

Cuantificación de H₂S empleando filtro de hierro en biodigestores

Quantification of H₂S form biogas by iron filtration

 José Antonio Martínez-Villalba*, Mónica Lucía Lemus-Camacho**, Nissa Lizbeth Esquivel-Treviño**,
 Juan Manuel Oliveros-Muñoz***

Artículo recibido: 30-09-2022
Artículo aprobado: 22-02-2023

Palabras clave:

ácido sulfhídrico,
estiércol, biodigestor,
filtro de hierro, modelo
ADM1.

Keywords:

hydrogen sulfide, cow
manure, biodigester, iron
filters, ADM1.

Cómo citar este artículo

Martínez-Villalba, J. A.,
Lemus-Camacho, M. L.,
Esquivel-Treviño, N. L., &
Oliveros-Muñoz, J. M. (2023).
Cuantificación de H₂S empleando
filtro de hierro en biodigestores. *Entretextos*, 15(39), 1-23.
<https://doi.org/10.59057/iberoleon.20075316.202339538>.

Resumen

La digestión anaerobia de estiércol vacuno para producir biogás es una biotecnología asequible que implica la producción de ácido sulfhídrico (H₂S), el cual es corrosivo y limita la vida útil de los biodigestores en los que este bioproceso tiene lugar, por lo que su control es vital, especialmente en grandes volúmenes. Sin embargo, las alternativas de cuantificación de este gas son costosas y complejas, limitando su implementación a lugares que cuentan con la infraestructura adecuada. El objetivo de este trabajo es validar el uso de filtros de hierro adaptados a biorreactores tipos *Batch* como sonda gravimétrica, junto a la solución del modelo ADM1, como alternativa de bajo costo para aproximar la cantidad de H₂S producido en la biodigestión de estiércol vacuno. Se utilizaron esponjas y virutas de hierro tratadas en medio ácido que se adaptaron al sistema después de 15 días de operación. El H₂S capturado en los filtros se calculó por gravimetría y se corrigió mediante su comparación con la producción teórica, que fue predicha por el modelo ADM1-S/O. Los resultados muestran que las esponjas tratadas, pesadas meticulosamente y su contraste teórico, son una alternativa económica y precisa para cuantificar la producción de H₂S en biodigestores.

* Departamento de Ingenierías, Arquitectura y Diseño de la Universidad Iberoamericana Torreón.

** Licenciatura en Ingeniería Ambiental de la Universidad Iberoamericana Torreón.

*** Departamento de Ingenierías, Arquitectura y Diseño de la Universidad Iberoamericana Torreón. Autor para correspondencia. Correo electrónico: juanmanuel.oliveros@iberotorreon.edu.mx.

Abstract

Anaerobic digestion of cattle manure produces biogas, but it also produces hydrogen sulfide (H_2S), which is corrosive and reduces the lifespan of the biodigesters. Consequently, controlling H_2S is vital, particularly in large volumes. However, quantifying techniques for H_2S are often difficult and expensive, which limits its use to areas with appropriate infrastructure. The objective of this study is to validate a low-cost method for approximating the amount of H_2S produced during cattle manure biodigestion. The method uses iron filters adapted to Batch-type bioreactors as a gravimetric probe, and the ADM1 model to correct the results. Iron sponges and shavings treated in an acidic medium were used and adapted to the system after 15 days of operation. The amount of H_2S captured in the filters was calculated by gravimetry and corrected using the ADM1-S/O model. The results show that the treated sponges provide an economical and accurate alternative for quantifying the production of H_2S in biodigesters.

Introducción

La Comarca Lagunera es considerada una de las cuencas lecheras más grandes de América Latina debido al número de cabezas de ganado que alberga, su alta rentabilidad de leche y su eficiencia en el sistema de producción. La región cuenta con una producción anual de 2 448 millones de litros de leche y una participación de 21 % de la producción nacional (Acevedo *et al.*, 2017; Molina *et al.*, 2020). El inventario de ganado bovino de leche en el 2018, en la Comarca Lagunera, fue de 490 876 cabezas (García *et al.*, 2019). Algunos establos de la región cuentan con sistemas intensivos de más de 6 000 animales y una producción promedio por vaca en ordeño de 32 litros diarios (Espinoza-Arellano *et al.*, 2018), por lo que los residuos asociados también se cuentan en toneladas.

La cría de ganado y los grandes corrales de engorda de vacas lecheras son criticados por su contribución a la contaminación del aire, es decir, el olor desagradable y la producción de metano (CH_4). Una vez que el metano se libera a la atmósfera se convierte en un importante gas de efecto invernadero, 21 veces más eficiente que el dióxido de carbono como trampa de radiación infrarroja. La presencia de este gas también es una fuente de problemas de salud debido a su capacidad para producir ozono mientras se descompone en la troposfera. Según el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC) y Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), en el 2018, en todo el país, el sector agropecuario contribuyó con 12 % de las emisiones totales de gases de efecto invernadero, principalmente metano y dióxido de carbono.

Así mismo, el ganado bovino adulto produce aproximadamente 50 kilos de estiércol diarios por animal (Martínez, 2014). El estiércol se considera como un producto de desecho de la producción ganadera (desechos sólidos) acompañado de descargas que incluyen

polvo, olores y gases producidos por la digestión anaeróbica y descomposición aeróbica (Pinos-Rodríguez *et al.*, 2012). Una forma de aprovechamiento de los desechos sólidos de la industria ganadera es el empleo de biodigestores para la obtención de biogás, que, por su alta disponibilidad de materia prima, a partir de desechos de ganadería, ha tomado más importancia en los últimos años. En este contexto, para dimensionar su potencial, basta mencionar que en México la producción de energía se basa en combustibles fósiles (91.371 %) y que las fuentes renovables tienen una participación de 7.56 %, donde el biogás sólo aporta 0.02 % en este rubro (Vera-Romero *et al.*, 2017).

Es por esto que, en la Comarca Lagunera se implementó, en años recientes, el uso de biodigestores en 90 de los 251 establos registrados (López *et al.*, 2017). De estos 90 establos, 10 emplean el biogás con el objetivo de producir electricidad. De los 80 biodigestores restantes, 50 queman el metano con antorchas al aire libre especialmente diseñadas para esta función sin ningún aprovechamiento económico (Molina *et al.*, 2020). Un problema enfrentado en el uso de biodigestores es la producción concomitante de ácido sulfhídrico (H_2S). Éste se forma por la combinación entre el sulfuro de hidrógeno, presente por la composición del excremento vacuno y el vapor de agua del biogás. El H_2S es corrosivo para los motores y componentes de los biodigestores, lo que ocasiona una reducción en su vida útil. Además, por su mal olor, el uso de biogás crudo como combustible doméstico es controversial, por lo que incluso los pequeños productores, que no cuentan con motogeneradores, prefieren la quema directa sobre el aprovechamiento energético.

