

## Principales métodos para la desulfuración del biogás

MsC. Lianys Ortega Viera e-mail: [lortega@quimica.cujae.edu.cu](mailto:lortega@quimica.cujae.edu.cu)  
Depto. de Ing. Química, Fac. de Ing. Química, Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría (Cujae).

Dra. Susana Rodríguez Muñoz e-mail: [susana@quimica.cujae.edu.cu](mailto:susana@quimica.cujae.edu.cu)  
Centro de Estudios de Ingeniería de Procesos, Fac. de Ing. Química, Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría (Cujae).

Dra. Elina Fernández Santana e-mail: [elina@quimica.cujae.edu.cu](mailto:elina@quimica.cujae.edu.cu)  
Depto. de Ing. Química, Fac. de Ing. Química, Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría (Cujae).

MsC. Liuver Bárcenas Pérez e-mail: [lbarcen@quimica.cujae.edu.cu](mailto:lbarcen@quimica.cujae.edu.cu)  
Vicedecano Económico Administrativo, Fac. de Ing. Química, Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría (Cujae).

### RESUMEN

El mundo actual enfrenta una crisis energética, donde uno de los factores que contribuye a ello es el uso indiscriminado de los combustibles convencionales, para ello se han buscado alternativas de obtención de biocombustibles como es el caso del biogás. El biogás contiene sulfuro de hidrógeno, el cual tiene un alto grado de toxicidad y poder corrosivo, que limita su uso. Los métodos para la desulfuración de efluentes gaseosos se pueden clasificar, de acuerdo con sus principios físico-químicos, como: absorción utilizando compuestos químicos inorgánicos y orgánicos, adsorción por métodos físicos, métodos biotecnológicos y filtración por membranas. El objetivo del presente trabajo es exponer las principales características de los métodos más empleados a nivel mundial y se muestran además los resultados alcanzados a partir de las experiencias cubanas.

**Palabras clave:** biogás, desulfuración, métodos, sulfuro de hidrógeno.

## Principal methods for biogas desulphurization

### ABSTRACT

At present the world is facing an energy crisis, where one of the factors contributing to it is the indiscriminate use of conventional fuels, therefore, alternatives for obtaining biofuels such as biogas are being sought. Biogas contains hydrogen sulphide, which has a high toxicity and corrosive properties, which limits their use. Methods for effluent gas desulphurization can be classified according to their physico-chemical principles as follows: absorption using inorganic and organic chemicals, physical adsorption, biotechnological methods and membrane filtration. In this paper an analysis of the methods used worldwide is presented as well as the results achieved from the Cuban experience.

**Keywords:** biogas, desulphurization, methods, hydrogen sulphide.

## INTRODUCCIÓN

El camino hacia el desarrollo energético sostenible ha permitido ampliar cada vez más, el empleo de fuentes de energía renovables para la generación de electricidad y para la cocción de alimentos. En Cuba, en el año 1993, se aprobó el Programa de Desarrollo de las Fuentes Nacionales de Energía, con el cual se ha incentivado la generación y aprovechamiento del biogás, llamado a convertirse en una fuente energética de primera importancia.

El biogás es un gas combustible que se genera en medios naturales o en dispositivos específicos, por las reacciones de biodegradación de la materia orgánica, mediante la acción de microorganismos y otros factores, en un ambiente anaeróbico. Está compuesto fundamentalmente por metano ( $\text{CH}_{4(g)}$ ) (55-70)%, dióxido de carbono ( $\text{CO}_{2(g)}$ ) (30-45)% y sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ ) (1-3)%, entre otros. La concentración de los diferentes gases en el biogás, depende de la composición de las materias primas, las condiciones de descomposición, tiempo de retención hidráulica en el biodigestor, entre otros (Varnero et al. 2012). Todas las relaciones porcentuales referidas a la composición del biogás y a los límites máximos permisibles a los que se hacen referencia en el trabajo son expresados en función volumétrica.

De todos los gases, el  $\text{CH}_{4(g)}$  resulta el de mayor interés desde el punto de vista económico, debido a su utilidad como combustible por su alto valor calórico (Morero y Campanella 2013). Sin embargo, el  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$  es un gas extremadamente tóxico e irritante, produce inconsciencia en los seres humanos, conjuntivitis, dolor de cabeza, deficiencia respiratoria, alteraciones en electrocardiograma, en el sistema nervioso central, entre otros. Es el compuesto que le da el olor característico a huevo podrido a estos gases, no tiene color, es inflamable y extremadamente peligroso (Viquez 2010).

