anaerobia se necesitan estrategias orientadas a controlar la inhibición del proceso por acidificación. En este trabajo se midió el efecto en el rendimiento, estabilidad y biodegradabilidad de la codigestión de sobrantes alimenticios de restaurante (SAR) con tres tipos de residuos de papel (RP): papel periódico (PP), papel bond (PB) y papel esmaltado (PE), en diferentes proporciones de mezcla utilizando ensayos de biodegradabilidad anaerobia. Además se describe la relación asincronismo-rendimiento para las mezclas evaluadas y se ajusta el modelo de Gompertz modificado a la codigestión SAR:PP.

Los experimentos se llevaron a cabo en reactores batch a 39°C. Se monitorearon las variables de producción diaria de metano, consumo de SV, concentración de AGV y AT. Los resultados mostraron que la mezcla SAR:PP incrementa el rendimiento de 0.16 hasta 0.74 m^3CH_4/gSV , mantiene la estabilidad y mejora la biodegradabilidad. Se encontró además, que la relación asincronismo-rendimiento depende de los sustratos utilizados y que el modelo de Gompertz modificado puede adaptarse utilizando dos conjuntos de parámetros para describir la degradación de fracciones fácilmente biodegradable y otras fracciones de lenta degradación en la codigestión de SAR con PP.

* Trabajo de grado

** Facultad de ingenierías físico-químicas. Escuela de ingeniería química. Directora Débora Alcida Nabarlatz. Codirector Luis Enrique Lambis Benitez.

ABSTRACT

TITLE: ANAEROBIC CO-DIGESTION OF FOOD WASTE WITH PAPER WASTE *

AUTHOR: LENIS LIZETH SALCEDO PARADA**

KEYWORDS: Food waste, Paper waste, Anaerobic Co-Digestion, A-Synchronism, Modelling.

DESCRIPTION:

Food waste accounts for about 60% percent of municipal solid waste, its high biodegradability is a problem in waste management. Food waste anaerobic digestion required strategies for inhibition control caused by acidification. In this study, it was measured the yield, stability and biodegradability effect of anaerobic co-digestion of food wastes and three kinds of paper waste: newspaper, office paper and coated paper through biomethanation tests. Moreover, it was described the a-synchronism to yield relation and the Gompertz modified model was fitted to cumulated yield data of SAR-PP co-digestion.

The experiments were carried out in batch reactors at 39°C. Daily methane production, VS consumption, AGV and AT concentrations were monitored. The results showed that SAR-PP mixtures increases the yield from 0.16 to 0.74 m^3CH_4/gSV , keeps the stability and improves the biodegradability. Further, the a-synchronism to yield relation depends of substrates used and Gompertz modified model can be adapted with two sets of parameters for modelling quickly biodegradable fractions and other slow degradation fractions of SAR-PP mixtures.

* Degree Work

** Faculty of physico-chemical engineering. School of chemical engineering. Advisor: Débora Alcida Nabarlatz. Co-advisor: Luis Enrique Lambis Benitez

INTRODUCCIÓN

Los residuos de comida (pre y postcocción) representan entre el 50 – 65% de los residuos sólidos urbanos (RSU) tanto a nivel mundial como a nivel regional (Alcaldía de Bucaramanga - Secretaría de Salud y Ambiente 2013; Siegert y Banks 2005). Estos residuos son gestionados en rellenos sanitarios; sin embargo, su rápida biodegradabilidad y afinidad con vectores epidemiológicos se convierten en un problema al utilizar esta tecnología de disposición final (Louis 2004). La Universidad Industrial de Santander (UIS) genera en promedio 5850 *kg/mes* de residuos de comida postcocción o sobrantes alimenticios de restaurante (SAR), los cuales actualmente son destinados a suplemento alimenticio en granjas porcícolas, práctica prohibida por la resolución ICA 2640 de 2007 (Alvarez-Pérez y Calderón-Bautista 2014).

La digestión anaerobia (DA) se ha posicionado como una alternativa de gestión para los residuos de comida desde el 2006 (Thi et al. 2015). El alto contenido de humedad (74 – 90 %) y relación sólidos volátiles (SV) a sólidos totales (ST) (80 – 97 %) de los SAR, favorece la actividad del consorcio microbiano (inóculo) encargado de reducir la carga orgánica del material contaminante (sustrato), produciendo biogás (CH_4 y CO_2) y un lodo efluente aprovechable como acondicionador de suelos (Angelidaki et al. 2009; Zhang et al. 2007).

No obstante, los SAR se degradan rápidamente durante la DA, y el balance de interacciones entre microorganismos de las cuatro etapas de la DA (hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis) se rompe; esto ocasiona la acumulación de ácidos en el sistema, reflejada en una disminución del pH que resulta inhibitoria para la actividad de las bacterias metanogénicas, trayendo como consecuencia bajos rendimientos ($< 0.4 m^3 CH_4/gSV$) (Alvarez-Pérez y Calderón-Bautista 2014; Yuanyuan Wang 2009). La inhibición por acidificación puede ser

afrontada mediante dos estrategias: pretratamientos (físico, químicos, biológicos y/o combinaciones) que frecuentemente representan costos adicionales en el proceso y la codigestión anaerobia (CoDA) (Zhang et al. 2014). La CoDA aprovecha la sinergia de la mezcla de dos o más sustratos de características complementarias para ajustar la concentración de nutrientes e inhibidores del proceso, incrementando la eficiencia de la digestión (Astals et al. 2014; Mata-Alvarez et al. 2011).

El cosustrato más utilizado en la codigestión con SAR, son los estiércoles animales que controlan la acidificación e incrementan el rendimiento de biogás hasta un 50 %; sin embargo, su disponibilidad es limitada en el contexto urbano (Zhang et al. 2014). En ese sentido, el cosustrato propuesto por su disponibilidad son los residuos de papel (RP), los cuales componen entre el 6 – 17 % de los RSU y en la UIS alcanzan los 1900 *kg/mes* (Anexo A) (AMB 2013; Barrera-Olaya y Osorio-González 2014; Hoornweg y Perinaz 2012). Los RP se caracterizan por su alto contenido de celulosa y otras fracciones de lenta degradación, además su relación carbono/nitrógeno (C/N) > 30 aporta al equilibrio de nutrientes requerido en la biodegradación anaerobia (Lin et al. 2013).

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

Analizar la codigestión anaerobia (CoDA) de los sobrantes alimenticios de restaurante (SAR) con tres tipos de residuos de papel (RP): papel periódico (PP), papel bond (PB) y papel esmaltado (PE) usando un ensayo batch escala laboratorio.

1.1.1 Objetivos específicos

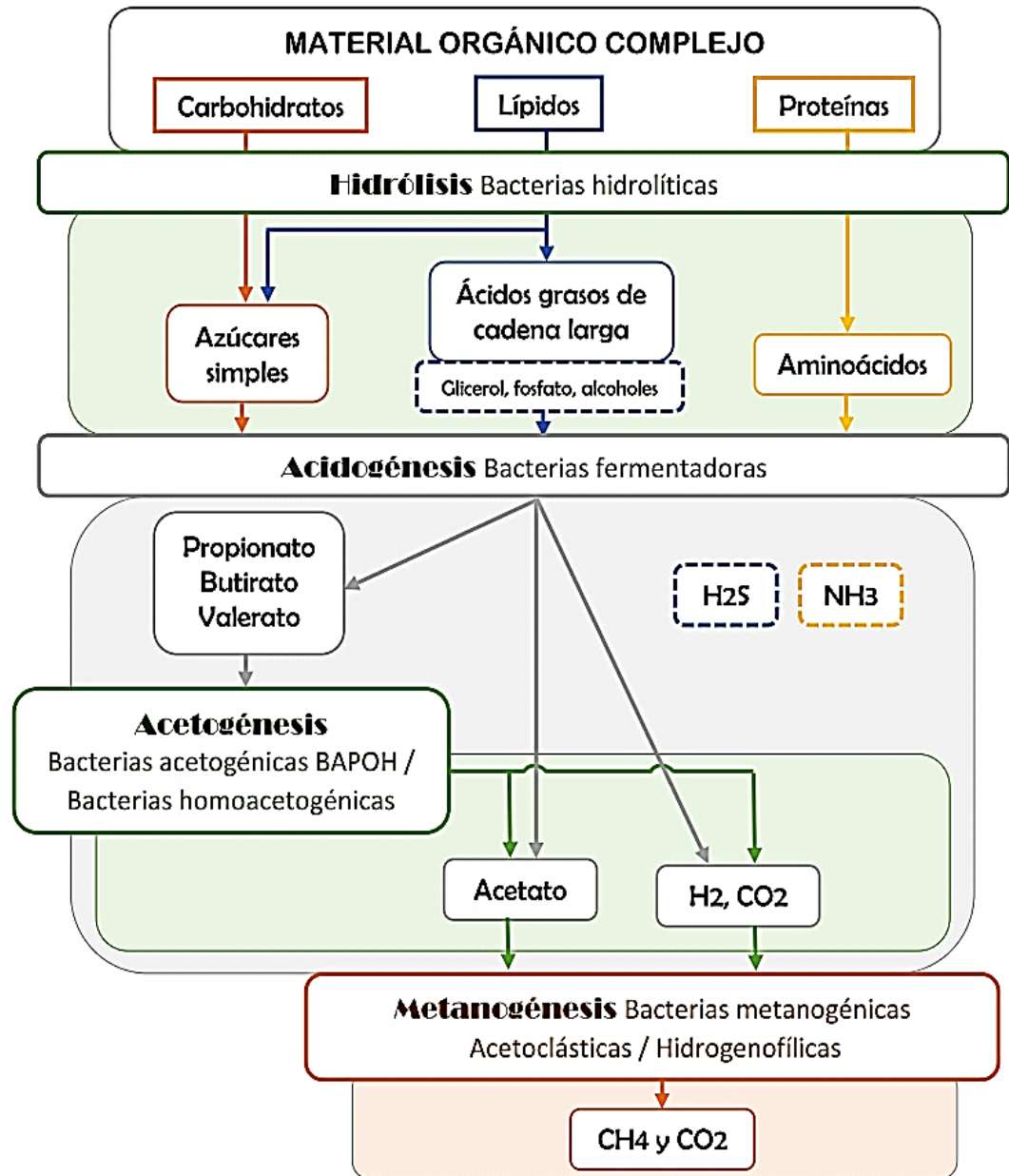
- Medir el efecto de la adición de papel (PP, PB o PE) en el rendimiento y estabilidad de la CoDA con SAR.
- Comparar la biodegradabilidad de los sustratos (SAR y RP) y diferentes proporciones de mezcla SAR:RP.
- Describir la relación asincronismo-rendimiento en la codigestiones SAR:PP, SAR:PB y SAR:PE.
- Ajustar un modelo semiempírico para la CoDA de mezclas SAR:RP.

2. GENERALIDADES DEL PROCESO DE DIGESTIÓN ANAEROBIA (DA)

La DA es el proceso mediante el cual se produce biogás y lodo a partir de la degradación de material orgánico bajo condiciones anaerobias (ausencia de oxígeno). El proceso se lleva a cabo en una serie de etapas por diferentes grupos de microorganismos con condiciones específicas de crecimiento, propiedades fisiológicas y actividad metabólica, como se observa en la Figura 1.

- **Hidrólisis:** En esta etapa, las bacterias hidrolíticas actúan sobre macromoléculas (carbohidratos, lípidos y proteínas) transformándolas por hidrólisis extracelular en compuestos orgánicos solubles (azúcares simples, ácidos grasos de cadena larga, alcoholes y aminoácidos). Se considera la etapa limitante para sustratos complejos estructuralmente.
- **Acidogénesis:** En esta etapa, las bacterias acidogénicas actúan sobre los productos de la etapa anterior fermentándolos y oxidándolos parcialmente a ácidos grasos volátiles (AGV), H_2 , CO_2 y amoníaco (NH_3).
- **Acetogénesis:** En esta etapa, los AGV diferente del acetato son convertidos a acetato (bacterias homoacetogénicas), H_2 (bacterias acetogénicas productoras obligadas de hidrógeno BAPOH) y CO_2 .
- **Metanogénesis:** La etapa final es realizada por bacterias metanogénicas (BM) que se inhiben cuando $pH < 6.5$. Las BM, pueden ser hidrogenofílicas (consumen H_2 y CO_2) o acetoclásticas (consumen acetato). El metano producido a partir de acetato corresponde al 70% del total. Esta etapa se considera limitante para sustratos fácilmente biodegradables, ya que las BM tienen un metabolismo lento.

Figura 1 Etapas del proceso de digestión anaerobia



Adicionalmente, para posibilitar el correcto desempeño metabólico del consorcio microbiano, se deben tener en cuenta ciertas variables físicas y químicas, descritas en la Tabla 1.

Tabla 1 Parámetros que afectan la digestión anaerobia

VARIABLE	RANGO	OBSERVACIONES
Temperatura	Psicrofílico: ($< 20^{\circ}\text{C}$) Mesofílico: ($20 - 45^{\circ}\text{C}$) Termofílico: ($45 - 60^{\circ}\text{C}$)	Variaciones $\pm 3^{\circ}\text{C}$ perturban la actividad de los microorganismos ¹ .
pH	6.8 -7.4 ²	Una reducción del pH es resultado de la acumulación de AGV, mientras que valores altos de pH favorecen la formación de amonio que es tóxico para los microorganismos(Wang et al. 2014) ^{3,4}
Alcalinidad (AT)	1000-3000 $\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}}$ ¹	La alcalinidad regula la capacidad <i>buffer</i> del proceso manteniendo el pH en el rango operacional.
Ácidos grasos volátiles (AGV)	<800 $\frac{\text{mg ac.acético}}{\text{L}}$ ⁵	La acumulación de AGV inhibe el sistema así el pH esté en el rango de operación.

¹ AMANI, T., M. NOSRATI, Y T. R. SREEKRISHNAN. Anaerobic digestion from the viewpoint of microbiological, chemical, and operational aspects - a review. Environmental Reviews. 2010. 18(1): 255-78.

² MAO C, FENG Y, WANG X, REN G. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. Renew Sustain Energy Rev. 2015. 45: 540–550.

³ WANG, K, JUN Y, DONGSHENG S, Y NA L. Anaerobic digestion of food waste for volatile fatty acids (VFAs) production with different types of inoculum: Effect of pH. Bioresource Technology. 2014. 161:395-401.

⁴ YENIGÜN O, BURAK D. Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review. Process Biochemistry. 2013. 48 (5–6):901-11.

⁵ SIEGERT I, Y BANKS C. The Effect of Volatile Fatty Acid Additions on the Anaerobic Digestion of Cellulose and Glucose in Batch Reactors. Process Biochemistry. 2005. 40 (11): 3412-18.

Continuación Tabla 1

Capacidad <i>buffer</i>	~0.3 ⁶	La capacidad <i>buffer</i> determinada por la relación AGV/AT permite un funcionamiento estable del biodigestor.
Relación inóculo/sustrato (RIS)	$> 1 \frac{g\ SV}{g\ SV}$	Valores de RIS < 1, ocasionan que productos intermedios (AGV, NH ₃ , H ₂ , etc.) no puedan ser removidos tan rápidamente como se producen, inhibiendo el proceso ^{7,8} .

2.1.1 Potencial de biometanización (PBM). Determina el máximo rendimiento de metano utilizando un ensayo de biodegradabilidad anaerobia. Se calcula como el volumen de metano acumulado (a condiciones estándar de presión y temperatura), dividido entre la cantidad de sustrato adicionado en términos de SV (Angelidaki et al. 2009; VDI 4630 2006). El valor obtenido se denomina potencial de biometanización experimental $PBM_{exp} [m^3 CH_4/kg\ SV]$ y corresponde al rendimiento final acumulado.

El ensayo de PBM se utiliza para comparar diferentes sustratos y hallar la relación óptima de cosustratos cuando se trabaja la codigestión (Labatut et al. 2011).