Múltiples estrategias para reducir la producción de H_2S han sido abordadas en la literatura. Sin embargo, dada la gran variabilidad de sustratos y condiciones medioambientales de las diversas regiones de ganadería, no es posible generalizar una sola. En este contexto, no es desatinado afirmar que cada región debe invertir en la investigación, diseño, adaptación y optimización de la estrategia que le sea más conveniente al manejar sistemas de biodigestión, lo que supone un grave problema para localidades con poca o nula infraestructura científica y sin recursos humanos altamente capacitados. Asimismo, las pruebas experimentales, sin hablar del diseño de sistemas piloto, son parte de una barrera económica importante, que sería solventada de existir alguna técnica analítica precisa, sencilla de implementar y de bajo costo.

La cuantificación del H_2S debe realizarse en equipo analítico altamente sofisticado (como cromatógrafos de gases o espectrómetros de masa), o mediante técnicas de laboratorio laboriosas y poco precisas (titulometría). En este contexto, el uso de filtros de hierro, como trampas para atrapar el ácido sulfhídrico, podría ser aprovechado como método de cuantificación. El mencionado ácido se deposita en las superficies oxidadas del metal hasta saturarlo, siendo el cambio de masa en el filtro directamente proporcional a la cantidad de H_2S que pasa a través de él antes de que dicha saturación ocurra. El objetivo de este trabajo es cuantificar el ácido sulfhídrico producido por sistemas biológicos,

mediante gravimetría de un filtro de hierro y corrección por contraste con producción teórica (solución del modelo ADM1-S/O), evitando así los altos costos de los instrumentos altamente especializados y mejorando la precisión de las técnicas poco rigurosas (de titulación).

Metodología

Fabricación de biodigestores

Se construyeron cuatro biodigestores tipo *Batch* (tres para probar los filtros y un sistema control) en contenedores de PET de 200 L. Se generó una trampa a tres cuartas partes de altura del recipiente en forma de “L” y una llave de desagüe a 45 cm del fondo (figura 1). Se llenaron los biorreactores hasta un 80 % de su capacidad; de ese espacio, un 40 % con estiércol fresco de vaca y lo que resta, agua; se dejó fermentar por 15 días para comenzar con los análisis de H_2S durante los siguientes 33 días.

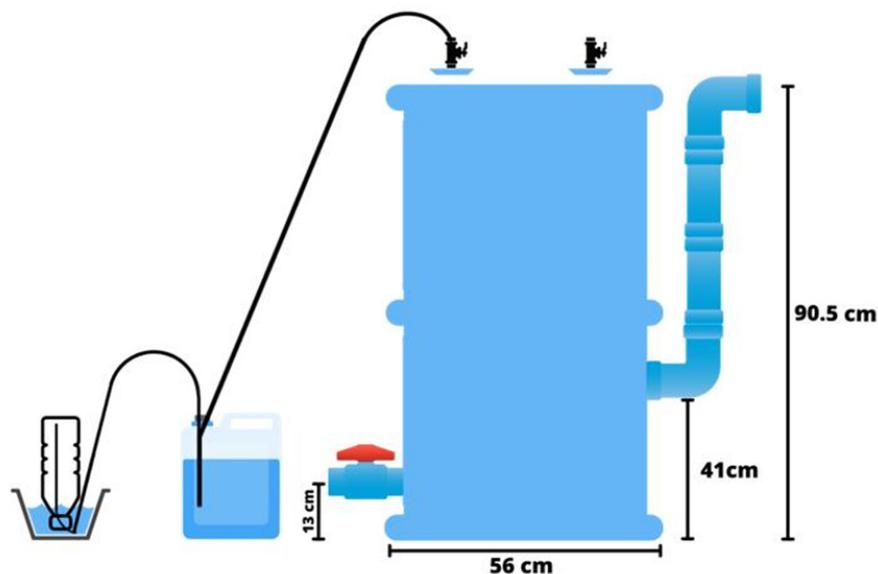


Figura 1. Esquema del biodigestor.

Fuente: Elaboración propia.

Posteriormente, se prepararon 2 soluciones, una con ácido clorhídrico (HCl) al 5 % para insolubilizar el CO_2 y otra de agua con carbonato de sodio (Na_2CO_3) al 1 % para atrapar el H_2S (Oliveros *et al.*, 2021) en el sistema control. Se vertieron 5 L de las soluciones, por separado, en contenedores de 20 L, cada una con una perforación adecuada para la

transmisión de gas. Las botellas de agua con bicarbonato tuvieron una salida resellable extra en la parte inferior para extraer alícuotas, después se conectó la manguera de estos recipientes a una probeta llena de agua para medir el metano generado por eudiometría.

Elaboración de filtro de hierro

Después de estabilizar el sistema de digestión anaerobia en el biodigestor (producción continua de metano verificable mediante la prueba de la flama), se procedió a la instalación del filtro del hierro en tres de los biodigestores (figura 2).

Para preparar los filtros, como primer paso se sumergieron 100 g de esponjas comerciales limpias en una solución de HCl al 5 % durante 10 minutos, luego se extrajeron y se les dejó secar al aire. Posteriormente, las mismas esponjas se sumergieron en una solución de NaOH al 5 % durante 10 minutos. A continuación, se dejaron secar al aire libre (Abatzoglou y Boivin, 2008).

Se pesaron los envases de 600 mL de plástico junto con las esponjas. Este mismo procedimiento se llevó a cabo con viruta de hierro no tratada (44.7 g). Los experimentos fueron realizados por triplicado a temperatura ambiente. Tanto en el caso de los filtros de viruta como en el caso de los filtros de esponja, se llevaron a cabo pruebas por triplicado más el sistema control.

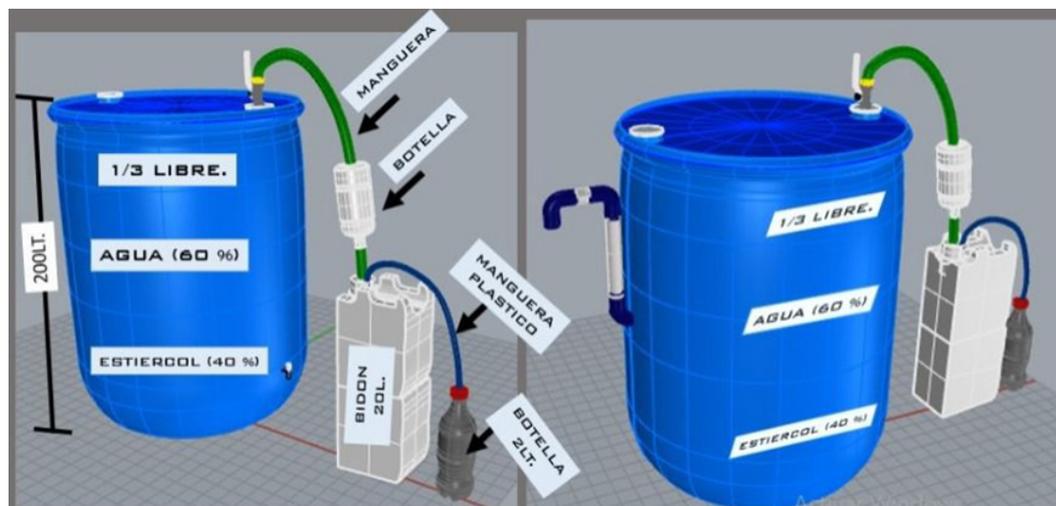


Figura 2. Adaptación del filtro de hierro en el biodigestor.
Fuente: Elaboración propia.