Si el biogás es utilizado para equipos tales como: generadores eléctricos, microturbinas y otros, el  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$  puede causar daños internos. En el caso de los generadores eléctricos, la presencia del  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$  disminuye la vida útil de todos los equipos que intervienen en la producción, transferencia y suministro de energía eléctrica (Varnero et al. 2012).

La emisión de compuestos de azufre, como el  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$  es responsable de daños importantes a la vegetación cercana a la fuente de vertimiento y además, contribuye a la llamada “lluvia ácida” (Horikawa 2004). El  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$  presenta severos efectos negativos sobre los ecosistemas acuáticos, marinos y terrestres, influyendo en la magnitud de las afectaciones, la concentración, tiempo y frecuencia de exposición.

Teniendo en cuenta los efectos nocivos del  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$  desde los puntos de vista social, medioambiental, tecnológico y económico es importante eliminar o disminuir su concentración presente en el biogás. En la literatura consultada, se reportan diferentes valores como límite máximo permisible (LMP) para el  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ . En el caso de la norma mexicana establece como LMP 0,1% (Rodríguez 2009). Por otro lado, el Instituto de Salud y Seguridad Ocupacional de Estados Unidos (NIOSH), ha recomendado una concentración máxima para el nivel de exposición del  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$  en aire de 0,014% (10 mg/L). Con este valor coinciden la Administración de Salud y Seguridad Ocupacional (OSHA) y la Conferencia de Higienistas Industriales Gubernamentales de Estados Unidos (ACGIH), precisando que es LMP como exposición promedio para un día de trabajo de ocho horas y ambas instituciones, permiten un límite de

exposición a corto plazo ligeramente superior a 0,021% (15 mg/L) durante no más de 15 minutos (Judge 2014). Con el propósito de lograr un mayor aprovechamiento del biogás, es necesario que el mismo sea sometido a un tratamiento previo antes de ser empleado con fines energéticos. Es por ello que el objetivo del presente trabajo es exponer las principales características, de varios métodos que existen a nivel mundial para la desulfuración del biogás.

## **DESARROLLO**

Los métodos de desulfuración de gases surgen desde mediados del siglo XX y se aceleran con la crisis energética mundial de principios de los años 70, que actualmente no se ha detenido. Estos métodos se pueden agrupar fundamentalmente en: absorción utilizando compuestos químicos inorgánicos y orgánicos, adsorción por métodos físicos, biotecnológicos y filtración por membranas. La selección de uno u otro método depende del análisis costo-beneficio de la propuesta empleada. De manera general, las desventajas fundamentales consisten en que son procesos con altos costos de operación e inversión; no obstante, se continúan los estudios para mejorar la eficiencia de los mismos.

### **Absorción empleando compuestos químicos inorgánicos y orgánicos**

La absorción es una operación en la cual se pone en contacto una mezcla gaseosa con un líquido, que posee propiedades selectivas con respecto a la sustancia que se quiere extraer, con el propósito de disolver uno o más componentes del gas y obtener una solución de éstos en él. Este método se basa en la transferencia de masa entre la sustancia gaseosa a depurar y un líquido denominado “absorbedor”, que posee propiedades selectivas de absorción. En muchos casos, la misma se produce conjuntamente con una reacción química, que absorbe una sustancia seleccionada según las características químicas de ambos. Los métodos de purificación por absorción son muy recomendados para la eliminación del  $H_2S_{(g)}$  presente en masas gaseosas, pues este contaminante es extremadamente reactivo con la mayoría de los metales, incrementándose la absorción en la medida que aumenta su concentración, la presión, la humedad y la temperatura (Horikawa 2004).

En la literatura consultada se reporta la absorción del  $H_2S_{(g)}$  a partir de compuestos de hierro. Las limallas de hierro se colocan en columnas rellenas con otros materiales como el aserrín y se humedecen con agua de manera discontinua. El proceso opera a diferentes presiones y ha permitido remover eficientemente el  $H_2S_{(g)}$ , con un contenido de humedad de las limallas entre el 30 y 60% y un pH entre 7,5 y 8,5. En este método es posible utilizar el óxido de hierro (III) hidratado para la purificación del biogás, la adición de cloruro de hierro (III), utilización de *pellets* de hierro, de residuos de la extracción de níquel, lavado con solución de hidróxido de sodio, así como otros sustratos “secos” como el óxido de zinc, sólidos alcalinos, entre otros (Viquez 2010).