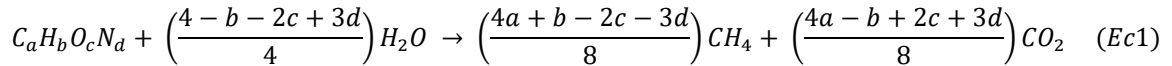
⁶ AGENZIA PER LA PROTEZIONE DELL'AMBIENTE E PER I SERVIZI TECNICI, APAT. Digestione anaeróbica della frazione organica dei rifiuti solidi. Aspetti fondamentali, progettuali, estionali, di impatto ambientale ed integrazione con la depurazione delle acque reflue. Manuale e linee guida. 2005.

⁷ CHEN Y, CHENG J Y CREAMER K. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. BIORESOURCE TECHNOLOGY. 2008. 99 (10): 4044-64.

⁸ YUANYUAN W, ZHANG, W. Effects of volatile fatty acid concentrations on methane yield and methanogenic bacteria. Biomass and Bioenergy. 2009. 33 (5): 848-53.

POTENCIAL TEÓRICO DE BIOMETANIZACIÓN (PBM_T).

Determina el máximo rendimiento bajo el supuesto que todo el sustrato se consume para producir biogás (CH₄ y CO₂), para calcularlo se utiliza una relación (Ec2) fundamentada en el balance estequiométrico que representa la degradación anaerobia del sustrato (Ec1) (O'Rourke 1968; Roati et al. 2012; Sobotka et al. 1983):



$$PBM_T \left[\frac{m^3 CH_4}{kg SV} \right] = \frac{\left(\frac{4a+b-2c-3d}{8}\right) * 22.4}{12a+b+16c+14d} \quad (Ec2)$$

2.1.2 Biodegradabilidad. El material degradado por los microorganismos en el proceso puede calcularse del %*consumo de SV* = $\frac{(SV_{inicial} - SV_{final})}{SV_{inicial}}$ (Ec3).

2.1.3 Asincronismo. Al codigerir sustratos con diferente velocidad de degradación se presenta un fenómeno denominado asincronismo que puede afectar el rendimiento; se cuantifica de la distancia observada entre picos cuando se grafica la producción diaria de metano de la CoDA (Zhou et al. 2014).

2.2 DIGESTIÓN ANAEROBIA DE RESIDUOS DE PAPEL

El rendimiento de metano de la DA de papel es variable, tal como se observa en la Tabla 2.

Tabla 2 Digestión anaerobia de residuos de papel

	Polvo de celulosa micro cristalina ⁹	Papel baja lignina y sin aditivos ¹⁰	Cartón – PP – PB ¹¹
RIS [<i>g SV: g SV</i>]	3.3 – 1.6 – 1.1	0.025 <i>RISV</i>	1.5
Carga orgánica [$\frac{g SV}{L}$]	5.4 – 10.9 – 16.3	14.9	--
Temperatura [°C]	38°C	35°C	35°C
Rendimiento [$\frac{m^3 CH_4}{kg SV}$]	0.32 - 0.34	0.17	0.22 – 0.06 – 0.34
% de consumo de SV	77 – 89	66.5	54 – 27 – 88

Esta variación en el rendimiento de metano, se debe la presencia de fracciones de celulosa, hemicelulosa y lignina resultantes después del pulpeo¹², y a los aditivos utilizados en el proceso de fabricación del papel bond y esmaltado (Kozlowski 2012) (Anexo B). La principal diferencia entre los dos tipos de pulpeo utilizados, es la disolución de la lignina que se realiza en el pulpeo químico y no en el pulpeo mecánico. En el proceso además se involucran pigmentos, agentes de unión y aditivos en las siguientes proporciones:

⁹ GOLKOWSKA K Y GREGER M. Thermophilic Digestion of Cellulose at High-Organic Loading Rates». Engineering in Life Sciences.2010. 10 (6): 600-606.

¹⁰ SIEGERT I, Y BANKS C. The Effect of Volatile Fatty Acid Additions on the Anaerobic Digestion of Cellulose and Glucose in Batch Reactors. Process Biochemistry. 2005. 40 (11): 3412-18.

¹¹ JOKELA JP, VAVILIN VA Y RINTALA JA. Hydrolysis rates, methane production and nitrogen solubilisation of grey waste components during anaerobic degradation. Bioresource Technology. 2005. 96 (4): 501-8.

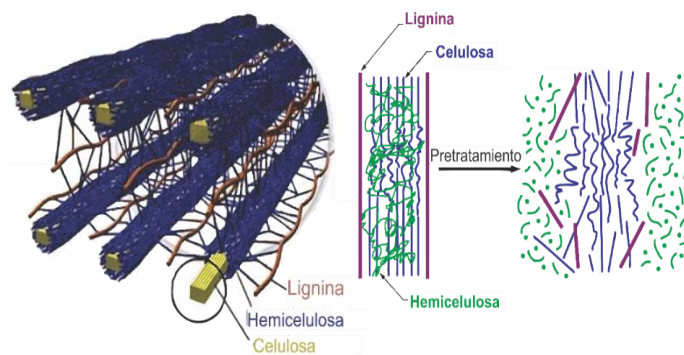
¹² Es el proceso en el cual la madera es reducida a masa fibrosa mediante tratamientos mecánicos, térmicos, químicos o combinaciones

- 80-95% Pigmentos: También llamados compuestos de relleno o carga. Son materiales inertes de bajo costo incluidos en la fabricación del papel con el propósito de reducir costos y conferir propiedades como opacidad, blancura, brillo, resistencia y adherencia de tinta al papel. Los más utilizados son el caolín y el carbonato de calcio natural y precipitado.
- 5-20% Agentes de unión: almidón, dextrina, látex, gelatinas animales, carboximetilcelulosa, cola, goma laca, albúmina.
- 1-2% Aditivos: resinas, colorantes, dispersantes, antiespumantes, bloqueantes, humectantes, suavizantes, inifugantes, endurecedores.

En el papel impreso, la tinta representa entre el 0.5-5% del peso total del material (Chen 2000).

2.2.1 Degradación de celulosa, hemicelulosa y lignina. Una representación de lo que son las fracciones de celulosa, hemicelulosa y lignina después del pulpeo se muestra en la Figura 2.

Figura 2 Celulosa, hemicelulosa y lignina presentes en el papel, antes y después del proceso de pulpeo



Adaptado de (Doherty et al. 2011; US DOE 2007)

La celulosa se degrada fácilmente a celobiosa y glucosa por su estructura simple y composición homogénea, diferenciándose la degradación de la celulosa cristalina y

la celulosa amorfa (Siegert y Banks 2005; Yu et al. 2012). La hemicelulosa compuesta principalmente por xilanos, se hidroliza a pentosas, hexosas y ácidos urónicos (Barakat et al. 2014). La lignina se considera recalcitrante en la digestión anaerobia debido a que requiere un agente oxidante para la despolimerización, mientras que muy pocas bacterias anaerobias pueden hidrolizarla ¹³ con rendimientos $<0.2 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{gSV}$ (Wu y He 2013).

2.2.2 Efecto de los rellenos del papel en la DA.

Las arcillas como el caolín, son una fuente natural de micronutrientes; según las cantidades presentes de Si, Al, Fe, Ni, Co, Se, Mb, Mn, W pueden o no incrementar el rendimiento final acumulado (Suárez et al. 2014). Por otro lado, el carbonato de calcio (CaCO_3) se disocia en HCO_3^- y CO_3^{2-} aumentando la alcalinidad del sistema; sin embargo, si su concentración aumenta, se precipita en gránulos donde las bacterias pueden hacer biofilms incrementando la eficiencia de remoción de materia orgánica, o puede ser inhibitorio para el proceso (Cheng 2009; van Langerak et al. 2000). Otros compuestos que pueden estar presentes, son los no removidos durante el pulpeo y los subproductos de la fabricación del papel: taninos, ácidos resínicos, sulfuros, amonio, terpenos, fenoles clorados, extraíbles; todos estos compuestos tienen efecto inhibitorio (Rintala y Puhakka 1994).

2.3 MODELAMIENTO

El modelamiento en la CoDA se orienta a entender el efecto de mezcla de dos o más sustratos en el biodigestor. La producción acumulada de metano en función del tiempo se describe con modelos basados en el crecimiento bacteriano (Ghatak y

¹³ La síntesis de lignina es un proceso biológico aerobio y su degradación se realiza por acción de peroxidasas y fenoloxidasas (enzimas provenientes de organismos aerobios)

Mahanta 2014). La ecuación modificada de Gompertz (EMG) puede adicionarse¹⁴ al igual que el modelo logístico para tener en cuenta el efecto de dos o más sustratos (Meyer 1994). La EMG además incluye parámetros biológicos que permiten comparar la eficiencia y el rendimiento del proceso, tales como la fase de adaptación λ el máximo rendimiento diario de biogás $R_{m\acute{a}x}$ y el rendimiento final acumulado P (Zwietering et al. 1990).

$$M(t) = P * \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R_{m\acute{a}x} * e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad Ec(5)$$

M: Rendimiento acumulado de biogás en el tiempo t $[m^3/kg SV]$

t: Tiempo [d]

P: Rendimiento final acumulado teórico de biogás $[m^3/kg SV]$

$R_{m\acute{a}x}$: Máximo rendimiento diario de biogás $[m^3/kg SV * d]$

λ : Duración de la fase adaptación [d]

La fase de adaptación es la primera de las fases del crecimiento bacteriano en batch (Madigan et al. 2000). En la práctica, el tiempo de retención hidráulico (TRH) para aplicaciones en continuo, puede ser ajustado al periodo correspondiente a la resta T_{80} (tiempo necesario para producir el 80% de la producción máxima) $- \lambda$ (Xie et al. 2011).

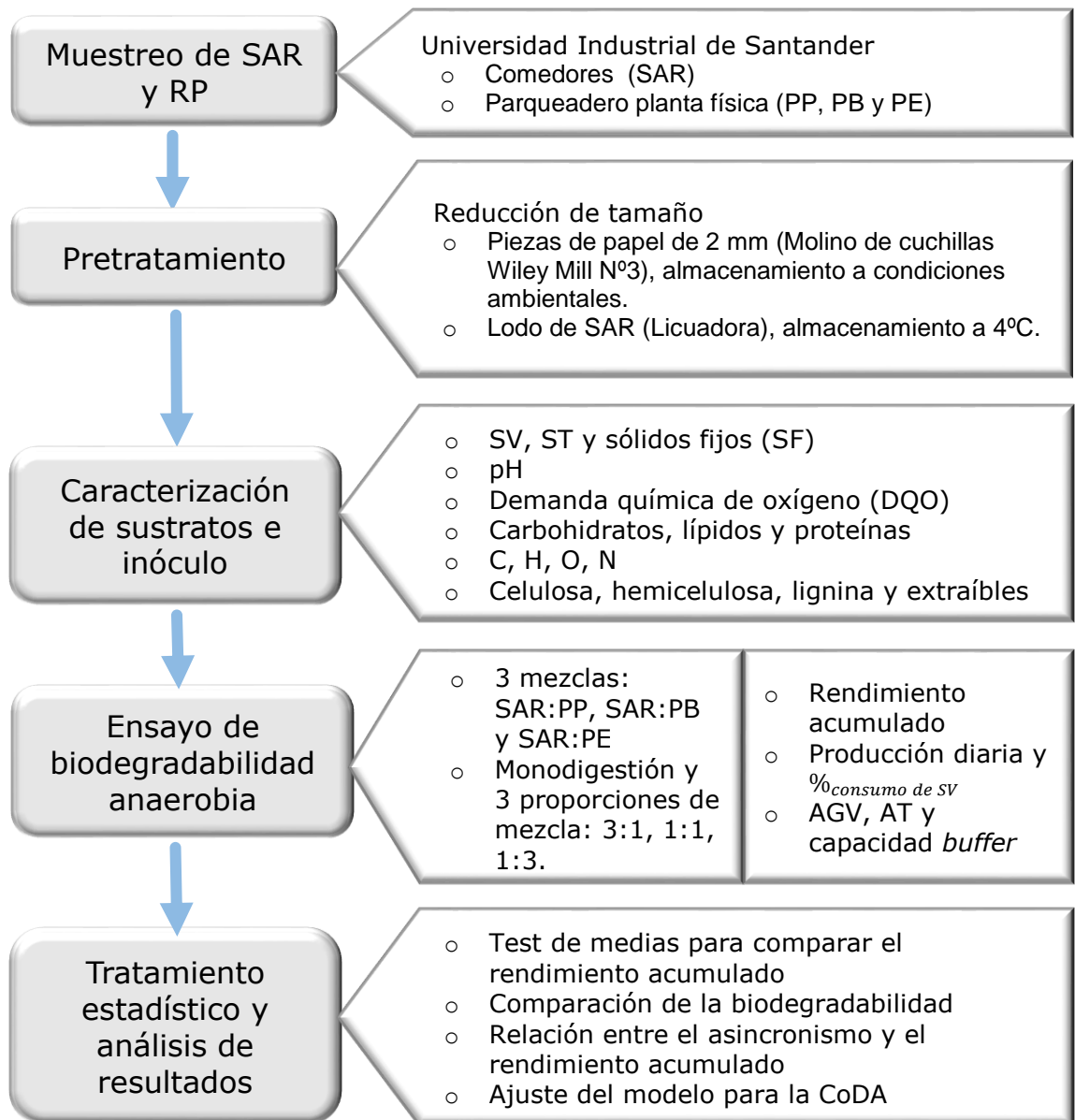
Los parámetros de máximo rendimiento diario y rendimiento acumulado teórico, muestran qué tan eficiente es el proceso, dependiendo de si el objetivo es recuperar la máxima cantidad de biogás en un periodo determinado, o saber si la producción de biogás es estable para su uso continuo (Niyonsaba 2014).

¹⁴ Sumar la misma ecuación variando los parámetros según la cantidad de sustratos para modelar su efecto por separado.

3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología seguida para la parte experimental se describe en la Figura 3

Figura 3 Metodología experimental



3.1 MUESTREO

Los SAR fueron recolectados una semana antes de iniciar el experimento y estaban compuestos por las sobras alimenticias del almuerzo estudiantil: arroz, legumbres, verduras, granos y carne. Las categorías de RP corresponden a las seleccionadas por Barrera-Olaya y Osorio-González (2014) representativas de los residuos de papel y cartón generados en la universidad.

3.2 PRETRATAMIENTO

Los pretratamientos para el papel se derivan de los métodos utilizados en el pulpeo (Wang et al. 2012). Con el fin de evitar introducir sustancias adicionales al proceso, solo se realizó pretratamiento mecánico. Los RP se trituraron a 2mm^2 y se almacenaron en bolsas de cierre hermético a temperatura ambiente (Pommier et al. 2010). Los SAR, se homogenizaron diariamente después de la recolección y se almacenaron a 4°C .

3.3 CARACTERIZACIÓN

La caracterización fisicoquímica fue determinada para los sustratos y el inóculo utilizando los métodos descritos en la Tabla 3.

Utilizando los resultados del análisis elemental se calculó la fórmula molecular de cada sustrato y posteriormente se calculó el rendimiento teórico utilizando las ecuaciones 1 y 2.

Tabla 3 Metodología de caracterización de sustrato e inóculo

Parámetro	Inóculo	SAR	PP, PB y PE
SV, ST, SF	Método gravimétrico (Anexo C)		
pH	Método potencio métrico (pH-metro)		
DQO	--	Laboratorio externo ¹⁵	Revisión bibliográfica
Carbohidratos, proteínas y lípidos	--		
Análisis elemental (C H O N)	--		
Extractivos (acuosos y orgánicos), holocelulosa, α -celulosa.y lignina	--		Extracción soxhlet (Anexo D), ataque ácido (Anexo E) y tratamiento con solución básica (Anexo F), lignina klason (Anexo G)
Grupos tróficos	Revisión bibliográfica	--	--

3.4 ENSAYO DE BIODEGRADABILIDAD ANAEROBIA

Se determinó el PBM_{exp} de cada mezcla de sobrantes alimenticios de restaurante con residuos de papel (SAR:PP, SAR:PB y SAR:PE) mediante ensayos en biodigestores de 50 mL. Se agregó 0.4 de SV de estiércol bovino homogenizado y potencializado como inóculo ($SV_{inóculo} = 20 \text{ g/kg} = 2\%$) a cada biodigestor,

¹⁵ Dr. Calderón Asistencia Técnica Agrícola LTDA

siguiendo la metodología de ensayos anteriores realizados (Velasquez-Tamayo y Villamizar-Jaimes 2014).