Cuantificación de H₂S

Para determinar la cantidad de H₂S en el sistema control, se consideró más apropiado utilizar el método yodométrico descrito por Pawlak y Pawlak (1999). Dicho método es conformado por la valorización de un blanco y de las alícuotas de las muestras obtenidas de los biodigestores con I₂, H₂SO₄, y Na₂S₂O₃, empleando un indicador universal para cuantificar la cantidad de H₂S presente. En el caso de los sistemas de prueba, se utilizó la metodología de diferencia de peso seco para cuantificar el H₂S capturado en los filtros de hierro, que se cambiaron cada 8 horas, regenerando cada filtro mediante calor (105 °C) hasta lograr peso seco. Las cantidades producidas de H₂S por los cuatro digestores, tanto para las virutas como para las esponjas de hierro, fueron contrastadas con la producción teórica predicha por el modelo ADM1-S/O implementado por Oliveros *et al.* (2021).

Ecuación 1	$ \Theta - \theta ^2 D^2 \leq k\sigma^2 F^{1-\alpha}(k, 2N-k)$
	<p>Nota: El ajuste (corrección) estadístico de los resultados experimentales se realizó mediante la solución de la ecuación propuesta por Seber y Wild (1989), ésta es la muestra adaptada en la ecuación.</p>

Donde Θ es el valor teórico de la cantidad total de H₂S producido hasta el momento del pesaje de los filtros, y es calculado mediante ADM1-S/O; θ es el valor experimental de la cantidad total de H₂S producido; D (ver ecuación 2) es la derivada de la cantidad total de H₂S producido con respecto al parámetro de ajuste A, y σ (ver ecuación 3) es la desviación estándar entre las cantidades experimentales del H₂S producido.

Ecuación 2	$D = \left[\frac{\partial \int_0^t q_{out} S_{H_2S}}{\partial A} \right]$
Ecuación 3	$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^N \left[\left(\int_0^t q_{out} S_{H_2S} \right)_i^{exp} - \left(\int_0^t q_{out} \cdot A \cdot S_{H_2S} \right)_i^{model} \right]^2}{N - k}$

Dentro del modelo, el valor de A se multiplica por la cantidad final de H₂S, por lo que la ecuación 2 es una medida de la estabilidad del sistema. Para valores de A muy elevados o muy cercanos a cero, la derivada adopta valores muy grandes que provocan la divergencia del método de Newton, indicando que los resultados de la medición no son idóneos.

La solución del sistema no lineal dado por las ecuaciones 1, 2, 7 y 3 se efectuó mediante el método de Newton, como se muestra en la figura 3.

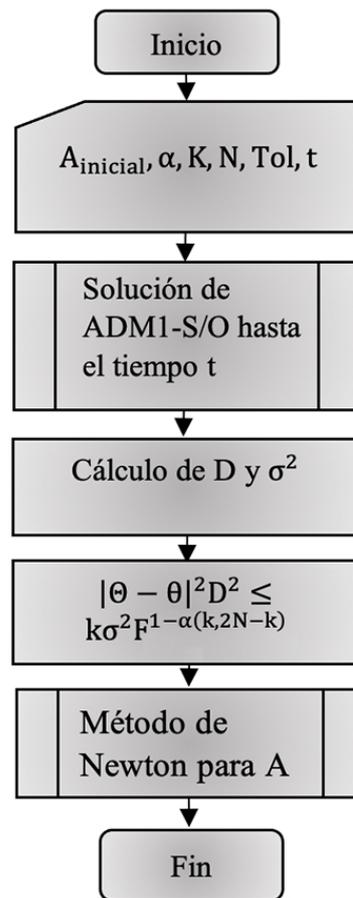


Figura 3. Diagrama de flujo para calcular el parámetro de corrección A para las mediciones gravimétricas de H_2S .
Fuente: Elaboración propia.

Cálculo de la producción de H_2S

Diversos modelos fenomenológicos han sido propuestos para predecir el comportamiento de las especies químicas en los sistemas de digestión anaerobia (Batstone *et al.*, 2002). Sin embargo, por su carácter general, el Modelo de Digestión Anaerobia 1, ADM1 por sus siglas en inglés, y sus extensiones (S/O, entre otras), continúa siendo el más empleado en la literatura científica. En este trabajo se utilizó el modelo ADM1-S/O, propuesto por Pokorna-Krayzelova *et al.* (2017), que contempla un balance de materia en estado transitorio para las especies químicas más importantes en los procesos de digestión anaerobia, equilibrios fisicoquímicos instantáneos, cinéticas microbianas dependientes del crecimiento de los microorganismos (siete grupos microbianos) y cinéticas de degradación tipo Monod con inhibición por producto y por sustrato (ver ecuaciones 4 y 5).

Ecuación 4	$\frac{dS_{liq,i}}{dt} = \frac{q_{in} S_{in,i}}{V_{liq}} - \frac{q_{out} S_{liq,i}}{V_{liq}} + \sum_{j=1}^{20} \rho_j v_{i,j}$
Ecuación 5	$\frac{dX_{liq,i}}{dt} = \frac{q_{in} X_{in,i}}{V_{liq}} - \frac{q_{out} X_{liq,i}}{V_{liq}} + \sum_{j=1}^{17} \rho_j v_{i,j}$

Donde $S_{liq,i}$ denota a la i -ésima especie química soluble y $X_{liq,i}$ a la i -ésima especie microbiana. El producto $\rho_j v_{i,j}$ denota la j -ésima cinética de reacción y $v_{i,j}$ representa el elemento i, j de la matriz de Petersen empleada por Pokorna-Krayzelova *et al.* (2017). Para profundizar en el modelo y la mencionada matriz se sugiere revisar el trabajo de Oliveros *et al.* (2021).