También se emplean compuestos orgánicos para la desulfuración del biogás, las más usadas son las soluciones de aminas (mono, di, tri-etanol aminas o glicol aminas), las cuales se combinan por el grupo amino con el  $CO_{2(g)}$  y el  $H_2S_{(g)}$  para obtener hidrógeno, carbonato de amonio o sulfuro de amonio. Este tratamiento tiene como requisito, que las aminas se operan en procesos calientes porque el calor favorece la reacción química. No obstante, debe controlarse la temperatura para que el calor no sea excesivo porque puede causar vaporización y pérdida de la

solución química. Es por ello que se ha establecido la operación hasta 48°C. De todas las sustancias que se podrían emplear, la hidroxí-amino etilester es la menos corrosiva y no forma espuma, por lo que es la más adecuada para la desulfuración de gases (Varnero et al. 2012).

Varios autores consideran que el proceso de absorción con aminas es de los más eficientes, los costos de operación son bajos, se puede lograr la regeneración de la amina y tienen muy bajas pérdidas de metano. Sin embargo, tiene como desventajas que es necesario suministrar calor para la regeneración, se pueden presentar problemas de corrosión, existen precipitados de sales, posibles formaciones de espumas, descomposición y envenenamiento de aminas por la presencia de dióxígeno y otras sustancias químicas (Rodríguez 2009).

Otros compuestos que se utilizan para la remoción del  $H_2S_{(g)}$  son el *Towsend*, donde se emplea etilenglicol con dióxido de azufre y el *Purox*, donde se aplica una solución de amonio de hidroquinona. También se ha propuesto el método denominado fregado o limpieza húmeda, donde se emplea agua como absorbente. En él se pone en contacto el agua que fluye a contracorriente, con el biogás a purificar en torres o columnas (reellenas o no), donde se efectúa la transferencia de masa de  $CO_{2(g)}$  y  $H_2S_{(g)}$  (Varnero et al. 2012). Este método tiene como ventajas que requiere poca infraestructura, es de relativamente bajo costo y las pérdidas de metano son bajas (menores del 2%). Además, permite a la planta ajustarse a los cambios de presión y temperatura. Sin embargo, tiene como desventajas que propicia el atascamiento por el crecimiento bacteriano, formación de espumas y baja flexibilidad a las variaciones en el gas de entrada (Rodríguez 2009).

La aplicación de los métodos de absorción química tiene como limitantes que requieren del empleo de sustancias reactivas, de las cuales muchas son corrosivas, demandan el empleo de agentes inhibidores y antiespumantes. Estas sustancias tienen elevados costos en el mercado internacional, lo cual limita su aplicación en Cuba. A lo anterior se añade que estas tecnologías generan grandes volúmenes de residuos líquidos contaminados y que el clima cubano es muy húmedo, provocando la rápida oxidación y deterioro de los compuestos de hierro, haciendo ineficaz esta metodología de purificación.

### **Métodos biotecnológicos**

La biodesulfuración es el proceso en el cual se emplean microorganismos para remover azufre o compuestos de azufre bajo tratamiento. Se basa en la capacidad de ciertos microorganismos aerobios azufre-oxidantes, como el *Thiobacillus ferrooxidans*, *Methylobacterium*, *Paracoccus Pseudomonas*, *Starkeya*, *Sulfolobus* y anaerobios como *Allochromatium*, *Chlorobium*, *Rhodopseudomonas*, *Rhodovulum* y *Thiocapsa*, para oxidar compuestos reducidos de azufre transformándolos en sustancias de fácil eliminación, como azufre elemental ( $S^0$ ) o sulfatos  $(SO_4)^{-2}$ , fijando  $CO_{2(g)}$  simultáneamente como función estequiométrica de la oxidación del sulfuro. De esta forma, se puede lograr un enriquecimiento en  $CH_{4(g)}$ , al remover  $CO_{2(g)}$  y eliminar la sustancia más corrosiva ( $H_2S_{(g)}$ ) y limitante para usos posteriores del gas purificado (Varnero et al. 2012).

Uno de los géneros con el cual se ha obtenido buenos resultados es el *Thiobacillus*. Se reportan resultados donde se opera con un sistema biológico, diseñado para tratar biogás, el cual se inocula con *Thiobacillus denitrificans*. En este caso los resultados indican que se logra una

remoción de  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$  de casi 100%, durante tres meses y medio. Este tiempo se considera excesivo, debido a que se trabaja con cultivos puros y una bacteria específica. Posteriormente, se propone operar con cultivos mixtos, asumiendo que es el microorganismo *Thiobacillus denitrificans*, el responsable de la oxidación del sulfuro. Estas condiciones de operación implican que, para evitar la oxidación del  $\text{CH}_4_{(g)}$ , se tendría que operar el sistema biológico bajo condiciones estrictamente anaeróbicas y además, inhibir a la enzima metano monooxidasa, responsable de la oxidación, mediante la adición de inhibidores conocidos, como amonio, nitrato y nitrito.