Se manejó una RIS de 1 *g SV inóculo/g SV sustrato*, la mínima sugerida para los SAR (Kawai et al. 2014). La carga orgánica se diluyó para obtener una mezcla más homogénea que facilitara el llenado y vaciado de los biodigestores debido a la escala del experimento¹⁶. Entre los valores de carga orgánica diluida a escoger (10-18 *g SV/L*)¹⁷ todas resultan en bajos rendimientos ($<0.2 \text{ m}^3 \text{CH}_4/\text{gSV}$) debido a la acidificación (Alvarez-Pérez y Calderón-Bautista 2014; Xiaofeng y Guangqing 2011). Se seleccionó 14 *g SV/L* para el experimento por ser el valor promedio.

Para la CoDA se prepararon 3 proporciones de mezcla SAR:RP 3:1, 1:1 y 1:3 en *g SV*. Para los controles de monodigestión se utilizó sólo SAR o sólo papel, y también se preparó un blanco conteniendo solo agua destilada e inóculo para restar el efecto por metabolismo endógeno.

Se realizaron triplicados de cada mezcla (codigestión, monodigestión y blanco) y se gasearon con N₂ durante 10 segundos para garantizar anaerobiosis, luego fueron sellados con tapón de butilo y agrafe de aluminio, e incubados a temperatura mesofílica de 39.0±0.1°C durante un periodo de operación de 45 días.

Diariamente se midió el volumen de gas metano por el método de desplazamiento alcalino (Anexo H), este volumen fue normalizado a condiciones estándar de presión y temperatura (Anexo I). El día inicial y el día final se midió el pH por el método potenciométrico, los AGV y alcalinidad por titulación (Anexo J), y SV, ST para cada

¹⁶ Dimensiones del biodigestor: volumen=50 mL, diámetro interno de la boquilla=12mm, altura=73mm, diámetro de la base 42mm.

¹⁷ El rango de cargas orgánicas a escoger se encuentra entre 18 -10 *g SV/L*, calculado de acuerdo al volumen del biodigestor (50mL) y manteniendo la cabeza de gas entre el 10-40%.

proporción de mezcla realizada. El resumen de las condiciones de operación de los biodigestores se presenta en la Tabla 4:

Tabla 4 Resumen de las condiciones de operación de los biodigestores

Parámetro	Unidades	Valor
Sustrato	--	Sobrantes alimenticios de restaurante (SAR)
Cosustratos utilizados - Residuos de papel (RP)	--	Papel periódico (PP) Papel bond (PB) Papel esmaltado (PE)
Proporciones de mezcla SAR:RP	$[g\ SV: g\ SV]$	1:0, 3:1, 1:1, 1:3, 0:1
Temperatura	$[^{\circ}C]$	39±1
Volumen de operación	$[ml]$	30
Agitación	--	Manual e intermitente una vez al día
Carga orgánica	$\left[\frac{g\ SV}{L}\right]$	14
RIS	$\left[\frac{g\ SV\ in\ \acute{o}culo}{g\ SV\ mezcla}\right]$	1
Inóculo	$[g\ SV]$	0.4
	$[ml]$	20.67

3.5 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Para determinar si las diferentes proporciones de mezcla SAR:RP y el tipo de papel tienen efecto en el PBM_{exp} , se comparan entre sí los rendimientos acumulados promedios de las codigestiones. Primero se corroboró si las muestras cumplen los requisitos de la prueba ANOVA (distribución normal y varianzas homogéneas); si alguno de los requisitos de la ANOVA no se cumplen, se realizará la prueba de Kruskal-Wallis que es la equivalente no paramétrica de la ANOVA. Se utilizó el software Minitab17 para realizar los análisis estadísticos (Minitab Inc. 2010). El nivel de significación (α) utilizado fue de 0.05 en todos los análisis¹⁸.

La estabilidad del proceso se evalúa comparando los valores de pH, AGV, AT y capacidad *buffer* al inicio y fin del experimento.

Se cuantifica la biodegradabilidad relacionándola con el consumo de SV.

Se describe el asincronismo observado en las gráficas de producción diaria de metano y su relación con el rendimiento de metano.

Los datos experimentales de rendimiento acumulado se ajustan a la ecuación modificada de Gompertz (EMG) usando regresión no lineal. La regresión se realiza en Minitab17, donde debe escogerse si se hace el ajuste por mínimos cuadrados ordinarios (MCO) o mínimos cuadrados ponderados (MCP) y además el algoritmo a usar para la estimación (Gauss-Newton o Levenberg-Marquardt). Se valida el ajuste usando la desviación estándar de la regresión no lineal (S) en lugar del R^2 y graficando el comportamiento de los residuales (Frost 2014a; Frost 2014b).

¹⁸ Probabilidad de rechazar la hipótesis nula si es verdadera

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS SUSTRATOS E INÓCULO

SUSTRATOS Las características fisicoquímicas de los sustratos se presentan en la tabla 5. El %b.s corresponde al porcentaje en base seca de muestra.

Tabla 5 Caracterización de los sustratos

		SAR	PP	PB	PE
Humedad	%	78.8 ±1.29 ¹⁹	7.3 ²⁰	4.9 ²⁰	4.4 ²⁰
Sólidos totales (ST)	%	19.2 ±0	92.8 ±6.85	91.4 ±0.12	96.0 ±0.47
	[g/kg]	192.1 ±0	927.1 ±4.90	914.6 ±1.19	959.9 ±4.70
Sólidos volátiles (SV)	[g/kg]	170.1 ±13.76	886.6 ±1.89	801.5 ±10.10	590.3 ±63.45
Sólidos fijos (SF)	[g/kg]	22.0 ±13.76	40.5 ±6.88	113.1 ±8.91	369.6 ±68.15
DQO	$\left[\frac{g_{m.s}}{kg O_2} \right]$	1257.3 ±199.90 ¹⁹	819.7 ²¹	934.6 ²¹	1219.5 ²¹

¹⁹ Dr Calderón Asistencia Técnica Agrícola LTDA.

²⁰ WANG L, TEMPLER R Y MURPHY RJ. High-solids loading enzymatic hydrolysis of waste papers for biofuel production. Applied Energy. 2012. 99: 23-31.

²¹ POMMIER S, LLAMAS AM Y LEFEBVRE X. Analysis of the outcome of shredding pretreatment on the anaerobic biodegradability of paper and cardboard materials. Bioresource Technology. 2010. 101 (2): 463-68.

Continuación Tabla 5

		SAR	PP	PB	PE
Carbohidratos	%base seca	75.3 ±0.30 ¹⁹	68.2 ±0.26	71.5 ±8.68	63.7 ±0.78
Lípidos	%b.s	16.1 ±0.22 ¹⁹	0.8 ²²	0.4 ±0.1 ²²	--
Proteínas	%b.s	3.1 ±0.35 ¹⁹	0.44 - 0.7 ^{22,23}	0.31 - 0.6 _{22,23}	--
Celulosa	%b.s	3.9 – 12.6	19.2 ±1.94	18.0 ±4.16	21.1 ±2.54
Hemicelulosa²⁴	%b.s	8.5 – 29.5	48.9 ±1.10	53.5 ±6.42	42.7 ±1.66
Lignina klason	%b.s	<0.01 ¹⁹	8.1 ±3.79	0.0 ±1.08	0.3 ±0.73
Extractivos orgánicos	%b.s	--	3.6 ±0.30	0.5 ±0.47	1.7 ±0.17
Extractivos acuosos	%b.s	--	12.1 ±0.76	9.41 ±0.67	7.6 ±1.57
Cenizas	%b.s	2.2 ±1.3	4.0 ±0.70	11.3 ±0.9	37 ±6.8
Suma		27.3	101.7	92.7	113.6

²² ZHENG W, PHOUNGTHONG K, LÜ F, SHAO L Y HE P. Evaluation of a classification method for biodegradable solid wastes using anaerobic degradation parameters. Waste Management. 2013. 33 (12): 2632-40.

²³ WU B, TAYLOR CM, KNAPPE DR, NANNY MA Y BARLAZ MA. Factors Controlling Alkylbenzene Sorption to Municipal Solid Waste. Environmental Science & Technology. 2001. 35 (22): 4569-76.

²⁴ Para el papel corresponde a la resta *holocelulosa* – α *celulosa*

Continuación Tabla 5

		SAR	PP	PB	PE
%C	%b.s y libre de ceniza	49.0 ±1.70 ¹⁹	49.3 ±3.77 ^{25,26}	41.6 ±3.53 ^{26,27}	44.7 ±2.39 ^{25,26}
%H		5.9 ±0.21 ¹⁹	6.2 ±0.37 ^{25,26}	5.5 ±0.92 ^{26,27}	6.2 ±0.32 ^{25,26}
%O		41.1 ±1.42 ¹⁹	44.3 ±1.73 ^{25,26}	57.7 ±2.66 ^{26,27}	48.6 ±2.39 ^{25,26}
%N		3.5 ±0.39 ¹⁹	0.1 ±0.09 ^{25,26}	0.1 ±0.16 ^{26,27}	0.3 ±0.35 ^{25,26}
%S	%b.s y libre de ceniza	0.51 ±0.00 ¹⁹	0.1 ±0.12 ^{25,26}	0.0 ±0.07 ^{26,27}	0.1 ±0.08 ^{25,26}
C/N	%b.s	13.89	423.8	366.6	131.6
Fórmula molecular	%b.s	$C_{41}H_{59}O_{26}N_2$	$C_{41}H_{62}O_{28}N_{0.1}$	$C_{35}H_{55}O_{33}N_{0.1}$	$C_{37}H_{62}O_{30}N_0$
PBM_T	$\frac{m^3 CH_4}{kg SV}$	0.459	0.478	0.358	0.420

²⁵ KAISER ER. Chemical analyses of refuse components. En Proc. 1966 National Incinerator Conference, American Society of Mechanical Engineering. 1966.

²⁶ VOUNATSOS P, ATSONIOS K, AGRANIOTIS M, PANOPOULOS K Y GRAMMELIS P. Report on RDF-SRF gasification properties. 4.1. LIFE09 ENV/GR/000307: ENERGY-WASTE - Energy exploitation of non-recyclable urban waste in a sustainable waste-to-energy market. 2010. Grecia: CERTH/ISFT.

²⁷ ZHANG Z, MACQUARRIE DJ, BUDARIN VL, HUNT AJ, GRONNOW MJ, FAN J, SHUTTLEWORTH PS, CLARK JH, MATHARU AS, et al. Low-temperature microwave-assisted pyrolysis of waste office paper and the application of bio-oil as an AI adhesive. Green Chemistry. 2015. 17 (1): 260-70.

De la información presentada en la tabla 5, al comparar los sustratos se observa lo siguiente:

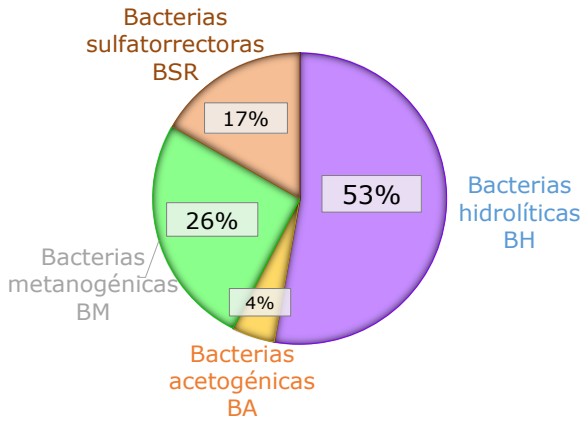
- Los SAR son un residuo húmedo con bajo contenido de sólidos, contrario a los RP con bajo contenido de humedad y alto contenido de ST; lo cual corresponde a lo observado físicamente en estos sustratos.
- El PE, que presentaba el área impresa más extensa, tiene la mayor fracción inorgánica (contenido de SF) debido al uso de CaCO_3 y/o caolín en el relleno y el recubrimiento (esmalte), y a la presencia de metales pesados provenientes de los pigmentos de la tinta (Tobón 2004) (Pivnenko et al. 2015).
- El contenido de lípidos y proteínas de todos los tipos de papel es $<1\%$ b.s. Los SAR contienen una quinta parte de su peso seco en lípidos, porcentaje debido a la carne y grasas/aceites utilizadas en la cocción, ya que las frutas y verduras tienen bajo contenido de lípidos ($\sim 4\%$ b.s) (Alibardi y Cossu 2016).
- El contenido de proteínas de los SAR, 10 veces mayor que en los RP, es suficiente para que la relación CN sea hasta 33 veces menor.
- La suma de celulosa y hemicelulosa es similar en los tres tipos de papel. Para el PB y el PE es mayor ($\pm 15\text{-}20\%$) a las reportadas por Wang, Templer y Murphy (2012) y Wang (2015), cuyo método de caracterización usaba ácido sulfúrico que disuelve el caolín y el CaCO_3 , mientras que el método aquí utilizado usaba ácido peracético que no los disuelve, haciendo interferencia en el análisis gravimétrico (Hukkanen 2004).
- El contenido de lignina del papel PP mayor al del PB y el PE se debe al pulpeo mecánico (PP), ya que en la pulpa química (PB y PE) se disuelve la lignina (Kozlowski 2012). El contenido de lignina en los SAR es despreciable.
- Todo el material orgánico e inorgánico fue cuantificado para los tres tipos de papel en las pruebas realizadas, verificado por el cierre del balance de celulosa, hemicelulosa, lignina, extractivos y cenizas. Para los SAR no se cuantificó el

almidón presente, cuyo porcentaje suele ser alto (>30%b.s) en los carbohidratos totales presentes (Matsakas et al. 2014; Yan et al. 2012)

- Los extractivos del papel se encuentran en porcentajes muy bajos para considerarlos inhibidores del proceso (Rintala y Puhakka 1994).

INÓCULO Se presenta la distribución de grupos tróficos del inóculo en la Figura 4 y un resumen de sus características fisicoquímicas en la Tabla 6.

Figura 4 Grupos bacterianos del inóculo Tabla 6 Caracterización del inóculo



Adaptado de (Alzate-Moncada 2015)

INÓCULO		
ST	$[g/kg]$	24.6 ±2.82
SV	$[g/kg]$	15 ±1.92
SF	$[g/kg]$	9.6 ±0.90
pH	--	7.6
AGV	$[mg\ ac.\ acético/L]$	3400
AT	$[mg\ CaCO_3/L]$	5600

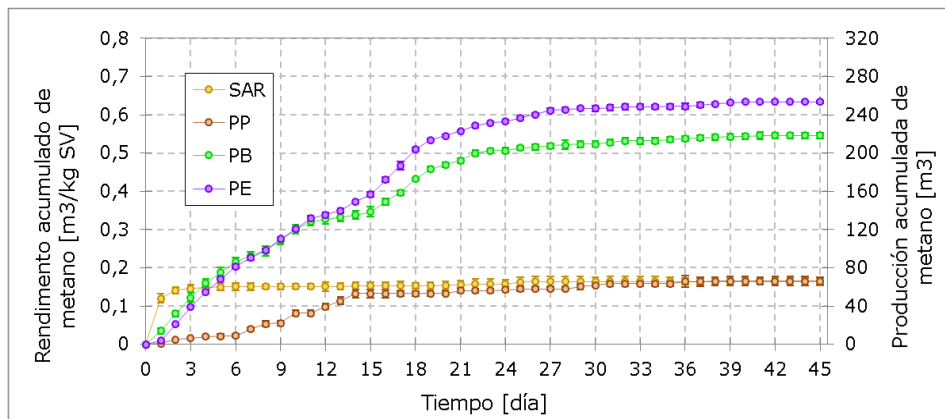
Se observa que el estiércol bovino es de naturaleza hidrolítica (53% de BH) y cuenta con enzimas específicas que degradan fácilmente la celulosa, hemicelulosa e incluso lignina ya que son parte de la alimentación de herbívoros (Quintero-Vega y Rondón-Castro 2012; Tsavkelova et al. 2012). Adicionalmente, las bacterias hidrolíticas presentes en el inóculo degradan eficientemente los SAR (Alzate-Moncada 2015). Es de destacar la alta proporción de BSR; sin embargo, estas se

comportan como acetogénicas dada la baja (casi nula) disponibilidad de sulfuros en los sustratos (Oude Elferink et al. 1998).