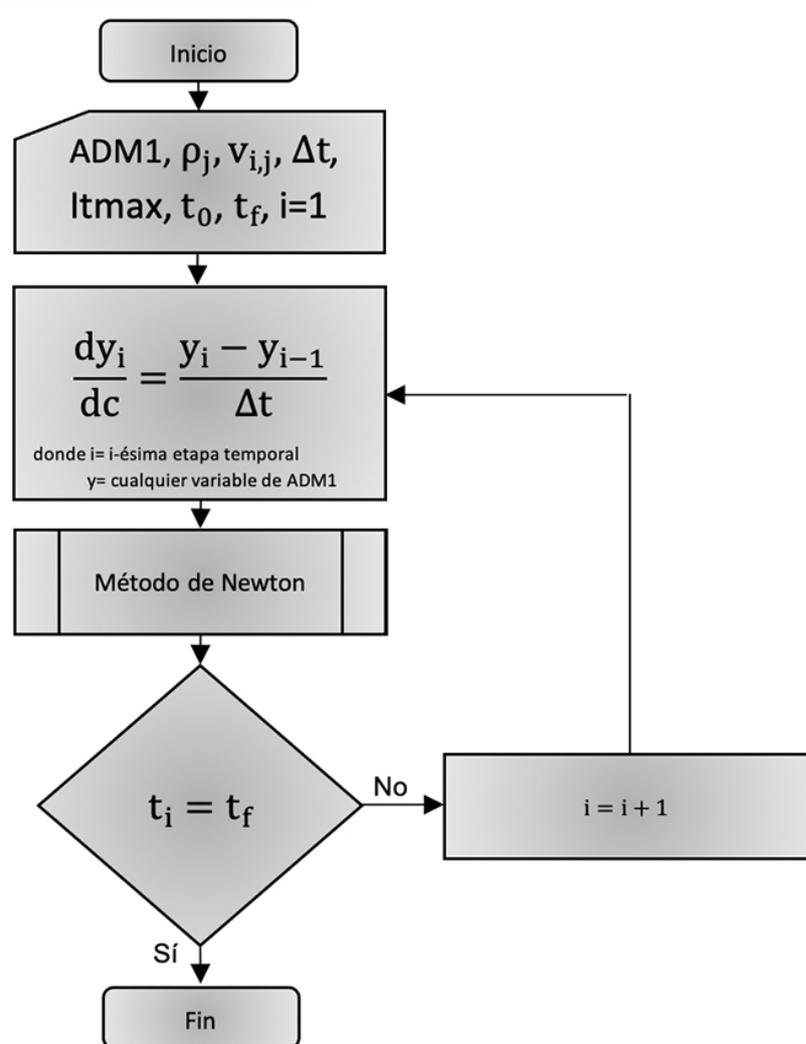


Figura 4. Diagrama de flujo de la integración implícita de la derivada temporal mediante el método de Newton. **Nota:** este diagrama de flujo se empleó para resolver las Ecuaciones Diferenciales Ordinarias del modelo ADM1. **Fuente:** Elaboración propia.

El sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias del modelo fue resuelto mediante el algoritmo de diferencias finitas centrales para discretizar el tiempo y el método de Newton para resolver los sistemas algebraicos no lineales que resultan (ver figura 4). Los métodos numéricos fueron programados en código Fortran 77/90 utilizando rutinas libres de LAPACK-NetLib. Las corridas computacionales se realizaron en una computadora personal Hp Pavilion 15cw-0xxx con procesador AMD Ryzen 3 2300 U, sistema operativo Windows 10 Home, y compilador Intel FORTRAN Composer 2012TM. En la sección de resultados se muestra la validación de los métodos y el código reproduciendo resultados publicados de investigaciones previas.

Resultados

Validación del código computacional

El código computacional es capaz de reproducir resultados de la literatura (Rosen y Jeppsson, 2006), obteniendo un error relativo promedio de 0.63 % (ver Material suplementario B). En el presente estudio se utilizaron los valores mostrados en el Material suplementario A para las condiciones iniciales. En la figura 5 se muestra la dinámica del H₂S durante los 48 días del experimento.

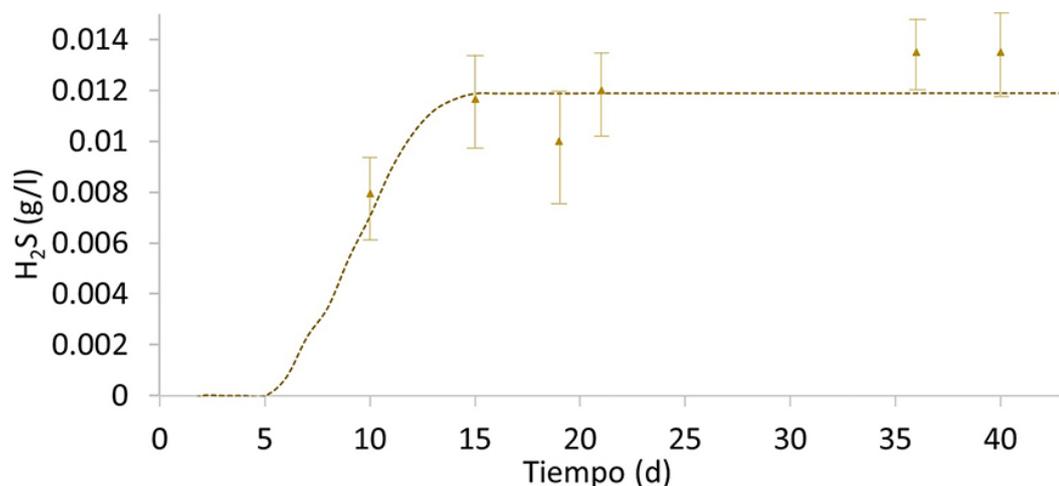


Figura 5. Dinámica de la concentración de H₂S calculada por la solución del modelo ADM1-S/O.

Fuente: Elaboración propia.

El producto de la concentración de H₂S en el efluente gaseoso y el flujo volumétrico es integrado a lo largo de los 48 días mediante la ecuación 6.

Ecuación 6

$$\int_0^{48} q_{\text{out}} S_{\text{H}_2\text{S}} dt \text{ [mL]}$$

El resultado de la integral para 48 días de simulación arroja 385.94 mL de H₂S lo que, bajo condiciones normales de temperatura y presión, equivale a 524 g.

La utilización de óxido de hierro (III) es una de las formas más antiguas para la fijación del H₂S. En ésta se crea un medio donde el hierro tiene contacto con el sulfuro de hidrógeno y de esta forma es fijado al metal. En este método, el biogás pasa por un filtro que contiene esponjas de hierro oxidadas como material que adsorberá el H₂S.

Para relacionar el incremento del peso en gramos para cada filtro se utilizó la relación estequiométrica de la reacción que ocurre entre el sulfuro de hidrógeno y el hierro (ver ecuación 7).



Como el hierro se encuentra en exceso, se toma a la segunda reacción como regla de normalización para el cálculo del H₂S producido (y absorbido en el hierro). Entonces, por cada mol de FeS(s) formado se adsorben 2 mol de H₂S. En gramos, esto significa que, por cada 32.065 gramos (1 mol de S) de incremento en el peso, necesariamente tuvo que haber 1 mol de H₂S adsorbido.

Del análisis de la tabla 1, resalta la alta eficiencia de la esponja como sustrato adsorbente de H₂S, que es, al menos, un orden de magnitud mayor que la capacidad de la viruta. Los resultados mostrados evidencian que, no importando el día de la medición, una vez alcanzada la estabilidad, la producción de H₂S se mantiene dentro de los valores predichos por el modelo (figura 1).

Tabla 1. Determinación peso seco de los diferentes filtros en 4 de los 33 días de medición.

Nota: suma de los 3 filtros reemplazados cada 8 horas.