Otros estudios indican resultados satisfactorios al realizar pruebas con diferentes microorganismos para la remoción de  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ . Entre ellos se encuentran *Pseudomonas putida* (S1), *Citrobactersp.* (S4) y *Enterobactersp.* (S5), con el cual se obtuvo una remoción de  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$  de 96,67% en 24 horas de aireación. También se han empleado cultivos puros de células de *Thiobacillus thiooxidans* JCM 7814, donde se utiliza el citrato de sodio como tampón. Otra alternativa es el empleo de bacterias fotosintéticas como la *Chlorobium limicola* y la forma de *Thiosulfatophilum*, las cuales pueden convertir el  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$  a azufre elemental o sulfato (Rodríguez 2009).

Para desarrollar el proceso de biodesulfuración empleando los microorganismos antes mencionados, se necesita de un soporte. Con este fin se utilizan sistemas que permiten que los microorganismos seleccionados, que pueden encontrarse inmovilizados o en suspensión, mineralicen los compuestos a tratar. En la bibliografía aparecen como sistemas más empleados los biolavadores, biofiltros de lecho fijo y biofiltros de lecho escurrido (Varnero et al. 2012).

Las técnicas biológicas poseen una serie de ventajas sobre los métodos físico - químicos como son: alta eficiencia, menor costo de inversión y operación; ya que utilizan equipos sencillos y de bajo consumo de reactivos. Además, no requieren catalizadores químicos y evitan la formación de contaminantes secundarios. Generalmente operan a moderadas temperaturas y condiciones ambientales, por lo que tienen menor consumo energético, eliminan tanto el azufre pirítico como parte del orgánico, tienen alta especificidad por el sustrato a remover y no provocan pérdidas en el poder calórico del combustible tratado (Varnero et al. 2012). Sin embargo, el procedimiento es lento, siendo necesario buscar nuevos microorganismos que reduzcan los tiempos de residencia y hagan más competitivo el proceso a escala industrial.

Estos sistemas son muy eficientes, pero el mantenimiento de un cultivo puro o mixto definido, resulta complejo. El cultivo de estos microorganismos a gran escala, su almacenamiento y transportación eleva los costos del proceso. Normalmente, para llevarlos a cabo, se necesitan materiales de construcción especiales para mantener condiciones asépticas, operaciones de cultivo, recirculación y recuperación de la biomasa para los procesos de arrancada y de operación entre otras barreras (Rodríguez 2009).

En Cuba se trabaja en el tema desde la década del 90 del siglo XX, reportándose en 1999 un método simple y económico para la remoción del  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$  presente en el biogás y gas acompañante del petróleo (GAP). Este consiste en poner en contacto el gas combustible con un residual líquido, en presencia de pequeñas cantidades de  $\text{O}_2_{(g)}$  (menor del 5% del gas combustible) (Rodríguez 2009). El empleo de residuales líquidos permite que el sistema no requiera de inoculación, lo cual constituye una ventaja frente al resto de los métodos biológicos consultados.

El método biológico patentado (Fernández 2004), resulta una alternativa muy ventajosa si se compara con los métodos físico – químicos y biológicos reportados hasta la actualidad, teniendo en cuenta que no consume reactivos químicos, sino que aprovecha residuales líquidos contaminantes (domésticos y porcinos), para tratar gases con concentraciones de  $H_2S_{(g)}$  por encima del valor normado internacionalmente. Este método tiene bajos costos de aplicación, es factible y con accesibilidad y en el 2009 se expusieron los resultados de una investigación dirigida a estudiar el método y su adaptación para ser aplicado en otros equipos de contacto gas – líquido tradicionales. Así, se trabaja con el propósito de disminuir las limitaciones de esta variante tecnológica, que se resumen en el alto tiempo de residencia del gas en el interior del reactor, lo que implicaría el empleo de reactores de grandes volúmenes para tratar flujos volumétricos iguales (Rodríguez 2009).

### **Adsorción por métodos físicos**

La adsorción es la unión de los átomos, iones o moléculas de un gas o de un líquido (adsorbato) a la superficie de un sólido (adsorbente). Las operaciones de adsorción se basan en la capacidad de ciertos sólidos de extraer con preferencia ciertas sustancias de una solución, concentrándola sobre su superficie. A estos procesos también se les denomina de lecho seco y para la purificación de gases combustibles, los adsorbentes más empleados son: alúminas, sílicagel, carbón activado y tamices moleculares (González 2006).