4.2 EVALUACIÓN DEL RENDIMIENTO Y ESTABILIDAD DEL PROCESO

MONODIGESTIÓN La Figura 5 muestra los rendimientos acumulados obtenidos para la digestión de cada uno de los sustratos por separado. Puede observarse que el rendimiento de metano del PE y el PB fue 3.5 a 4 veces mayor que el de los SAR y el PP. Tanto el papel bond como el esmaltado se estabilizan después del día 27, mientras que el papel periódico lo hace después del día 15. Por otro lado, se observa que los SAR cesan la producción de metano al día 5.

Figura 5 Rendimiento de metano - Monodigestión



La monodigestión del papel esmaltado obtuvo el mayor rendimiento de metano, seguido por el PB. La adición de fuentes naturales de micronutrientes con relación $Si/Al < 8$ incrementan el rendimiento de metano a partir de celulosa (+0.1 $m^3 CH_4/kg SV$); el caolín utilizado para recubrimiento del PE tiene una relación $Si/Al \cong 3$ (Minerales Javano 2010; Suárez et al. 2014). El $CaCO_3$ utilizado como relleno en el PE y el PB se disuelve e incrementa la alcalinidad entre 2-6 veces desde el día 0 al día 45, la variación se debe a la cantidad presente del relleno en

cada tipo de papel; a pesar de esto los dos sistemas muestran valores capacidad buffer >0.3 y altas concentraciones de AGV (>1800 mg ac. acético/L) como se observa en la tabla 7.

El rendimiento obtenido para el PP se encuentra en el rango reportado para papel a partir de pulpa mecánica (0.18 – 0.29 m³ CH₄/kg SV) (Zheng et al. 2013). La monodigestión de SAR se acidificó y su rendimiento fue menor a 0.2 m³ CH₄/kg SV; Alvarez-Pérez y Calderón-Bautista (2014) y Xiaofeng y Guangqing (2011) también obtuvieron rendimientos < 0.2 m³ CH₄/kg SV en condiciones similares de RIS. Esta inhibición por acidificación se verifica con la acumulación de AGV (de 480 a 2209 mg ac. Acético/L), la caída del pH final a 6.5 y el incremento la capacidad buffer de 0.37 a 1.12 fuera del límite de estabilidad (tabla 7).

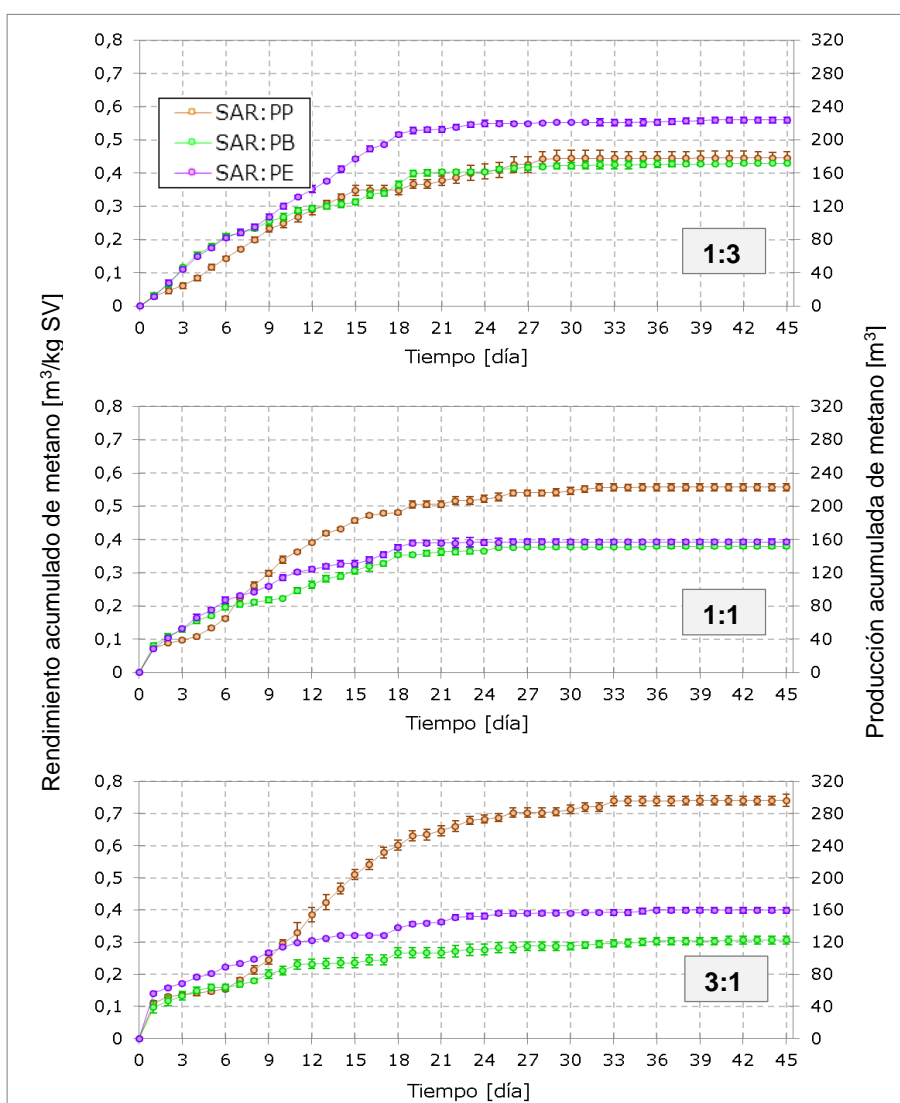
Tabla 7 Parámetros de estabilidad – Monodigestión

		AGV $\left[\frac{mg \text{ ac. acético}}{L}\right]$	AT $\left[\frac{mg \text{ CaCO}_3}{L}\right]$	Capacidad buffer	pH
SAR	DÍA 0	480 ±84.85	1300.0 ±141.42	0.37	8.06
PP		360 ±0.00	1600.0 ±141.42	0.23	8.16
PB		360 ±0.00	550.0 ±212.1	0.71	8.30
PE		360 ±0.00	450.0 ±70.71	0.81	8.37
SAR	DÍA 45	2209.9 ±366.3	1982.6 ±230.2	1.12	6.59
PP		277.5 ±75.97	1482.3 ±207.9	0.19	8.49
PB		2460.0 ±84.85	2675.0 ±388.9	0.93	5.11
PE		1890.0 ±212.1	725.0 ±106.1	2.61	7.96

En rojo los sistemas que muestran acidificación

CODIGESTIÓN. En la Figura 6 se observa que para todos los tipos de papel y proporción de mezcla utilizados en la codigestión SAR:RP, el rendimiento es mayor a $0.2 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg SV}$, superando la producción de metano a partir de SAR como único sustrato. También se observa que mientras que las codigestiones SAR:PP superaron también a la monodigestión de PP ($0.17 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg SV}$), las codigestiones SAR:PB y SAR:PE no superaron la monodigestión de PB ($0.55 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg SV}$) y PE ($0.63 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg SV}$) respectivamente.

Figura 6 Rendimiento de metano para las codigestiones SAR:RP



En la misma figura, además se observa que las codigestiones de SAR con papel esmaltado tuvieron mejor rendimiento que con papel bond, aunque el PE y el PB provienen del mismo proceso de pulpeo (químico), el caolín presente en el recubrimiento del PE es una fuente de micro y macro nutrientes que incrementa el rendimiento del proceso. La diferencia observada aquí es de $+0.1 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg SV}$, la misma reportada por Suárez et al. (2014) usando un suplemento mineral similar al caolín en digestión anaerobia de celulosa.

En las codigestiones 1:1 y 3:1 SAR:PP se observa que el rendimiento de metano es aproximadamente el doble comparado con las mezclas SAR:PB y SAR:PE, cuyo contenido de lignina es menor. La cantidad presente del complejo lignina-celulosa-hemicelulosa (PP) en igual o menor proporción que los SAR, permite regular la producción y consumo de ácidos impidiendo la acidificación: la capacidad buffer se mantiene en valores cercanos a 0.2, el pH entre 7-8, la concentración de AGV alrededor de $350 \text{ mg ac. Acético/L}$ y la AT alrededor de $1500 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ tanto al inicio como al final del experimento como se puede observar en la Tabla 8. Este efecto de control de la acidificación, también es reportado por Anjum et al. (2015), Zhou et al. (2015) y Haider et al. (2015) en codigestión de residuos comida y cosustratos lignocelulósicos pretratados.

En la codigestión 1:3 SAR:PP la presencia del complejo lignina-celulosa-hemicelulosa sigue favoreciendo la dinámica del proceso; sin embargo, el rendimiento de metano es comparable con el de las codigestiones 1:3 SAR:PB y SAR:PE. En las Tablas 9 y 10 muestran que todas las codigestiones SAR:PB y SAR:PE se acidificaron y estuvieron por encima del límite de capacidad *buffer*. Así mismo, la mezcla con menor cantidad de SAR (1:3 SAR:PB y SAR:PE) obtuvo un rendimiento hasta 1.4 veces mayor que las 1:1 y 3:1 SAR:PB y SAR:PE con más SAR. Un efecto similar reporta Zhou et al. (2014), que al trabajar con la relación C/N=20 de la codigestión de residuos de comida con rastrojo de maíz deslignificado

obtiene el rendimiento más alto; en el caso de la codigestión con papel, la proporción 1:3 corresponde a la relación C/N óptima.

Tabla 8 Parámetros de estabilidad - Codigestión SAR:PP

SAR:PP		AGV $\left[\frac{mg\ ac.acético}{L}\right]$	AT $\left[\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right]$	Capacidad buffer	pH
3:1	DÍA 0	480.0 ± 169.7	1400.0 ± 141.4	0.34	8.08
1:1		360.0 ± 169.7	1450.0 ± 70.7	0.25	8.04
1:3		300.0 ± 84.6	1250.0 ± 70.7	0.24	8.02
3:1	DÍA 45	348.0 ± 3.3	1672.7 ± 375.7	0.21	8.13
1:1		228.1 ± 23.8	1669.9 ± 12.9	0.14	7.98
1:3		361.2 ± 49.3	1503.4 ± 14.4	0.24	8.12

Tabla 9 Parámetros de estabilidad - Codigestión SAR:PB

SAR:PB		AGV $\left[\frac{mg\ ac.acético}{L}\right]$	AT $\left[\frac{mg\ CaCO_3}{L}\right]$	Capacidad buffer	pH
3:1	DÍA 0	240.0 ± 0.0	1200.0 ± 141.4	0.20	8.53
1:1		240.0 ± 0.00	750.0 ± 212.1	0.33	8.72
1:3		360.0 ± 0.0	1450.0 ± 212.1	0.25	8.37
3:1	DÍA 45	1680.0 ± 0.0	2200.0 ± 353.6	0.77	5.38
1:1		2190.0 ± 297.0	2200.0 ± 70.7	0.99	5.08
1:3		2520.0 ± 127.3	2650.0 ± 141.4	0.96	5.24

Tabla 10 Parámetros de estabilidad - Codigestión SAR:PE

SAR:PE		AGV $\left[\frac{mg \text{ ac. acético}}{L}\right]$	AT $\left[\frac{mg \text{ CaCO}_3}{L}\right]$	Capacidad buffer	pH
3:1	DÍA 0	600.0 ± 169.7	1000.0 ± 141.4	0.59	8.20
1:1		300.0 ± 84.9	1350.0 ± 70.7	0.22	8.19
1:3		360.0 ± 0.0	1350.0 ± 70.7	0.27	8.31
3:1	DÍA 45	2280.0 ± 0.0	2175.0 ± 106.1	1.05	5.38
1:1		2520.0 ± 339.4	2675.0 ± 176.8	0.94	5.59
1:3		--	--	--	--

Una peculiaridad observada en la Figura 6, son las curvas de crecimiento diaúxicas (más de una fase) para la codigestión SAR:PP 1:1 y 3:1. El crecimiento diaúxico se presenta cuando los microorganismos crecen en cultivos batch con diversas fuentes de carbono debido a que estos seleccionan primero la más fácil de degradar (Monod 1978). La diferencia en el rendimiento de la mezcla SAR:PP comparado con las mezclas SAR:PB y SAR:PE se atribuye a este comportamiento; se agota primero el sustrato fácilmente biodegradable (SAR) y luego se inicia la degradación de los sustratos más complejos (PP), de esta manera hay un consumo eficiente de los sustratos presentes (Anjum et al. 2015).

Todos los los datos experimentales se sometieron a análisis estadístico y no presentaron comportamiento normal (Anexo K). Según la prueba de Kruskal-Wallis, hubo significancia estadística al comparar el rendimiento entre porporciones de mezcla para el mismo tipo de papel (Anexo K) y para diferentes tipos de papel con la misma proporción de mezcla (Anexo K). Los valor-p fueron menores a 0,05, por lo que se rechaza la hipótesis nula (H_0 : el rendimiento final acumulado no cambia)

y se acepta que la proporción de mezcla y el tipo de papel utilizado en la codigestión tienen efecto sobre el rendimiento final.

- **Cinética de degradación vs suplemento de micronutrientes:** La Tabla 11 muestra el rendimiento final acumulado de las codigestiones para las mezclas evaluadas. Los rendimientos más altos se obtuvieron para las codigestiones 1:1 y 3:1 SAR:PP y la codigestión 1:3 SAR:PE.

Tabla 11 Rendimiento acumulado - Codigestiones SAR:RP

	1:3	1:1	3:1
SAR-PP	0.45 ±0.018	0.56 ±0.010	0.74 ±0.018
SAR-PB	0.43 ±0.002	0.38 ±0.006	0.31 ±0.012
SAR-PE	0.56 ±0.008	0.39 ±0.008	0.40 ±0.009

Rendimiento acumulado de metano en [$m^3 CH_4/kg SV$]

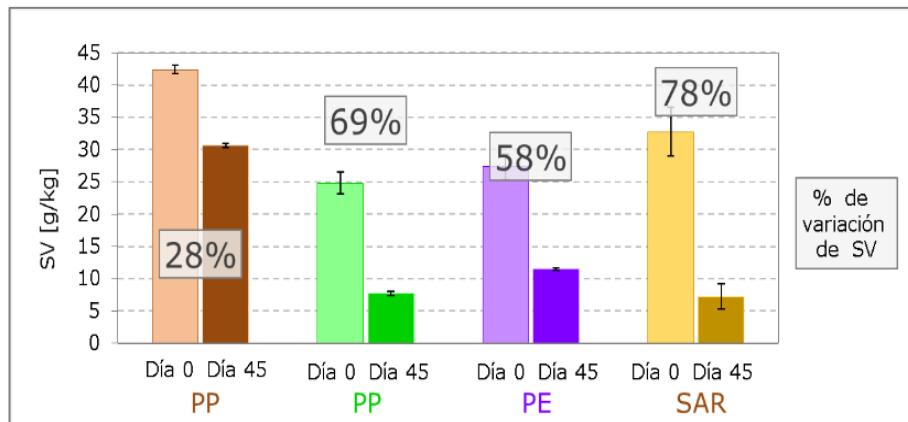
Al usar papel como cosustrato de la digestión anaerobia de sobrantes alimenticios de restaurante se observan dos efectos, los cuales pueden ser agrupados como dos estrategias para controlar la inhibición por acidificación: 1. Regular la cinética de degradación (Codigestión SAR:PP) y 2. Adicionar un suplemento de nutrientes al proceso (Codigestión SAR:PE).

El rendimiento de las codigestiones SAR:PP es mayor y el proceso estable comparado con el de las codigestiones SAR:PE (Tabla 8 y 10), esto indica que regular la cinética de degradación es una estrategia más efectiva que agregar suplementos de nutrientes si se quiere controlar la acidificación e incrementar el rendimiento.

4.3 BIODEGRADABILIDAD

MONODIGESTIÓN En relación con el consumo de SV, en la figura 7 se observa que el mayor consumo de SV se obtuvo para la monodigestión de SAR, seguido por el PB, el PE y finalmente el PP.

Figura 7 Porcentaje de consumo de sólidos volátiles - Monodigestión



El alto consumo de SV durante la monodigestión de los SAR se atribuye a la acumulación de AGV (acidificación y bajo rendimiento) dado que no se ve reflejado en el rendimiento acumulado de metano (Figura 5).