Día	Filtro	Sumatorias de las diferencias de pesos (g)	H ₂ S equivalente corregido (g)	Factor de corrección A	Error equivalente a la corrección (%)
5	Esponja	61.662 ± 5.25	15.69	1.056	5.6 %
	Viruta	5.962 ± 1.25	1.495		
10	Esponja	68.421 ± 8.5	17.413	1.0911	9.5 %
	Viruta	6.562 ± 1.25	1.825		
20	Esponja	62.227 ± 11.5	15.837	1.0275	2.75 %
	Viruta	5.172 ± 1.25	1.325		
30	Esponja	58.635 ± 10.5	14.922	1.0958	9.58 %
	Viruta	4.825 ± 1.25	1.387		

Fuente: Elaboración propia.

El H_2S adsorbido en cada filtro fue convertido a porcentaje para observar la eficiencia de la adsorción; en todos los casos se usó el volumen teórico de producción como base de cálculo (100 %). En el filtro compuesto con esponja de hierro se obtuvo un 87.775 % \pm 5.8 %. En el filtro de virutas el porcentaje fue de 9.82 % \pm 1.054 %. Al realizar la comparación de los porcentajes se observó que los filtros fabricados con virutas adsorbieron significativamente menos H_2S , comparado con los filtros en donde se usó esponja tratada.

Estos resultados son consistentes con la literatura científica que sitúa al hierro como una excelente alternativa en el proceso de desulfuración, ya que se usa industrialmente para captar selectivamente el H_2S y mercaptanos (Abatzoglou y Boivin, 2008) y, dada la baja variabilidad de su pesaje (y correspondencia con el H_2S teórico), es un excelente candidato para el diseño de una prueba gravimétrica. Especialmente en el caso de la esponja de hierro tratada se determinó una variabilidad de 15 % en promedio, cifra que corresponde con la estequiometría mostrada en la ecuación 4, donde por cada mol producido de FeS también se produce un mol neto de agua, esto es 17 % de la masa en gramos.

En cuanto la viabilidad de utilizar esta técnica híbrida, integrada por gravimetría y cómputo, es necesario observar, en la tabla 1, que para los 5 días de medición se tienen errores de entre 2.75 % y 9.58 % aproximadamente. Esto es consistente con lo reportado en literatura, incluso para métodos más costosos, que, a diferencia del presente trabajo, emplean una mayor cantidad de reactivos más costosos. Por ejemplo, en el estudio comparativo de Ugliano y Henschke (2010), se ha encontrado una precisión de entre el 90 % y 98 % para los siguientes tres métodos: detección espectrométrica de una sonda que ha reaccionado con 4-amino-N,N-dimethylanilina y sulfato férrico de amonio; el uso de tubos de detección colorimétrica y tiras reactivas a base de hidróxido de cadmio.

Otras alternativas para detectar y cuantificar H_2S se encuentran en la implementación de sensores, que suelen tener precisiones similares (90-100 %) aunque, con mucho mayor sensibilidad (Ahn *et al.*, 2022).

Conclusiones

Esta investigación analiza la producción de biogás en biodigestores piloto (200 L) por 48 días. Con el empleo de filtros de hierro se obtuvo una remoción promedio del 87.775 % \pm 5.8 % con respecto al H_2S teórico, calculado mediante ADM1-S/O. En este contexto, el uso del modelo ADM1-S/O para corregir los valores del H_2S calculados mediante el seguimiento gravimétrico y estequiométrico de los filtros de hierro, es una alternativa de precisión comparable a metodologías costosas, como la implementación de kits químicos, espectrometría y circuitos electroquímicos. Además, por la naturaleza y concentraciones de los reactivos, si se cuenta con una balanza analítica y un equipo de cómputo sencillo, la técnica propuesta exhibe costos mucho menores.

Referencias

- Abatzoglou, N. y Boivin, S. (2008). A review of biogas purification processes. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 3(1), 42–71. <https://doi.org/doi:10.1002/bbb.117>.
- Acedo, A., Leos, J., Figueroa, U. y Romo, J. (2017). Política ambiental: uso y manejo del estiércol en la Comarca Lagunera. *Acta Universitaria*, 27, 3-12. <https://doi.org/10.15174/au.2017.1270>.
- Ahn, B. K., Ahn, Y. J., Lee, Y. J., Lee, Y. H. y Lee, G. J. (2022). Simple and Sensitive Detection of Bacterial Hydrogen Sulfide Production Using a Paper-Based Colorimetric Assay. *Sensors*, 22(15), 5928. <https://doi.org/10.3390/s22155928>.
- Batstone, D. J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S. V., Pavlostathis, S. G., Rozzi, A., Sanders, W. T. M., Siegrist, H. y Avilin, V. A. (2002). The IWA anaerobic digestion model No 1 (ADM1). *Water Science Technology*, 45(10), 65-73. <https://doi.org/10.2166/wst.2002.0292>.
- Espinoza-Arellano, J. J., Carrillo, A., Molina, V., Torres, D. y Fabela, A. (2018). Características técnicas y socioeconómicas de establos del sistema de producción intensivo de leche de vaca de la Comarca Lagunera. *Revista Agrofaz*, 18(1), 101-109.
- García, G. O., Figueroa, U., Cueto, J. A., Núñez, G., Gallegos, M. y López, J. D. (2019). Disponibilidad de nitrógeno usando dos tipos de estiércol de bovino lechero en cultivos de maíz forrajero y triticale. *Nova Scientia*, 11(22), 124-141. <https://doi.org/10.21640/ns.v11i22.1709>.
- Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático [INECC] y Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales [SEMARNAT]. (2018). *Primer Informe Bienal de Actualización ante la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. INECC y SEMARNAT*. <https://www.gob.mx/inecc/acciones-y-programas/inventario-nacional-de-emisiones-de-gases-y-compuestos-de-efecto-invernadero>.
- López, A., Hernández, I. y Molina, V. (2017). Propuesta de proceso de gestión eficiente del sistema de producción de biogás para la cogeneración de energía en establos lecheros de la Comarca Lagunera. *CienciaCierta*. (51), 1-17. <http://www.cienciacierta.uadec.mx/articulos/cc51/PropuestaGestion.pdf>.
- Martínez, I. (2014). La acumulación de estiércol en los pastizales ganaderos. Instituto de Ecología [INECO]. <https://www.inecol.mx/inecol/index.php/es/ct-menu-item-25/ct-menu-item-27/17-ciencia-hoy/408-la-acumulacion-de-estiércol-en-los-pastizales-ganaderos#:~:text=Una%20vaca%20adulta%20produce%2012,500%20kilos%20en%20tres%20meses>.
- Molina, V. M., Molina, V. P., Espinoza, J. J., Carrillo, A., Contreras, J. y López, A. (2020). Viabilidad técnica y económica del uso de calentador comercial de agua a base de biogás en establos lecheros. *Revista Mexicana de Agrociencias*, 11(2), 391-403. <https://doi.org/10.29312/remexca.v11i2.2078>.
- Oliveros, J., Martínez, J., Jiménez, H., Luna, M., Escamilla, C. y Ríos, F. (2021). Luus-Jaakola method and ADM1 based optimization of hydrogen sulfide in anaerobic digestion of cow manure. *Biochemical Engineering Journal*, 171, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2021.108012>.
- Pawlak, Z. y A. S. Pawlak. (1999). Modification of iodometric determination of total and reactive sulfide in environmental samples. *Talanta* 48(2), 347-353. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(98\)00253-7](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(98)00253-7).
- Pinos-Rodríguez, J., García-López, C., Peña-Avelino, Y., Rendón-Huerta, A., González-González, C. y Tristán-Patiño, F. (2012). Impactos y regulaciones ambientales del estiércol generado por los sistemas ganaderos de algunos países de América. *Agrociencia*, 46(4), 359-370. <https://www.scielo.org.mx/pdf/agro/v46n4/v46n4a4.pdf>.