CODIGESTIÓN En la tabla 12 se observa que el consumo de SV de las codigestiones SAR:PB y SAR:PE no superó el de la monodigestión de PB y PE (69 y 58%), como si sucede al comparar las codigestiones SAR:PP con la monodigestión de PP (28% de consumo de SV).

Tabla 12 Porcentaje de consumo de sólidos volátiles – Codigestión

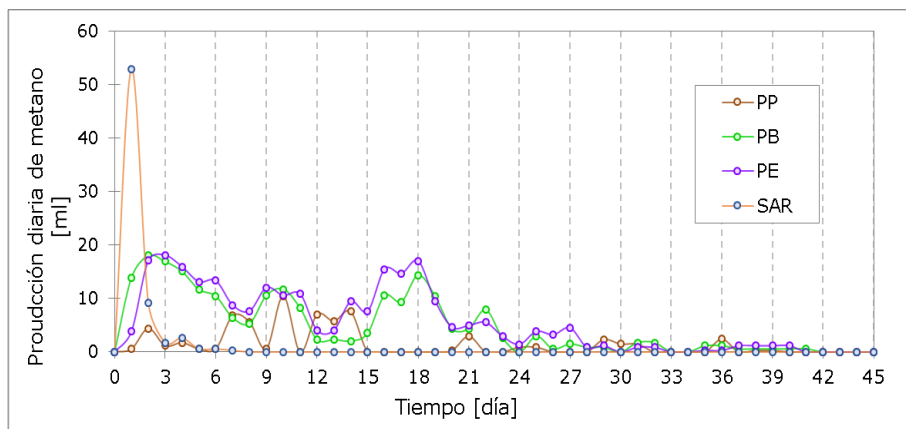
	1:3	1:1	3:1
SAR-PP	52	65	35
SAR-PB	39	29	26
SAR-PE	25	21	45

El consumo de SV de las mezclas SAR:PB y SAR:PE se puede ver afectado por los altos valores de AGV (tabla 7), por lo que sólo las mezclas SAR:PP presentaron alta biodegradabilidad en términos del consumo de SV (Tabla 12).

4.4 RELACIÓN ASINCRONISMO – RENDIMIENTO EN LA CODIGESTIÓN ANAEROBIA

MONODIGESTIÓN En la Figura 8 se presentan la curvas de producción diaria correspondientes a la digestión de cada residuo por separado. Se observa un único pico para los SAR del día 0 al 3 indicando que estos residuos son fácilmente biodegradables; también se observan varios picos o fases en las curvas para la monodigestión de PB y PE.

Figura 8 Producción diaria de metano – Monodigestión



En la Figura 8 no se aprecian picos o fases de degradación para la digestión del PP, dado que la celulosa, hemicelulosa y lignina están presentes en una matriz de fibras lignina-celulosa-hemicelulosa que se degradan en conjunto lentamente. La presencia de múltiples sustratos (celulosa, hemicelulosa y lignina) explica los múltiples picos o fases de degradación observados para el PB y el PE, que basados en la literatura corresponden a la siguiente descripción:

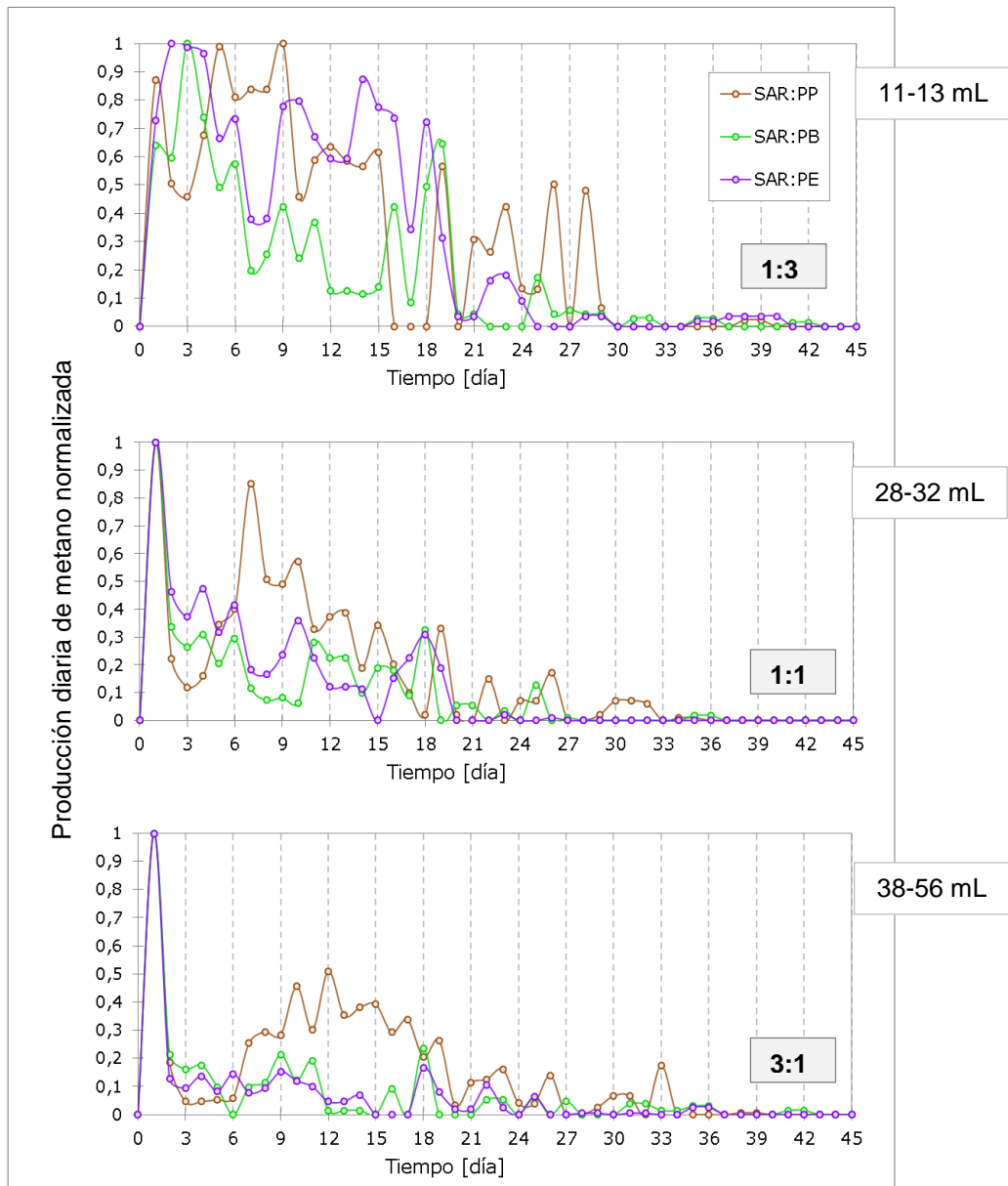
- Dos picos desde el día cero al día 12 que corresponden a la degradación de celulosa amorfa y celulosa cristalina; la duración de la fase de adaptación para cada una es 2 días y 6 días respectivamente (Yu et al. 2012).
- Un pico del día 12 al día 21 que indica la degradación de la hemicelulosa (Baêta et al. 2016)
- Día 21 en adelante, la degradación de la lignina (Wu y He 2013).

CODIGESTIÓN En la Figura 9 se muestra la distribución de picos de las codigestiones SAR:RP; los datos se normalizaron con el valor máximo de producción diaria para cada proporción y de esta manera apreciar mejor el asincronismo. El valor del pico inicial (del día 0 al 3), es proporcional a la cantidad de SAR en la proporción de mezcla, tal como se muestra en los recuadros a la derecha de la Figura 9.

Los perfiles de producción diaria para la codigestión 1:3 SAR:RP son similares a los de monodigestión de papel. También se observa que los picos o fases de degradación de las codigestiones SAR:PB y SAR:PE disminuyen el asincronismo e incrementan el rendimiento de metano (Tabla 11) a medida que la fracción de SAR disminuye, comportamiento también observado por Zhou et al. (2014) en la CoDA de residuos de comida con rastrojo de maíz deslignificado. Lo contrario sucede con la codigestión de SAR:PP, en la que menor asincronismo resulta en rendimientos más bajos.

En la misma figura, además se observan picos de degradación diferenciados correspondientes a los dos sustratos (SAR y PP) en las codigestiones 1:1 y 3:1 SAR:PP, validando el comportamiento diaúxico que muestran las curvas de rendimiento acumulado (Figura 6).

Figura 9 Producción diaria de normalizada para las codigestiones SAR:RP



En los recuadros a la derecha se muestra el valor del pico que se presenta del día 0 al 3

4.5 AJUSTE DE UN MODELO PARA LA CODIGESTIÓN SAR:PP

El ajuste solo se realizó para la mezcla SAR:PP, que mostró dos picos o fases de degradación en las curvas de producción, los cuales que pueden ser asignados a la fracción fácilmente biodegradable (SAR) y difícilmente biodegradable (PP) respectivamente, lo cual no sucedió con las mezclas SAR:PB y SAR:PE. Para el ajuste, se adaptó la ecuación modificada de Gompertz (EMG) utilizando dos conjuntos de parámetros como lo muestra la (Ec4) utilizando el software Minitab 17 (Anexo M).

$$M(t) = P_b * \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R_{m\acute{a}x-b} * e}{P_b} (\lambda_b - t) + 1 \right] \right\} + P * \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R_{m\acute{a}x} * e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad Ec(4)$$

* El subíndice b, indica los parámetros correspondientes a la fracción fácilmente biodegradable

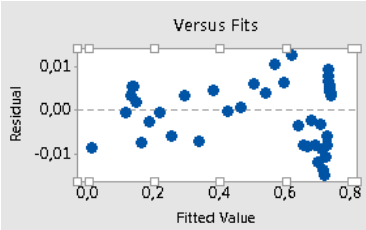
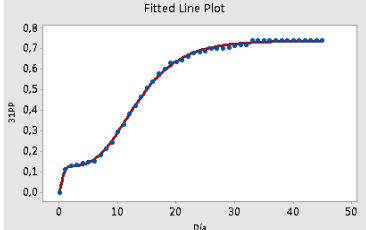
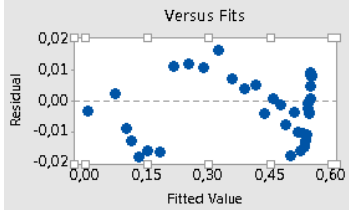
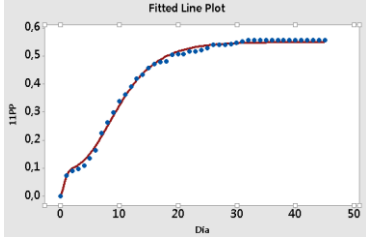
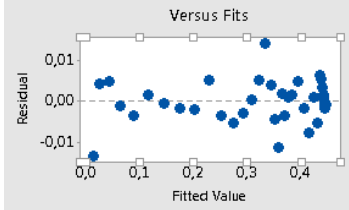
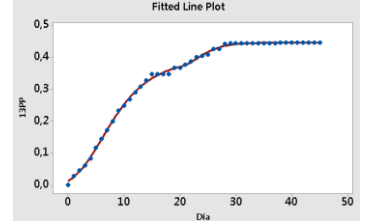
El valor de los parámetros y las gráficas del ajuste realizado para la codigestión SAR:PP también se presentan en la tabla 13.

Tabla 13 Parámetros de la ecuación modificada de Gompertz - Codigestión SAR:PP

SAR:PP	Fracciones fácilmente biodegradables			Otras fracciones		
	P_b [m ³ /kg SV]	$R_{m\acute{a}x-b}$ [m ³ /kg SV * d]	λ_b [d]	P [m ³ /kg SV]	$R_{m\acute{a}x}$ [m ³ /kg SV * d]	λ [d]
3:1	0,13 ±0,006	0,14 ±0,031	0	0,61 ±0,006	0,04 ±0,006	6,32 ±0,18 8
1:1	0,09 ±0,002	0,08 ±0,041	0,12 ±0,41 5	0,46	0,03 ±0,001	3,72 ±0,18 3
1:3	0,39 ±0,004	0,02 ±0,001	1,08 ±0,15 6	0,05 ±0,004	0,01 ±0,001	21,32 ±0,56 9

En la Figura 10 se observa que el promedio de la desviación estándar de los residuos (S) fue $<0,01 [m^3/kg SV]$ y que la gráfica de residuales vs producción no presentó tendencia, indicando que el modelo describe el comportamiento de los datos experimentales

Figura 10 Regresión no lineal - Codigestión SAR:PP

SAR:PP	Resultados Minitab	RESIDUALES	LÍNEA DE AJUSTE
3:1	<pre> Summary Iterations 9 Final SSE 0,0000300 DFE 40 MSE 0,0000008 S 0,0008665 </pre>		
1:1	<pre> Summary Iterations 35 Final SSE 0,0043815 DFE 41 MSE 0,0001069 S 0,0103376 </pre>		
1:3	<pre> Summary Iterations 19 Final SSE 0,0000121 DFE 39 MSE 0,0000003 S 0,0005565 </pre>		

5 CONCLUSIONES

- 1 El efecto de la adición de papel en el rendimiento y estabilidad de la CoDA con SAR se puede agrupar en dos estrategias: 1. Regulación de la cinética de degradación de los sustratos (Codigestión SAR:PP) y 2. Suplemento de micronutrientes (Codigestión SAR:PE); de las cuales la primera es la que mostró mayor rendimiento y estabilidad del proceso
- 2 La presencia de lignina parcialmente degradada incrementa la biodegradabilidad, dado que las mezclas SAR:PP presentaron mayor consumo de SV comparado con las mezclas SAR:PB y SAR:PE.
- 3 El asincronismo afecta el rendimiento de metano. Al incrementar el asincronismo de las mezclas SAR:PP incrementa el rendimiento de metano, mientras que para las mezclas SAR:PB y SAR:PB menor asincronismo resulta en mayor rendimiento.
- 4 El rendimiento acumulado en función del tiempo de la codigestión de mezclas de fracciones fácilmente biodegradables con otras fracciones (SAR:PP), puede ser descrito por la ecuación modificada de Gompertz utilizando dos conjuntos de parámetros.

BIBLIOGRAFÍA

AGENZIA PER LA PROTEZIONE DELL'AMBIENTE E PER I SERVIZI TECNICI, APAT. Digestione anaeróbica della frazione organica dei rifiuti solidi. Aspetti fondamentali, progettuali, estionali, di impatto ambientale ed integrazione con la depurazione delle acque reflue. Manuale e linee guida. [En línea]. 2005.

ALCALDÍA DE BUCARAMANGA - SECRETARÍA DE SALUD Y AMBIENTE. Promoción del aprovechamiento de los residuos sólidos en el municipio de Bucaramanga [En línea]. 2013.

ALIBARDI L, COSSU R. Effects of carbohydrate, protein and lipid content of organic waste on hydrogen production and fermentation products. *Biowaste Fuel*. 2016;47, Part A:69–77.

ALVAREZ-PÉREZ E., Calderón-Bautista DA. Modelamiento del rendimiento de metano de los residuos sobrantes de restaurante UIS. Trabajo de grado. Ingeniería Química. Facultad de Físicoquímicas.: Universidad Industrial de Santander; 2014.

ALZATE-MONCADA M. Identificación de grupos tróficos presentes en el estiércol bovino usado para la digestión anaerobia de sobrantes alimenticios de restaurante [En línea] Trabajo de investigación. Maestría en ing. Ambiental. Facultad de Físicoquímicas. Universidad Industrial de Santander; 2015

AMANI T, NOSRATI M, SREEKRISHNAN TR. Anaerobic digestion from the viewpoint of microbiological, chemical, and operational aspects - a review. *Environ Rev*. 2010;18(1):255–78.

AMB. Con acto simbólico y compromisos de inversión AMB conmemora hoy el Día Nacional del Reciclador y el Reciclaje [En línea]. 2013 p. 5.

ANGELIDAKI I, ALVES M, BOLZONELLA D, BORZACCONI L, CAMPOS JL, GUWY AJ, et al. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water Sci Technol J Int Assoc Water Pollut Res*. 2009;59(5):927–34.

ANJUM M, KHALID A, MAHMOOD T, AZIZ I. Anaerobic co-digestion of catering waste with partially pretreated lignocellulosic crop residues. *J Clean Prod* [En línea]. 2015.

ASTALS S, BATSTONE DJ, MATA-ALVAREZ J, JENSEN PD. Identification of synergistic impacts during anaerobic co-digestion of organic wastes. *Bioresour Technol*. 2014;169:421–7.

- ASTM. Method of Test for Alpha-Cellulose in Wood. ASTM International; 1985.
- ASTM. Standard Test Methods for Water Solubility of Wood. ASTM International; 2013.
- BAËTA BEL, LIMA DRS, ADARME OFH, GURGEL LVA, AQUINO SF DE. Optimization of sugarcane bagasse autohydrolysis for methane production from hemicellulose hydrolyzates in a biorefinery concept. *Bioresour Technol.* 2016;200:137–46.
- BARAKAT A, KADIMI A, STEYER J-P, CARRÈRE H. Impact of xylan structure and lignin–xylan association on methane production from C5-sugars. *Biomass Bioenergy.* 2014;63:33–45.
- BARRERA-OLAYA AA, OSORIO-GONZÁLEZ SM. Estudio de prefactibilidad técnico-económica para la selección de una planta para el provechamiento de residuos de papel y cartón generados en la Universidad Industrial de Santander Trabajo de grado. Ingeniería Química. Facultad de Físicoquímicas: Universidad Industrial de Santander; 2014
- CHENG J. *Biomass to Renewable Energy Processes.* CRC Press; 2009.
- CHEN Q. Mechanisms of chemical agglomeration in the deinking of mixed office waste [En línea] [Ph.D.]. [Ann Arbor, United States]; 2000
- CHEN Y, CHENG J, CREAMER K. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresour Technol.* 2008;99(10):4044–64.
- DOHERTY WOS, MOUSAVIOUN P, FELLOWS CM. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. *Ind Crops Prod.* 2011;33(2):259–76.
- EADE E. Gauss-Newton / Levenberg-Marquardt Optimization [En línea]. 2013.
- FROST J. Regression Analysis: How to Interpret S, the Standard Error of the Regression [En línea]. Minitab Blog. 2014a
- FROST J. Why Is There No R-Squared for Nonlinear Regression? [En línea]. Minitab Blog. 2014b
- GAVIN H. The Levenberg-Marquardt method for nonlinear least squares curve-fitting problems [En línea]. Duke University; 2015.
- GHATAK MD, MAHANTA P. Comparison of kinetic models for biogas production rate from saw dust. *Carbon.* 2014;63:35.

GOLKOWSKA K, GREGER M. Thermophilic digestion of cellulose at high-organic loading rates. *Eng Life Sci.* 2010;10(6):600–6.

HAIDER MR, ZESHAN, YOUSAF S, MALIK RN, VISVANATHAN C. Effect of mixing ratio of food waste and rice husk co-digestion and substrate to inoculum ratio on biogas production. *Bioresour Technol.* 2015;190:451–7.

HOORNWEG D, PERINAZ B. What a waste - A global review of solid waste management [En línea]. 2012 p. 116. Report No.: 15.

HUKKANEN P. Process for the bleaching of pigments [En línea]. 2004.

INSTITUTE FOR INDUSTRIAL PRODUCTIVITY -IIP. Pulp and Paper [En línea]. *Ind. Effic. Technol. Database - IETD.* 2015.

JOKELA JPY, VAVILIN VA, RINTALA JA. Hydrolysis rates, methane production and nitrogen solubilisation of grey waste components during anaerobic degradation. *Bioresour Technol.* 2005;96(4):501–8.

KAISER ER. Chemical analyses of refuse components. *Proc 1966 Natl Incinerator Conf Am Soc Mech Eng Available Httpwww Seas Columbia Eduearthwtertsofosnawtec1966-Natl-Incinerator-Conf-Natl-Incinerator-Conf-08 Pdf* Accessed Novemb 2010 [En línea]. Citeseer; 1966

KAWAI M, NAGAO N, TAJIMA N, NIWA C, MATSUYAMA T, TODA T. The effect of the labile organic fraction in food waste and the substrate/inoculum ratio on anaerobic digestion for a reliable methane yield. *Bioresour Technol.* 2014;157:174–80.

KOZLOWSKI R. 12. Natural Fibres of Paper and Packaging. *Handb Nat Fibres* [En línea]. Woodhead Publishing; 2012.

LABATUT RA, ANGENENT LT, SCOTT NR. Biochemical methane potential and biodegradability of complex organic substrates. *Bioresour Technol.* 2011;102(3):2255–64.

VAN LANGERAK EP., RAMAEKERS H, WIECHERS J, VEEKEN AH., HAMELERS HV., LETTINGA G. Impact of location of CaCO₃ precipitation on the development of intact anaerobic sludge. *Water Res.* 2000;34(2):437–46.

LIN Y, WU S, WANG D. Hydrogen-methane production from pulp & paper sludge and food waste by mesophilic-thermophilic anaerobic co-digestion. *Int J Hydrog Energy.* 2013;38(35):15055–62.

- LOUIS GE. A historical context of municipal solid waste management in the United States. *Waste Manag Res J Int Solid Wastes Public Clean Assoc ISWA*. 2004;22(4):306–22.
- MADIGAN M., MARTINKO J., PARKER J. BROCK. *Biología de los microorganismos*. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall; 2000. p. 135–62.
- MAO C, FENG Y, WANG X, REN G. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renew Sustain Energy Rev*. 2015;45:540–55.
- MATA-ALVAREZ J, DOSTA J, MACÉ S, ASTALS S. Codigestion of solid wastes: a review of its uses and perspectives including modeling. *Crit Rev Biotechnol*. 2011;31(2):99–111.
- MATSAKAS L, KEKOS D, LOIZIDOU M, CHRISTAKOPOULOS P. Utilization of household food waste for the production of ethanol at high dry material content. *Biotechnol Biofuels*. 2014;7:4.
- MERJA P, JAAKKO P, MARKKU S. Method of treatment of pulp useful for papermaking [En línea]. 2006.
- MEYER P. Bi-logistic growth. *Technol Forecast Soc Change*. 1994;47(1):89–102.
- MINERALES JAVANO. Especificaciones fisicoquímicas caolín extra blanco [En línea]. Especificaciones Miner. Javano SC RL CV. 2010.
- MINITAB INC. Minitab 17 Statistical Software. State College, PA; 2010.
- Minitab Inc. Nonlinear regression [En línea]. 2015.
- Monod J. The phenomenon of enzymatic adaptation and Its Bearings on Problems of Genetics and Cellular Differentiation. En: Lwoff A, Ullmann A, editores. *Sel Pap Mol Biol Jacques Monod* [En línea]. Academic Press; 1978. p. 68–134.
- MORTENSON S, WEBSTER M, VAGIANOS S. Kinds of pulping [En línea]. 1997.
- NIYONSABA O. Effect of substrate improvement on optimising biogas yield from anaerobic digestion. 2014.
- O'ROURKE JT. Kinetics of anaerobic waste treatment at reduced temperatures. 1968.
- OUDE ELFERINK SJW., VORSTMAN WJ., SOPJES A, STAMS AJ. Characterization of the sulfate-reducing and syntrophic population in granular sludge from a full-scale anaerobic reactor treating papermill wastewater. *FEMS Microbiol Ecol*. 1998;27(2):185–94.

PIVNENKO K, ERIKSSON E, ASTRUP TF. Waste paper for recycling: Overview and identification of potentially critical substances. *Waste Manag.* 2015;45:134–42.

POMMIER S, LLAMAS AM, LEFEBVRE X. Analysis of the outcome of shredding pretreatment on the anaerobic biodegradability of paper and cardboard materials. *Bioresour Technol.* 2010;101(2):463–8.

QUINTERO-VEGA M., RONDÓN-CASTRO Y. Estudio preliminar de la producción de biogás a partir de la digestión anaerobia del mucílago de café utilizando lodo estiércol de cerdo como inóculo Trabajo de grado. Ingeniería Química. Facultad de Físicoquímicas: Universidad Industrial de Santander; 2012.

RINTALA JA, PUHAKKA JA. Anaerobic treatment in pulp- and paper-mill waste management: A review. *Bioresour Technol.* 1994;47(1):1–18.

ROATI C, FIORE S, RUFFINO B, MARCHESE F, NOVARINO D, ZANETTI MC. Preliminary evaluation of the potential biogas production of food-processing industrial wastes. *Am J Environ Sci.* 2012;8(3):291–6.

SIEGERT I, BANKS C. The effect of volatile fatty acid additions on the anaerobic digestion of cellulose and glucose in batch reactors. *Process Biochem.* 2005;40(11):3412–8.

SOBOTKA M, VOTRUBA J, HAVLÍK I, MINKEVICH IG. The mass—Energy balance of anaerobic methane production. *Folia Microbiol (Praha).* 1983;28(3):195–204.

SUÁREZ AG, NIELSEN K, KÖHLER S, MERENCIO DO, REYES IP. Enhancement of anaerobic digestion of microcrystalline cellulose (MCC) using natural micronutrient sources. *Braz J Chem Eng.* 2014;31(2):393–401.

TAPPI. Extractive free material. Test method TAPPI T12 m-45. Technical Association of Pulp and Paper Industries,; 1984.

TAPPI. Alpha Beta Gamma cellulose in pulp. TAPPI T203 [En línea]. 2009.

THI NBD, KUMAR G, LIN C-Y. An overview of food waste management in developing countries: Current status and future perspective. *J Environ Manage.* 2015;157:220–9.

TOBÓN J. Rellenos Industriales Minerales [En línea] [Promoción a la categoría de profesor asociado]. [Medellín]: Universidad Nacional de Colombia; 2004.

TSAVKELOVA EA, EGOROVA MA, PETROVA EV, NETRUSOV AI. Biogas production by microbial communities via decomposition of cellulose and food waste. *Appl Biochem Microbiol.* 2012;48(4):377–84.

US DOE. Biofuels Primer Placemat: From Biomass to Cellulosic Ethanol and Understanding Biomass: Plant Cell Walls. US Dep Energy Off Sci [En línea]. 2007.

VDI 4630. Fermentation Of Organic Materials - Characterisation Of The Substrate, Sampling, Collection Of Material Data, Fermentation Tests. Verlag des Vereins Deutscher Ingenieure; 2006.

VELASQUEZ-TAMAYO L., VILLAMIZAR-JAIMES D. Aprovechamiento energético del lactosuero mediante digestión anaerobia Trabajo de grado. Ingeniería Química. Facultad de Fisicoquímicas: Universidad Industrial de Santander; 2014.

VOUNATSOS P, ATSONIOS K, AGRANIOTIS M, PANOPOULOS K, GRAMMELIS P. Report on RDF-SRF gasification properties [En línea]. Grecia: CERTH/ISFT; 2012. Report No.: 4.1.

WANG K, YIN J, SHEN D, LI N. Anaerobic digestion of food waste for volatile fatty acids (VFAs) production with different types of inoculum: Effect of pH. Bioresour Technol. 2014;161:395–401.

WANG L, TEMPLER R, MURPHY RJ. High-solids loading enzymatic hydrolysis of waste papers for biofuel production. Appl Energy. 2012;99:23–31.

WANG X. Biodegradability of Forest Products in Laboratory- and Field- Scale Municipal Solid Waste (MSW) Landfills. North Carolina State University; 2015.

WU B, TAYLOR CM, KNAPPE DRU, NANNY MA, BARLAZ MA. Factors Controlling Alkylbenzene Sorption to Municipal Solid Waste. Environ Sci Technol. 2001;35(22):4569–76.

WU Y-R, HE J. Characterization of anaerobic consortia coupled lignin depolymerization with biomethane generation. Bioresour Technol. 2013;139:5–12.

XIAOFENG L, GUANGQING L. Research on Batch Anaerobic Digestion of Kitchen Waste [En línea]. Sci Online [En línea]. 2011;

XIE S, LAWLOR PG, FROST JP, HU Z, ZHAN X. Effect of pig manure to grass silage ratio on methane production in batch anaerobic co-digestion of concentrated pig manure and grass silage. Bioresour Technol. 2011;102(10):5728–33.

YAN S, YAO J, YAO L, ZHI Z, CHEN X, WU J. Fed batch enzymatic saccharification of food waste improves the sugar concentration in the hydrolysates and eventually the ethanol fermentation by *Saccharomyces cerevisiae* H058. Braz Arch Biol Technol. 2012;55(2):183–92.

YUANYUAN WANG YZ. Effects of volatile fatty acid concentrations on methane yield and methanogenic bacteria. Biomass Bioenergy. 2009;33(5):848–53.

YU L, CHEN Z-X, TONG X, LI K, LI W-W. Anaerobic degradation of microcrystalline cellulose: Kinetics and micro-scale structure evolution. *Chemosphere*. 2012;86(4):348–53.

ZHANG C, SU H, BAEYENS J, TAN T. Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. *Renew Sustain Energy Rev*. 2014;38:383–92.

ZHANG R, EL-MASHAD HM, HARTMAN K, WANG F, LIU G, CHOATE C, et al. Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion. *Bioresour Technol*. 2007;98(4):929–35.

ZHANG Z, MACQUARRIE DJ, BUDARIN VL, HUNT AJ, GRONNOW MJ, FAN J, et al. Low-temperature microwave-assisted pyrolysis of waste office paper and the application of bio-oil as an AI adhesive. *Green Chem*. 2015;17(1):260–70.

ZHENG W, PHOUNGTHONG K, LÜ F, SHAO L-M, HE P-J. Evaluation of a classification method for biodegradable solid wastes using anaerobic degradation parameters. *Waste Manag*. 2013;33(12):2632–40.

ZHOU Q, SHEN F, YUAN H, ZOU D, LIU Y, ZHU B, et al. Minimizing asynchronism to improve the performances of anaerobic co-digestion of food waste and corn stover. *Bioresour Technol*. 2014;166:31–6.

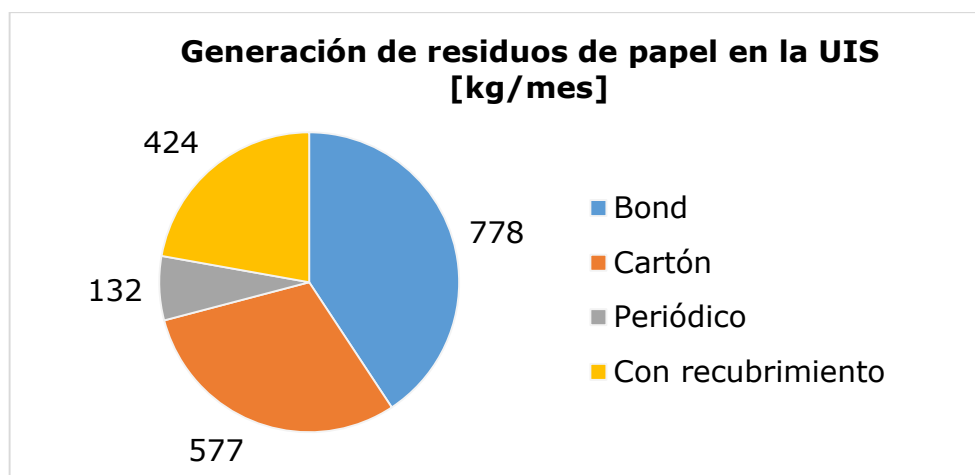
ZHOU Q, YUAN H, LIU Y, ZOU D, ZHU B, CHUFO WA, et al. Using feature objects aided strategy to evaluate the biomethane production of food waste and corn stalk anaerobic co-digestion. *Bioresour Technol*. 2015;179:611–4.

ZWIETERING MH, JONGENBURGER I, ROMBOUTS FM, VAN 'T RIET K. Modeling of the Bacterial Growth Curve. *Appl Environ Microbiol*. 1990;56(6):1875–81.