- Pokorna-Krayzelova, L., Mampaey, K. E., Vannecke, T. P. W., Bartacek, J., Jenicek, P. y Volcke, E. I. P. (2017). Model-based optimization of microaeration for biogas desulfurization in UASB reactors. *Biochemical Engineering Journal*, 125, 171 -179. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2017.06.009>.
- Rosen, C. y Jeppsson, U. (2006). *Aspects on ADM1 Implementation within the BSM2 Framework*. Lund University. https://www.iea.lth.se/WWTmodels_download/TR_ADM1.pdf.
- Seber, G. A. F. y Wild, C. J. (1989). *Nonlinear Regression*. John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/0471725315>.
- Ugliano, M. y Henschke, P. A. (2010). Comparison of three methods for accurate quantification of hydrogen sulfide during fermentation. *Analytica Chimica Acta* 660, (1-2), 87-91. DOI: [10.1016/j.aca.2009.09.049](https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.09.049).
- Vera-Romero, I., Estrada, M., González, C., Tejada, M., López, X. y Ortiz A., (2017). Biogás como una fuente alternativa de energía primaria para el estado de Jalisco, México. *Ingeniería, investigación y tecnología*, 18(3), 307-320. <https://doi.org/10.22201/ii.25940732e.2017.18n3.027>.

Material suplementario A

A1. Modelo ADM1-S/O

A1.1. Especies químicas del modelo ADM1.

Expresión	Significado fisicoquímico	Expresión	Significado fisicoquímico
S_{su}	Concentración de azúcares	S_{CH_4}	Concentración de metano
S_{sa}	Concentración de aminoácidos	S_{IC}	Concentración de carbono inorgánico
S_{fa}	Concentración de ácidos grasos	S_{IN}	Concentración de nitrógeno inorgánico
S_{fa}	Concentración de valerato	S_I	Concentración de solutos inertes
S_{bu}	Concentración de butirato	S_{cat+}	Concentración de cationes
S_{pr}	Concentración de propionato	S_{an-}	Concentración de aniones
S_{ac}	Concentración de acetato		
S_{H_2}	Concentración de hidrógeno molecular		

Fuente: Elaboración propia.

A1.2. Poblaciones bacterianas del modelo ADM1.

Expresión	Significado fisicoquímico	Expresión	Significado fisicoquímico
X_c	Densidad de microorganismos hidrolíticos	X_{pr}	Densidad de consumidores de butirato
X_{ch}	Densidad de consumidores de carbohidratos	X_{ac}	Densidad de consumidores de acetato
X_{pro}	Densidad de consumidores de proteínas	X_{H_2}	Densidad de consumidores de hidrógeno
X_{li}	Densidad de consumidores de lípidos	X_I	Densidad de consumidores de materia orgánica
X_{su}	Densidad de consumidores de azúcares		
X_{sa}	Densidad de consumidores de aminoácidos		
X_{fa}	Densidad de consumidores de ácidos grasos		
X_{c4}	Densidad de consumidores de butirato		

Fuente: Elaboración propia.

A1.3. Parámetros cinéticos, fisicoquímicos y biológicos del modelo ADM1.

Expresión	Significado fisicoquímico	Valor en este trabajo	Expresión	Significado fisicoquímico	Valor en este trabajo
k_{dis}	Tasa de disociación	0.5	$k_{m,h2}$	Tasa máxima de degradación de hidrógeno molecular	175
$k_{hyd,ch}$	Tasa de hidrólisis de carbohidratos	106	$K_{s,su}$	Constante de saturación de azúcares	0.5
$k_{hyd,pr}$	Tasa de hidrólisis de proteínas	2.7	$K_{s,aa}$	Constante de saturación de aminoácidos	0.3
$k_{hyd,li}$	Tasa de hidrólisis de lípidos	0.4	$K_{s,fa}$	Constante de saturación de ácidos grasos	0.4
$k_{m,su}$	Tasa máxima de degradación de azúcares	150	$K_{s,IN}$	Constante de saturación de nitrógeno inorgánico	0.0001
$k_{m,aa}$	Tasa máxima de degradación de aminoácidos	250	$k_{dec,Xsu}$	Tasa de muerte de consumidores de azúcares	0.1
$k_{m,fa}$	Tasa máxima de degradación de ácidos grasos	30	$k_{dec,Xaa}$	Tasa de muerte de consumidores de aminoácidos	0.05
$k_{m,c4}$	Tasa máxima de degradación de butirato	100	$k_{dec,Xfa}$	Tasa de muerte de consumidores de ácidos grasos	0.1
$k_{m,va}$	Tasa máxima de degradación de valerato	30	$k_{dec,Xc4}$	Tasa de muerte de consumidores de metano	0.1
$k_{m,pro}$	Tasa máxima de degradación de propionato	65	$k_{dec,Xpro}$	Tasa de muerte de consumidores de propionato	0.1
$k_{m,ac}$	Tasa máxima de degradación de acetato	40	$k_{dec,Xac}$	Tasa de muerte de consumidores de acetato	0.1
$f_{ch,xc}$	Coefficiente de rendimiento de carbohidratos a partir de materia orgánica	0.15	$k_{dec,Xh2}$	Tasa de muerte de consumidores de hidrógeno	0.1
$f_{pr,xc}$	Coefficiente de rendimiento de proteínas a partir de materia orgánica	0.15	$f_{fa,li}$	Coefficiente de rendimiento de ácidos grasos a partir de lípidos	0.95
$f_{li,xc}$	Coefficiente de rendimiento de lípidos a partir de materia orgánica	0.25	$f_{va,aa}$	Coefficiente de rendimiento de valerato a partir de aminoácidos	0.23
$f_{bu,su}$	Coefficiente de rendimiento de butirato a partir de azúcares	0.13280	Y_{c4}	Rendimiento de biomasa a partir de butirato	0.06

Fuente: Elaboración propia.

A1.4. Parámetros cinéticos microbiológicos y bioquímicos.