ANEXOS

Anexo A. Composición de los residuos de papel generados en la UIS

Figura 11 Composición de los residuos de papel generados en la UIS



Adaptado de: (Barrera-Olaya y Osorio-González 2014)

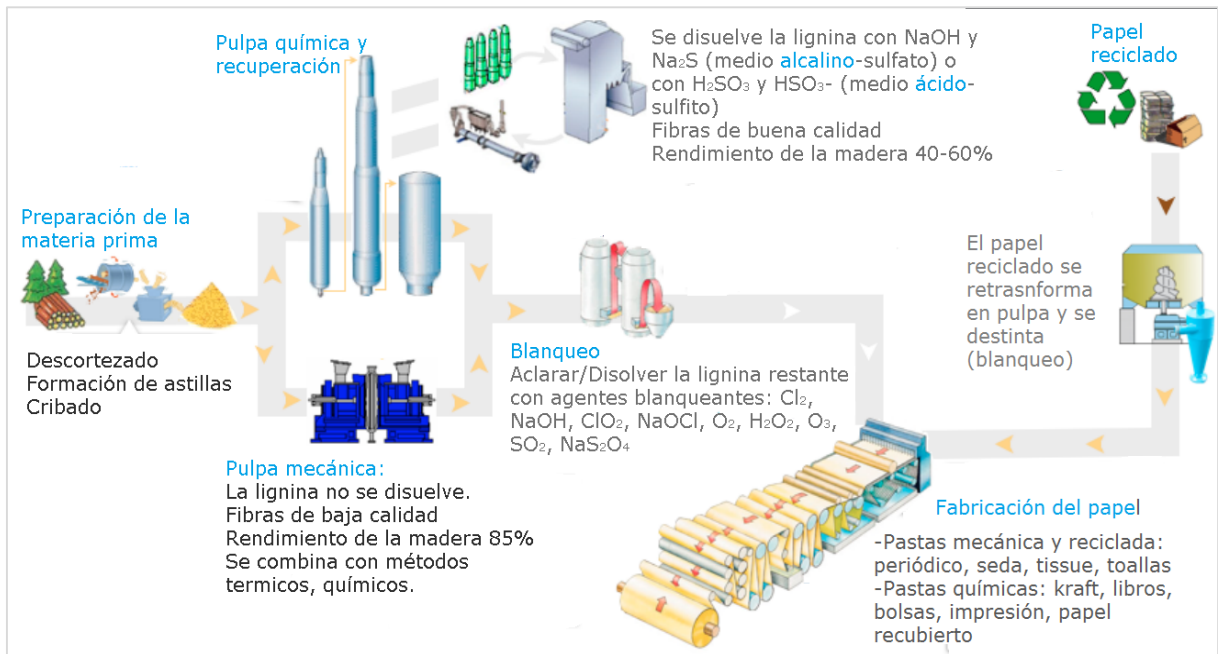
La fracción de papel con recubrimiento se caracteriza por la presencia de papel propalcote, papel propalmate y caja plegadiza. El utilizado en el experimento fue el propalcote y el propalmate clasificados como papel con recubrimiento de esmalte (es decir papel esmaltado).

Anexo B. Proceso de fabricación del papel

El proceso de manufactura del papel se resume en tres pasos: Pulpeo, blanqueamiento y fabricación del papel (figura 11).

La materia prima para el proceso es madera y/o papel reciclado, estos deben someterse a un pretratamiento (retirar impurezas y ajustar tamaño de partícula) para la preparación de la pasta. La elaboración de la pasta se puede hacer mecánicamente (separación de fibras) para papel de baja calidad (periódicos, tissue) o químicamente (disolviendo la lignina y compuestos no celulósicos) para papel más resistente como el bond (tabla 10). El blanqueo y el agente de blanqueo utilizado dependen de la pulpa utilizada. Luego se usan rellenos porque una hoja de papel fabricada únicamente de celulosa tiene superficie irregular y traslucida que se mejoran rellendo los espacios vacíos con minerales para carga y cobertura como el caolín y el CaCO_3 .

Figura 12 Proceso de fabricación del papel



Fuente: (Institute for Industrial Productivity -IIP 2015) modificada por la autora

Tabla 14 Proceso de pulpeo y tipos de papel

Tipo de pulpeo	Pulpa química	Pulpa mecánica
Uso – Tipo de papel fabricado	Papel de alta calidad: bond, revistas, kraft, etc.	Papel de baja calidad: periódico, toallas, papel higiénico
Rendimiento general del proceso	40-90%	80%
Resistencia de las fibras	Alta	Baja
Color/brillo	Blanco/alto	Opaco/bajo
Costo	Alto	Bajo
Composición (%b.s)		
Celulosa	60-70%	40%
Hemicelulosa	20-30%	20%
Lignina	<10%	30%
Extractivos	<1%	<5%

(Merja et al. 2006; Mortenson et al. 1997)

Anexo C. Método gravimétrico – Determinación de sólidos totales (ST), sólidos volátiles (SV) y sólidos fijos (SF) en muestras sólidas y semisólidas

Materiales

- Crisoles
- Mufla
- Horno secador
- Desecador
- Balanza analítica

Procedimiento

1. Pesar un crisol (*B*) previamente secado (24h, 105°C).
2. Agregar muestra y pesar el crisol más la muestra húmeda (*C*).
3. Trasladar el crisol con la muestra al horno secador durante 24h y a 105°C.
4. Sacar y dejar la muestra en el desecador 10min y luego pesar el residuo seco más el crisol (*A*).
5. Trasladar el crisol con la muestra seca a la mufla durante 1h a 550°C.
6. Sacar y dejar la muestra en el desecador 10min y luego pesar el residuo de ignición más el crisol (*D*).

$$\%ST = \frac{(A - B) * 100}{C - B} \quad A = \text{Peso del residuo seco (105°C) + crisol}$$

$$B = \text{Peso del crisol}$$

$$\%SV = \frac{(A - D) * 100}{A - B} \quad C = \text{Peso de la muestra húmeda + crisol}$$

$$\%SV = \frac{(D - B) * 100}{A - B} \quad D = \text{Peso del residuo despues de ignición (550°C) + crisol}$$

Anexo D. Extracción soxhlet – Determinación de extractivos acuosos y orgánicos en materiales lignocelulósicos²⁸

Determina los extractivos acuosos (sales minerales, almidón, galactanos, sustancias pépticas, colorantes) con agua caliente y los extractivos orgánicos (ceras, grasas, resinas, aceites y taninos) con una mezcla etanol tolueno para posteriormente realizar análisis de composición de holocelulosa y α -celulosa.

Materiales:

- Solvente
 - Agua destilada (extractivos acuosos)
 - Mezcla 1:2 en volumen etanol:tolueno (extractivos orgánicos)
- Vasos de precipitado
- Vaselina
- Extractor soxhlet (condensador, matraz esférico y mangueras)
- Papel filtro o cartuchos para extracción
- Plancha de calentamiento
- Recipiente colector

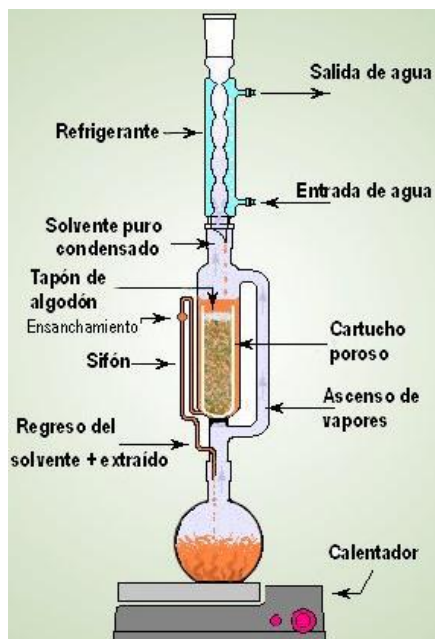
Procedimiento:

1. Pesar el cartucho (P_1 , *peso del cartucho vacío*) previamente secado (24h, 105°C).
2. Agregar muestra y pesar el cartucho más la muestra húmeda (P_2 , *peso del cartucho + muestra húmeda*).

²⁸ (ASTM 2013) (TAPPI 1984)

3. Llenar el matraz con $\frac{3}{4}$ partes de su volumen en solvente, montar el sistema de extracción Soxhlet (figura12) poniendo vaselina en las juntas esmeriladas y abrir el circuito de refrigeración y conectar la plancha de calentamiento
4. Parar el proceso cuando el agua que cubre el cartucho sea totalmente transparente (entre 6h y una noche)
5. Poner el cartucho a secar (24h, 105°C) y pesar ($P3$, peso del cartucho seco)

Figura 13 Sistema de extracción soxhlet



El porcentaje de extractivos se calcula de la pérdida de peso del cartucho:

$$\% \text{ Extractivos} = \frac{P3 - P2}{P2 - P1} * 100$$

Anexo E. Ataque ácido – Determinación de holocelulosa²⁹

Determina el porcentaje de holocelulosa (celulosa y hemicelulosa) en base al material seco libre de extractivos (ASTM 2013) (TAPPI 1984)

Materiales:

- Ácido acético glacial (99.7% pureza)
- Clorito sódico (80%)
- Agua destilada
- Vasos de precipitado
- Placa porosa
- Sistema de filtración al vacío
 - Bomba de vacío
 - Kitasato
- Plancha de calentamiento
- Termómetro
- Hielo

Procedimiento:

1. Pesar el 5.5g de muestra libre de extractivos (*P1, peso de la muestra*) en un vaso de precipitado
2. Agregar 160ml de agua destilada, 0.5ml de ácido acético y 1.5g de clorito sódico
3. Cubrir el vaso con un vidrio reloj e introducirlo en un baño de agua 70-80°C. Agitar cada 20min.
4. Agregar la misma cantidad de del punto de 2, de ácido acético y clorito sódico cada hora. El número de veces requeridas depende de la cantidad de lignina que tenga la muestra, que se tornará de color blanco a medida que pasa el tiempo.

²⁹ (ASTM 2013) (TAPPI 1984)

5. Terminadas las adiciones, colocar el vaso de precipitado en un baño de hielo
6. Pesar un placa porosa ($P1$, peso de la placa porosa)
7. Filtrar el residuo sólido contenido en la disolución de vaso de precipitado con filtración al vacío, este residuo corresponde a la holocelulosa.
8. Dejar la muestra de holocelulosa contenida en la placa porosa durante una noche en la cámara de extracción.
9. Completar el proceso de secado a de la placa porosa a 105°C durante 4h.
10. Colocar en el desecador 20min y pesar ($P3$, peso de la holocelulosa seca + peso de la placa porosa)

El contenido de holocelulosa reportado en base seca y libre de extractivos acuosos y orgánicos se calcula como:

$$\% \text{ Holocelulosa} = \left(\frac{P3 - P2}{P1 * \left(1 - \frac{\% \text{humedad}}{100}\right)} \right) * \left(1 - \frac{\% \text{Extractivos}_{aq}}{100}\right) * \left(1 - \frac{\% \text{Extractivos}_{org}}{100}\right) * 100$$

Anexo F. Tratamiento con solución básica – Determinación de α -celulosa³⁰

Determina el contenido de alfa celulosa en base a la holocelulosa seca y en base a la fibra seca original libre de extractivos.

La fracción insoluble que queda al tratar la holocelulosa de forma consecutiva con una solución de NaOH al 17,5% y 8,3% a temperatura ambiente, es α –celulosa.

Materiales:

- Ácido acético glacial al 10%
- Hidróxido de sodio al 17.5%
- Hidróxido de sodio al 8.3%
- Agua destilada
- Vasos de precipitado
- Placa porosa
- Sistema de filtración al vacío
 - Bomba de vacío
 - Kitasato

Procedimiento:

1. Pesar el 2g de holocelulosa (*P1, peso de la muestra*) en un vaso de precipitado
2. Agregar 25mL de NaOH al 17.5% de la siguiente manera:
 - 10mL homogenizando l muestra
 - Transcurridos 5min , adicionar 5mL más
 - Repetir la operación 2 veces más a intervalos de 5min, hasta 4 adiciones de la solución.

³⁰ (ASTM 1985) (TAPPI 2009)

3. Reposar 30min y añadir 33mL de agua destilada y luego dejar reposar 1h.
4. Pesar un placa porosa ($P2$, peso de la placa porosa)
5. Filtrar el residuo sólido contenido en la disolución de vaso de precipitado con filtración al vacío. Adicionar 100mL de NAOH al 8.3% para arrastrar lo que queda en el vaso de precipitado
6. Lavar el filtrado con 200mL de agua destilada.
7. Desconectar el vacío y añadir 20mL de ácido acético al 10%. Dejar pasar 3min.
8. Conectar de nuevo el sistema de vacío. El filtrado corresponde a la α -celulosa de la muestra
9. Secar la placa porosa a 105°C durante 4h.
10. Colocar en el desecador 20min y pesar ($P3$, peso de la holocelulosa seca + peso de la placa porosa)

El contenido de α -celulosa reportado en base seca y libre de extractivos acuosos y orgánicos se calcula como:

$$\% \alpha\text{-celulosa} = \left(\frac{P3 - P2}{P1 * \left(1 - \frac{\%humedad}{100}\right)} \right) * \left(1 - \frac{\%Extractivos_{aq}}{100}\right) * \left(1 - \frac{\%Extractivos_{org}}{100}\right) * 100$$

Anexo G. Lignina klason

Determina el contenido de lignina en base a la fibra seca original libre de extractivos.

Se trata el sustrato lignocelulósico libre de extractivos con un ácido fuerte a temperatura ambiente y con un ácido diluido a temperatura moderada hidrolizando los polisacáridos en los pseudomonómeros constituyentes, quedando como un residuo sólido la lignina klason.

Materiales:

- Ácido sulfúrico 21.1N (72%)
- Agua destilada
- Vasos de precipitado
- Vaselina
- Extractor soxhlet (condensador, matraz esférico y mangueras)
- Papel filtro o cartuchos para extracción
- Plancha de calentamiento

Procedimiento:

1. Hidrólisis primaria
 1. Pesar el 0.3g de muestra libre extractivos (*P1, peso de la muestra*) en un vaso de precipitado
 2. Introducir en un baño de agua a 30° durante 1h y retirar.
2. Hidrólisis secundaria:
 1. Adicionar 84mL de agua destilada al vaso de precipitado
 2. Poner el vaso de precipitado cubierto por un vidrio reloj en el autoclave durante media hora.
 3. Desconectar el autoclave, dejar pasar 10min y luego abrir poco a poco la salida de vapor.

4. Llevar el vaso a temperatura ambiente con un baño de agua a 30°.
3. Pesar un placa porosa ($P1$, peso de la placa porosa)
11. Filtrar el residuo sólido contenido en la disolución de vaso de precipitado con filtración al vacío, este residuo corresponde a la lignina klason. Adicionar agua destilada para arrastrar lo que queda en el vaso de precipitado
12. Secar la placa porosa a 105°C durante 4h.
13. Colocar en el desecador 20min y pesar ($P3$, peso de la holocelulosa seca + peso de la placa porosa)

El contenido de lignina reportado en base seca y libre de extractivos acuosos y orgánicos se calcula como:

$$\%Lignina = \left(\frac{P3 - P2}{P1 * \left(1 - \frac{\%humedad}{100}\right)} \right) * \left(1 - \frac{\%Extractivos_{aq}}{100}\right) * \left(1 - \frac{\%Extractivos_{org}}{100}\right) * 100$$

Anexo H. Método volumétrico - Desplazamiento alcalino

Cuantifica el volumen de metano producido utilizando una sustancia desplazante (NaOH o KOH) que absorbe el CO₂ presente en el biogás. El pH de la solución alcalina debe ser superior a 12 para garantizar la absorción del CO₂.

Materiales:

- Biodigestor anaerobio.
- Solución 0,1 N NaOH
- Fenolftaleína
- Medidor de pH
- Mangueras y agujas.
- Recipiente colector

Procedimiento:

1. Preparar una solución 0.1N de NaOH con pH mayor a 12.
2. Conectar el biodigestor a la botella con solución alcalina como muestra el esquema. El biogás producido se burbujea en la solución alcalina (Ver esquema)
3. Conectar la botella con solución alcalina a un recipiente colector. El volumen de solución desplazada fuera de la botella en el colector es equivalente al volumen de metano generado por el sistema.