Expresión	Significado fisicoquímico	Valor en este trabajo
Y_{va}	Rendimiento de biomasa a partir de valerato	0.06
Y_{pro}	Rendimiento de biomasa a partir de propionato	0.04
$f_{bu,aa}$	Coefficiente de rendimiento de butirato a partir de aminoácidos	0.26
$f_{pro,su}$	Coefficiente de rendimiento de propionato a partir de azúcares	0.26910
$f_{pro,aa}$	Coefficiente de rendimiento de butirato a partir de aminoácidos	0.05
$f_{ac,su}$	Coefficiente de rendimiento de acetato a partir de azúcares	0.4075
$f_{h_2,su}$	Coefficiente de rendimiento de hidrógeno a partir de azúcares	0.19055
N_{bac}	Fracción inorgánica de la biomasa	0.00625
N_{aa}	Fracción inorgánica de los aminoácidos	0.007
Y_{aa}	Rendimiento de biomasa a partir de aminoácidos	0.08
Y_{su}	Rendimiento de biomasa a partir de azúcares	0.1

Fuente: Elaboración propia.

A1.5. Variables de estado y parámetros cinéticos para la extensión S/O de ADM1.

Expresión	Significado fisicoquímico	Expresión	Significado fisicoquímico
S_{SO_4}	Concentración de sulfato	S_{CO_2}	Concentración de dióxido de carbono
S_{HS}	Concentración de ácido sulfhídrico ionizado	X_{bSRB}	Densidad de sulfato reductores consumidores de butirato
S_{H_2S}	Concentración de ácido sulfhídrico	X_{pSRB}	Densidad de sulfato reductores consumidores de propionato
S_{O_2}	Concentración de oxígeno molecular	X_{aSRB}	Densidad de sulfato reductores consumidores de acetato
S_S	Concentración de azufre elemental	X_{hSRB}	Densidad de sulfato reductores consumidores de hidrógeno
S_{HCO_3}	Concentración de ácido carbónico ionizado	X_{SOB}	Densidad de oxidadores de azufre

Fuente: Elaboración propia.

A2. Matriz de Petersen para ADM1-S/O

A2.1. Variables 1 a 12.

v_{ij}	Componente $\rightarrow i$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	Procesos $\downarrow j$	S_{su}	S_{aa}	S_{fa}	S_{va}	S_{bu}	S_{pro}	S_{ac}	S_{H_2}	S_{CH_4}	S_{IC}	S_{IN}	S_I
1	Desintegración												$f_{sl,xc}$
2	Hidrólisis de carbohidratos	1											
3	Hidrólisis de proteínas	$1-f_{fa,li}$	1	$f_{fa,li}$									
4	Hidrólisis de lípidos	-1											
5	Hidrólisis de azúcares					$(1-Y_{su})f_{bu,su}$	$(1-Y_{su})f_{pro,su}$	$(1-Y_{su})f_{ac,su}$	$(1-Y_{su})f_{h2,su}$		$-\sum_{i9,11-24} C_{V_{i,5}}$		$-(Y_{su})N_{bac}$
6	Hidrólisis de aminoácidos		-1		$(1-Y_{aa})f_{va,aa}$	$(1-Y_{aa})f_{bu,aa}$	$(1-Y_{aa})f_{pro,aa}$	$(1-Y_{aa})f_{ac,su}$	$(1-Y_{aa})f_{h2,su}$		$-\sum_{i9,11-24} C_{V_{i,6}}$	N_{aa}	$-(Y_{su})N_{bac}$
7	Ácidos grasos de cadena larga (LCFA)			-1				$(1-Y_{fa})0.7$	$(1-Y_{fa})0.3$				$-(Y_{fa})N_{bac}$
8	Consumo de valerato				-1		$(1-Y_{c4})0.54$	$(1-Y_{c4})0.31$	$(1-Y_{c4})0.15$				$-(Y_{c4})N_{bac}$
9	Consumo de butirato					-1	$(1-Y_{c4})0.8$	$(1-Y_{c4})0.2$					$-(Y_{c4})N_{bac}$
10	Consumo de propionato						-1	$(1-Y_{pro})0.57$	$(1-Y_{pro})0.43$		$-\sum_{i9,11-24} C_{V_{i,10}}$		$-(Y_{pro})N_{bac}$
11	Consumo de acetato							-1		$(1-Y_{ac})$	$-\sum_{i9,11-24} C_{V_{i,11}}$		$-(Y_{ac})N_{bac}$
12	Consumo de hidrógeno								-1	$(1-Y_{h2})$	$-\sum_{i9,11-24} C_{V_{i,12}}$		$-(Y_{h2})N_{bac}$
18	Muerte de los consumidores de acetato (X_{ac})												
19	Muerte de los hidrogenótrofos (X_{h2})												
20	Consumo de butirato por bSRB					-1		$(1-Y_{bSRB})0.8$					
21	Consumo de propionato por pSRB						-1	$(1-Y_{pSRB})0.57$					
22	Consumo de acetato por aSRB							-1					

A3. Expresiones para los fenómenos fisicoquímicos considerados

A3.1. Tasa de neutralización ácido-base

$$\rho_{A,4} = k_{A,Bva} (S_{va} - (K_{a,va} + S_{H^+}) - K_{a,va} S_{va})$$

$$\rho_{A,5} = k_{A,Bbu} (S_{bu} - (K_{a,bu} + S_{H^+}) - K_{a,bu} S_{bu})$$

$$\rho_{A,6} = k_{A,Bpro} (S_{pro} - (K_{a,pro} + S_{H^+}) - K_{a,pro} S_{pro})$$

$$\rho_{A,7} = k_{A,Bac} (S_{ac} - (K_{a,ac} + S_{H^+}) - K_{a,ac} S_{ac})$$

$$\rho_{A,10} = k_{A,Bco2} (S_{hco3} - (K_{a,co2} + S_{H^+}) - K_{a,co2} S_{IC})$$

$$\rho_{A,11} = k_{A,BIN} (S_{nh3} - (K_{a,IN} + S_{H^+}) - K_{a,IN} S_{IN})$$

Fuente: Elaboración propia.

A3.2. Tasa de transferencias gas-líquido

$$\rho_{8,T} = k_L a_{h2} (S_{h2,liq} - 16K_{H,h2} P_{h2,gas})$$

$$\rho_{9,T} = k_L a_{ch4} (S_{ch4,liq} - 64K_{H,ch4} P_{ch4,gas})$$

$$\rho_{10,T} = k_L a_{co2} (S_{co2,liq} - K_{H,co2} P_{co2,gas})$$

Fuente: Elaboración propia.

A3.3. Cálculo de pH

$$pH = -\log \left[-\frac{\theta}{2} + \frac{\sqrt{\theta^2 + 4k_w}}{2} \right]$$

$$\theta = \sum \text{Cat}^+ + \sum \text{NH}_4^+ - \left[\sum \text{CO}_3^- + \frac{\sum \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-}{64} + \frac{\sum \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^-}{112} + \frac{\sum \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2^-}{160} + \frac{\sum \text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2^-}{208} \right] - \sum \text{An}^-$$

$$K_w = 1 \times 10^{-14} \exp \left[\frac{55900}{100R} \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{308.15} \right) \right]$$

$$\sum \text{NH}_4^+ = S_{IN} - \sum \text{NH}_3$$

$$\sum \text{CO}_2 = S_{IC} - \sum \text{CO}_3^-$$

$$\sum \text{NH}_3 = -\rho_{A,11}$$

$$\sum \text{CO}_3^- = -\rho_{A,10}$$

Fuente: Batstone *et al.* (2002).

Material suplementario B

B1. Validación del código computacional

B1.1. Validación numérica del modelo ADM1.

Número*	Variable	Valores iniciales en la simulación	Valor de referencia	Valor obtenido en este trabajo	Error relativo porcentual	Unidades
1	S_{su}	0.009	0.0119548297170	0.011968575459	0.11498	kg COD/m ³
2	S_{aa}	0.0009	0.0053147401716	0.005316513364	0.03336	kg COD/m ³
3	S_{fa}	0.0009	0.0986214009308	0.099658087867	1.05118	kg COD/m ³
4	S_{va}	0.0009	0.0116250064639	0.011641573955	0.14252	kg COD/m ³
5	S_{bu}	0.0009	0.0132507296663	0.013269661118	0.14287	kg COD/m ³
6	S_{pro}	0.0009	0.0157836662845	0.015827710274	0.27905	kg COD/m ³
7	S_{ac}	0.0009	0.1976297169376	0.199299523696	0.84492	kg COD/m ³
8	S_{h2}	2.3594 x 10 ⁻⁹	0.000002359451	0.00000236645	0.29644	kg COD/m ³
9	S_{ch4}	2.3594 x 10 ⁻⁶	0.0550887764460	0.055493392518	0.73448	kg COD/m ³
10	S_{ic}	0.039	0.1526778706263	0.152326815243	0.22993	kg COD/m ³
11	S_{in}	0.13023	0.1302298158037	0.130192386063	0.02874	kg COD/m ³
12	S_{i}	0.009	0.3286976637215	0.322991483916	1.73600	kg COD/m ³
13	X_c	0.30870	0.3086976637215	0.308635443385	0.02016	kg COD/m ³
14	X_{ch}	0.02795	0.0279472404350	0.027946384932	0.00306	kg COD/m ³
15	X_{pr}	0.10260	0.1025741061067	0.102573250603	0.00083	kg COD/m ³
16	X_{ii}	0.02948	0.0294830497073	0.029481766567	0.00435	kg COD/m ³
17	X_{su}	0.42016	0.4201659824546	0.419680509985	0.11554	kg COD/m ³
18	X_{aa}	1.17917	1.1791717989237	1.178775731428	0.03359	kg COD/m ³
19	X_{fa}	0.24303	0.2430353447194	0.241030086886	0.82509	kg COD/m ³
20	X_{cd}	0.43192	0.4319211056360	0.431366897364	0.12831	kg COD/m ³
21	X_{bro}	0.1373	0.1373059089340	0.136999307495	0.22330	kg COD/m ³
22	X_{ac}	0.76056	0.7605626583132	0.774783750863	1.86981	kg COD/m ³
23	X_{h2}	0.31702	0.3170229533613	0.316110005116	0.28798	kg COD/m ³
24	X_{i}	25.61739	25.6173953274430	25.612942292492	0.01738	kg COD/m ³
25	S_{cat+}	0.04	0.0400000000000	0.039999999106	0.00000	kmol/m ³
26	S_{an-}	0.02	0.0200000000000	0.019999999553	0.00000	kmol/m ³
-	Q	170.0000000	170.0000000000000	170.0000000000000	0.00000	m ³ /d
-	T _{op}	35.00000000	35.0000000000000	35.0000000000000	0.00000	°C
-	pH	-	7.4655377699046	7.475546442270	0.13406	-
-	S_{H+}	-	0.000000342344	0.00000033454	2.27834	kmol H ⁺ /m ³

27	$S_{\text{bi-}}$	0.0116	0.0115962470725	0.011613347067	0.14746	kg COD/m ³
28	$S_{\text{bu-}}$	0.01322	0.0132208262485	0.013240311407	0.14738	kg COD/m ³
29	$S_{\text{pro-}}$	0.01574	0.0157427831916	0.015787529367	0.28423	kg COD/m ³
30	$S_{\text{ac-}}$	0.19724	0.1972411554366	0.198915500378	0.84888	kg COD/m ³
31	S_{hco_3}	0.14278	0.1427774793921	0.142633812440	0.10062	kmol C/m ³
-	S_{co_2}	0.01411	0.0099003912343	0.009693002804	2.09475	kmol C/m ³
32	S_{nh_3}	0.00409	0.0040909284584	0.004170385134	1.94227	kmol N/m ³
-	S_{nh_4}	-	0.1261388873452	0.126022000929	0.09266	kmol N/m ³
33	$S_{\text{gas,h}_2}$	1.023×10^{-5}	0.0000102410356	0.000010270666	0.28933	kg COD/m ³
34	$S_{\text{gas,ch}_4}$	1.62125	1.6256072099814	1.637659041443	0.74137	kg COD/m ³
35	$S_{\text{gas,co}_2}$	0.01411	0.0141505346784	0.013853932177	2.09605	kmol C/m ³
-	$P_{\text{gas,h}_2}$	-	0.0000163991826	0.000016446630	0.28933	bar
-	$P_{\text{gas,ch}_4}$	-	0.6507796328232	0.655604344725	0.74137	bar
-	$P_{\text{gas,co}_2}$	-	0.3625527133281	0.354953421568	2.09605	bar
-	P_{gas}	-	1.0690164904089	1.066241957997	0.25954	bar
-	q_{gas}	-	2955.7034541937800	2802.014291353870	5.19975	N m ³ /d

Fuente: Elaboración con base en el trabajo de Rosen y Jeppsson (2006).

B.2. Valores iniciales empleados

B2.1. Valores iniciales para las variables de la extensión S/O para ADM1.

Variable	Valores iniciales en esta simulación	Unidades
S_{hco_3}	0.009	kg COD/m ³
S_{nh_3}	0.0009	kg COD/m ³
S_{so_4}	0.0009	kg COD/m ³
$S_{\text{h}_2\text{s}}$	0.0009	kg COD/m ³
S_{o_2}	0.0009	kg COD/m ³
S_{s}	0.0009	kg COD/m ³
$S_{\text{hs-}}$	0.00409	kg COD/m ³
$S_{\text{gas,h}_2\text{s}}$	0.001	kg COD/m ³
$S_{\text{gas,o}_2}$	0.001	kg COD/m ³
X_{hsRB}	0.0009	kg COD/m ³
X_{psRB}	2.3594×10^{-9}	kg COD/m ³
X_{asRB}	2.3594×10^{-6}	kg COD/m ³
X_{hsRB}	0.039	kg COD/m ³
X_{soB}	0.13023	kg COD/m ³
S_{i}	0.009	kg COD/m ³

Fuente: Elaboración propia.