Anexo I. Normalización de la producción diaria de biogás a condiciones de temperatura y presión estándar (273.15K y 1atm)

Para poder comparar las producciones de biogás y rendimientos obtenidos en el laboratorio es necesario llevar el volumen de biogás a condiciones normalizadas^{31,32,33}:

$$V_{NTP} = V * \frac{(P_0 - P_v) * T_0}{P_{atm} * T}$$

V_{NTP} = Volumen de biogás seco a condiciones normales [ml]

V = Volumen de biogás generado [ml]

P_0 = Presión de metano a condiciones normales (1013,25hPa)

P_v = Presión de vapor del agua a la temperatura del test [hPa]

T_0 = Temperatura del metano a condiciones normales (273.15K)

P_{atm} = Presión atmosférica [hPa]

T = Temperatura ambiente en el momento de la medida [K]

$$P_v = 10^{\left(A - \frac{B}{T + C}\right)}$$

P_v = Presión de vapor del agua a la temperatura del test [bar]

T = Temperatura ambiente en el momento de la medida [K]

A = 4.6543

B = 1435.264

C = -64.848

³¹ VDI 4630. Fermentation of organic materials, Characterisation of Substrate, Sampling, Collection of Material Data, Fermentation Tests, VDI Gesellschaft Energietechnik. 2006.

³² DINUCCIO, E., BALSARI, P., GIOELLI, F. y MENARDO, S. Evaluation of the biogas productivity potential of some Italian agro-industrial biomasses. *Bioresource Technology*. 2010. vol. 101, no. 10, pp. 3780-3783.

³³ NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899.

Anexo J. Método titrimétrico para la medición de AGV y alcalinidad³⁴

Materiales:

- Condensador de serpentín
- Balón de destilación
- HCl 0.1N y NaOH 0.1N
- Medidor de pH
- Centrifuga
- Plancha de calentamiento.

Procedimiento:

1. Centrifugar la muestra a 5000 rpm por 30 minutos.
2. Medir el pH del sobrenadante y a 5 mL de la muestra, adicionar 25 mL de agua destilada y agitar.
3. Medir el pH. Si es mayor de 6.5, se agrega HCl 0.1N hasta pH 6.5 para iniciar la titulación con HCl 0.1N hasta pH 3.0. Anotar el volumen utilizado (V_{HCl}).
4. Llevar la muestra a un balón de destilación y ebulir por 2min y luego realizar choque térmico con hielo.
4. Medir el pH y adicionar NaOH 0.1N hasta pH 6.5. Anotar el volumen utilizado (V_{NaOH}).

$$AGV \left[\text{mg ac. acético/L} \right] = \frac{V_{NaOH} * N_{NaOH}}{V_{muestra}} * 60000$$

V_{NaOH} = Volumen de NaOH gastado para ir de pH 3 a pH 6.5

N_{NaOH} = Normalidad del NaOH (0.1 N)

$V_{muestra}$ = Volumen de muestra usado (5 ml)

$$AT \left[\text{mg CaCO}_3/\text{L} \right] = \frac{V_{HCl} * N_{HCl}}{V_{muestra}} * 50000$$

V_{HCl} = Volumen de HCl gastado para ir de pH 6.5 a pH 3

N_{HCl} = Normalidad del HCl (0.1 N)

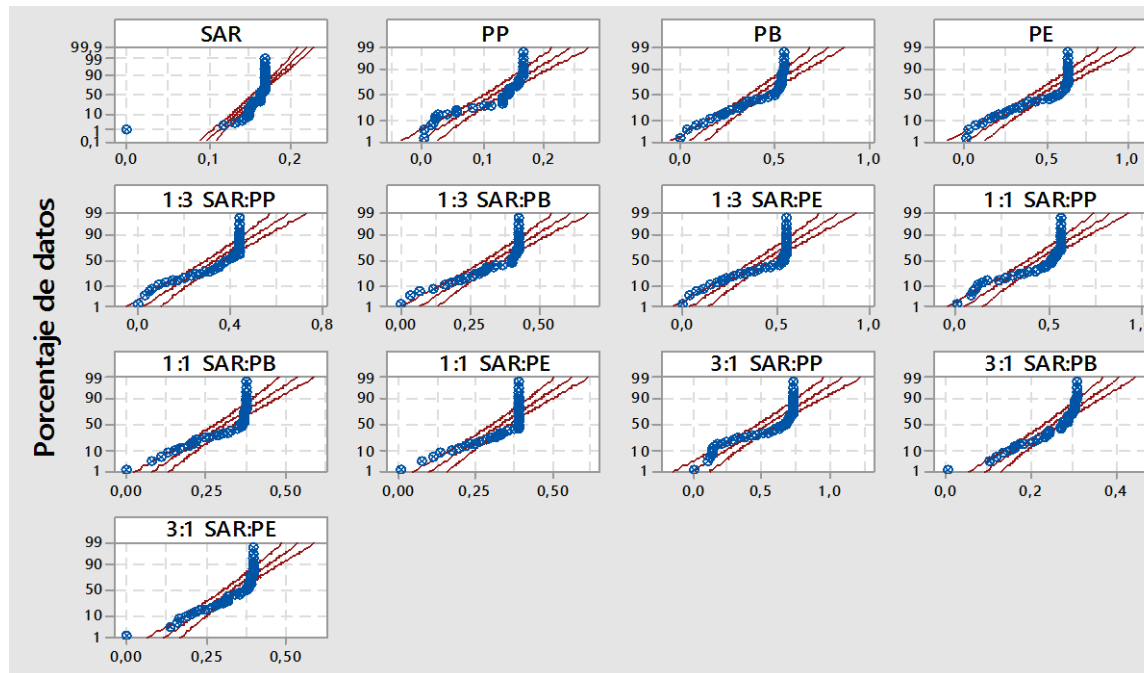
$V_{muestra}$ = Volumen de muestra usado (5 ml)

³⁴ Anderson, G. K., y G. Yang. Determination of Bicarbonate and Total Volatile Acid Concentration in Anaerobic Digesters Using a Simple Titration. Water Environment Research. 1992. 64 (1): 53-59.

Anexo K. Prueba de normalidad

El gráfico de probabilidad normal es una técnica gráfica, utilizada para contrastar la normalidad de un conjunto de datos. Se representan, en un mismo gráfico, los datos empíricos observados, frente a los datos que se obtendrían en una distribución normal teórica. Si la distribución de la variable es normal, los puntos quedarán cerca de una línea recta.

Figura 14 Prueba de normalidad



Se sometieron a este análisis los datos de rendimiento acumulado para cada codigestión, con el objetivo de saber si cumple el requisito de normalidad de la prueba ANOVA. La prueba se realizó en Minitab17[®] y como se observa en la figura 13, los puntos experimentales no siguen la siguen una línea recta dentro del intervalo de confianza. Los resultados de Minitab (tabla14) muestran que los valor p está por debajo de 0.05 y el estadístico de Anderson-Darling (AD)³⁵ es alto.

Tabla 15 Prueba de normalidad

		Promedio	Valor-AD	Valor-p
SAR		0.161 ±0,0194	12.771	<0.005
PP		0.118 ±0,0545	4.029	<0.005
PB		0.410 ±0,1588	3.248	<0.005
PE		0.464 ±0,2002	3.491	<0.005
CODIGESTIÓN 1:3 SAR:RP	SAR:PP	0.337 ±0,1363	3.673	<0.005
	SAR:PB	0.339 ±0,1187	4.027	<0.005
	SAR:PE	0,435 ±0,1713	5.133	<0.005
CODIGESTIÓN 1:1 SAR:RP	SAR:PP	0.434 ±0,1676	4.750	<0.005
	SAR:PB	0.309 ±0,0987	4.583	<0.005
	SAR:PE	0.329 ±0,1007	5.766	<0.005
CODIGESTIÓN 3:1 SAR:RP	SAR:PP	0.539 ±0,2391	3.968	<0.005
	SAR:PB	0.247 ±0,0685	2.867	<0.005
	SAR:PE	0.330 ±0,0908	3.608	<0.005

³⁵ El estadístico AD mide qué tan bien se ajustan los datos una distribución específica. Mientras mejor se ajuste la distribución a los datos, menor será el valor del estadístico.

Anexo L. Prueba Kruskal-Wallis

La prueba de Kruskal-Wallis es la alternativa no paramétrica de la prueba ANOVA. Compara la mediana de grupos diferentes bajo la hipótesis nula H_0 de que no hay diferencias significativas entre estas.

Con el estadístico de la prueba de Kruskal-Wallis, se compara la variación de la respuesta en el grupo con la variación entre los diferentes grupos y la variación entre observaciones dentro de cada grupo. Se calcula como:

$$K = \frac{12}{N(N+1)} \sum_{i=1}^g n_i (\bar{r}_i - \bar{r})^2$$

N : Número total de observaciones entre todos los grupos

g : Número de grupos

n_i : Número de observaciones en el grupo i

\bar{r}_i : Rango medio del grupo $i = \frac{\sum_{j=1}^{n_i} r_{ij}}{n_i}$; r_{ij} : Rango de la observación j en el grupo i

\bar{r} : Promedio de los rangos de todas las observaciones $= \frac{N+1}{2}$

Cuando hay valores repetidos en las observaciones, el estadístico está dado por:

$$K = \frac{\frac{12}{N(N+1)} \sum_{i=1}^g n_i (\bar{r}_i - \bar{r})^2}{1 - \frac{\sum_{i=1}^G (t_i^3 - t_i)}{N^3 - N}}$$

G : Número de grupos con rangos repetidos

t_i : Número de observaciones repetidas en el grupo i

El valor-p se calcula de la probabilidad del estadístico K que sigue una distribución Chi-Cuadrado con $g - 1$ grados de libertad. Si el valor-p es menor que el nivel de significancia dado, se rechaza la H_0 .

Al realizar el análisis en Minitab17[®], el cuadro de resultados indica los siguientes parámetros:

1. N : Número de observaciones en el grupo.
 2. *Median*: Mediana de la muestra
 3. *Ave Rank*: Es el promedio de los rangos para todas las observaciones dentro de cada muestra (\bar{r}_i). Cuando el rango medio de un grupo de observaciones es mayor, los valores de las observaciones en ese grupo tienden a ser mayores que en los otros grupos.
 4. Z : Es un estadístico de prueba que compara el rango medio de cada grupo con el rango medio de todas las observaciones. Valores cercanos a cero indican que el rango medio del grupo es cercano al rango medio de todas las observaciones.
 5. H : Es el estadístico de la prueba Kruskal-Wallis. Se usa para calcular el valor-p.
- **EFFECTO DE LA PROPORCIÓN DE MEZCLA** Se concluye que la proporción tiene efecto significativo en el rendimiento final acumulado, el valor-p es 0.000 para todas las pruebas (SAR:PP vs proporción, SAR:PB vs proporción y SAR:PE vs proporción) (figura15). Se rechaza la H_0 y se acepta que hay diferencias significativas entre las medianas (rendimiento final acumulado) para diferentes proporciones y el mismo tipo de papel.
 - **EFFECTO DEL TIPO DE PAPEL** Se concluye que el tipo de papel tiene efecto significativo en el rendimiento final acumulado, el valor-p es 0.000 para todas las pruebas (SAR:PP vs proporción, SAR:PB vs proporción y SAR:PE vs proporción)

(figura16). Se rechaza la H_0 y se acepta que hay diferencias significativas entre las medianas (rendimiento final acumulado) para diferentes tipos de papel y la misma proporción de mezcla

Figura 16 Prueba Kruskal-Wallis. Efecto de la proporción de mezcla en el rendimiento final

Kruskal-Wallis Test: SAR:PP versus Proporción

Kruskal-Wallis Test on SAR:PP

Proporción	N	Median	Ave Rank	Z
11	46	0,5170	71,7	0,45
13	46	0,3932	45,6	-4,96
31	46	0,6695	91,2	4,52
Overall	138		69,5	

H = 30,16 DF = 2 P = 0,000
H = 30,19 DF = 2 P = 0,000 (adjusted for ties)

Kruskal-Wallis Test: SAR:PB versus Proporción

Kruskal-Wallis Test on SAR:PB

Proporción	N	Median	Ave Rank	Z
11	46	0,3644	72,5	0,62
13	46	0,4033	90,9	4,45
31	46	0,2743	45,1	-5,07
Overall	138		69,5	

H = 30,60 DF = 2 P = 0,000
H = 30,63 DF = 2 P = 0,000 (adjusted for ties)

Kruskal-Wallis Test: SAR:PE versus Proporción

Kruskal-Wallis Test on SAR:PE

Proporción	N	Median	Ave Rank	Z
11	46	0,3906	46,8	-4,71
13	46	0,5421	80,8	2,36
31	46	0,5421	80,8	2,36
Overall	138		69,5	

H = 22,19 DF = 2 P = 0,000
H = 22,30 DF = 2 P = 0,000 (adjusted for ties)

Figura 15 Prueba Kruskal-Wallis. Efecto del tipo de papel en el rendimiento final

Kruskal-Wallis Test: 1-3 versus Tipo de papel (SAR:RP)

Kruskal-Wallis Test on 1-3

Tipo de papel (SAR:RP)	N	Median	Ave Rank	Z
SAR:PB	46	0,4033	55,0	-3,01
SAR:PE	46	0,5421	91,7	4,62
SAR:PP	46	0,3932	61,8	-1,60
Overall	138		69,5	

H = 21,97 DF = 2 P = 0,000
H = 21,98 DF = 2 P = 0,000 (adjusted for ties)

Kruskal-Wallis Test: 1-1 versus Tipo de papel (SAR:RP)

Kruskal-Wallis Test on 1-1

Tipo de papel (SAR:RP)	N	Median	Ave Rank	Z
SAR:PB	46	0,3644	47,6	-4,56
SAR:PE	46	0,3906	66,1	-0,71
SAR:PP	46	0,5170	94,8	5,27
Overall	138		69,5	

H = 32,67 DF = 2 P = 0,000
H = 32,81 DF = 2 P = 0,000 (adjusted for ties)

Kruskal-Wallis Test: 3-1 versus Tipo de papel (SAR:RP)

Kruskal-Wallis Test on 3-1

Tipo de papel (SAR:RP)	N	Median	Ave Rank	Z
SAR:PB	46	0,2743	41,0	-5,92
SAR:PE	46	0,3786	72,2	0,56
SAR:PP	46	0,6695	95,3	5,36
Overall	138		69,5	

H = 42,71 DF = 2 P = 0,000
H = 42,74 DF = 2 P = 0,000 (adjusted for ties)

Anexo M. Regresión no lineal

El ajuste de los parámetros de la ecuación modificada de Gompertz (EMG) a los datos experimentales de rendimiento acumulado vs tiempo se realizó con regresión no lineal.

La regresión no lineal de Minitab estima parámetros de la EMG mediante un algoritmo iterativo³⁶ para minimizar la suma de cuadrados de los residuos (SSE) (Minitab Inc. 2015). Se utiliza el método de los MCP, porque las varianzas de los valores observados son diferentes. Luego se suministran valores iniciales del algoritmo para cada parámetro; el algoritmo de Levenberg-Marquardt (LM), tiene más posibilidad de converger que el algoritmo de Gauss-Newton (GN) cuya convergencia depende más de los valores iniciales (Gavin 2015) (Eade 2013). El cuadro de resultados en Minitab17[®] indica los siguientes parámetros:

- Parameter Estimates: El valor de los parámetros dados por el ajuste con su desviación estándar.
- Final SSE: Valor más pequeño del SSE
- DFE: Grados de libertad del error ($N^{\circ}\text{observaciones} - N^{\circ}\text{coeficientes estimados}$)
- MSE: Mide el promedio de los errores al cuadrado (residuales). Un valor pequeño indica una variación mínima y por lo tanto un buen estimador.
- S: Distancia absoluta promedio, este valor representa la distancia de los datos experimentales a la línea de regresión, o la desviación estándar de los residuos; es decir, qué tan alejados se encuentran los datos experimentales de los datos ajustados. **Cuanto menor es S, mejor es el ajuste.** Es más intuitivo que el MSE porque tiene las mismas unidades de la variable de respuesta.

³⁶ En cada iteración el algoritmo ajusta la estimación del parámetro de manera que la SSE sea menor que en la iteración anterior. Las iteraciones terminan cuando la SSE converge o cuando se cumple el máximo número de iteraciones.