El proceso de adsorción ocurre sobre la superficie del adsorbente donde las moléculas son retenidas por fuerzas electrostáticas débiles y los factores que influyen en el mismo son la humedad, selectividad, temperatura, presión y presencia de partículas.

Si la superficie utilizada contiene óxido de hierro (II) ( $FeO$ ) u óxido de zinc ( $ZnO$ ), la adsorción es química e irreversible. Para casos de superficies de zeolitas o carbón activado, la reacción es física, por lo tanto los lechos pueden ser regenerados.

Las tecnologías que emplean los *pellets* de hierro son muy utilizadas porque se logra reducir los niveles de  $H_2S_{(g)}$ , desde 3 600 mg/L a 1 mg/L. Esta operación presenta beneficios tales como operación simple y efectiva, no obstante, hay desventajas críticas de esta tecnología que han llevado a la disminución de su uso en los últimos años. Este proceso es altamente químico – intensivo, los costos de operación pueden ser altos y además, se puede acumular una corriente continua de material de desecho agotado. En ocasiones, los *pellets* agotados, pueden considerarse residuos peligrosos que requieren procedimientos especiales de tratamiento (Rodríguez 2009).

Para el caso de escalas mayores (industrial), el carbón activado es impregnado de hidróxido de potasio ( $KOH$ ) o yoduro de potasio ( $KI$ ), estos procesos ocurren a temperatura ambiente y presión atmosférica. El  $H_2S_{(g)}$  es transformado en azufre elemental y agua, de acuerdo con la reacción de Claus. En este caso es preciso conservar los niveles de dióxígeno entre un 0,3 y un 0,5%. El carbón activado es el encargado de adsorber el azufre elemental, producto de la reacción. El diseño habitual es constituido por dos o más lechos adsorbentes dispuestos en paralelo, de esta forma hay uno siempre funcionando, mientras los saturados se regeneran, generalmente con una corriente de aire o vapor de agua. Estas tecnologías permiten un nivel de remoción del 100% de  $H_2S_{(g)}$ .

Los métodos de purificación por adsorción son muy efectivos y reducen las cantidades de contaminantes hasta los niveles requeridos pero, el empleo de cualquiera de los cuatro adsorbentes: alúminas, carbón activado, sílicagel y tamices moleculares, tiene como limitante fundamental para Cuba su elevado costo en los mercados especializados. Además, presentan costos de operación altos, por lo que su aplicación en países en vías de desarrollo se encuentra limitada (Rodríguez 2009).

### **Método de separación por membranas**

Este método se basa en la difusión de algunos compuestos que pasan a través de una membrana selectiva, generalmente construida con polímeros orgánicos porosos en diferentes configuraciones y es extremadamente fina (del orden de los micrones). Se ha utilizado para separar selectivamente determinados gases que están presentes en los gases combustibles de forma general. Las membranas empleadas hasta el momento son muy frágiles y tienen poros excesivamente pequeños, por lo que se requiere que el gas de entrada a las membranas esté limpio de material con partículas en suspensión. Estos sistemas son caros y generalmente son adecuados para aplicaciones a pequeña escala, aunque se han obtenido resultados satisfactorios en estudios a nivel piloto usando membranas de poliamida y acetato de celulosa, las que demostraron ser efectivas en la remoción de  $\text{CO}_{2(g)}$  y  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$  del biogás (Rodríguez 2009).

Desde el año 1999 se reporta en la literatura la utilidad que las membranas cerámicas poseen por sus características. En la separación de mezclas gaseosas las membranas densas o de poro nano o subnanométrico son de gran utilidad, se han empleado en la separación de mezclas de dióxido de carbono / metano, dihidrógeno / dioxígeno, dinitrógeno / amoníaco, dihidrógeno/ dinitrógeno, entre otras. Se considera que en algunos casos se puede plantear que existe cierta actividad catalítica de la membrana, al permitir un considerable enriquecimiento de mezclas 1:1:1 de metano/etano/propano aumentando hasta el 64% la masa de metano y decreciendo hasta casi eliminar el contenido de propano en una sola etapa.

Las áreas de la ingeniería que más se han visto favorecidas con estas aplicaciones son principalmente las industrias de los alimentos, del papel, la biomedicina, la petroquímica, la nuclear y entre otras, la de separación o purificación de gases, donde se obtiene dihidrógeno de la disociación del amonio, el sulfuro de hidrógeno del gas natural de las refinerías, helio del gas natural, así como el enriquecimiento del dioxígeno a partir del aire (Benito 2004). Se debe hacer especial mención en cuanto a las aplicaciones de las membranas, la recuperación de sustancias valiosas en aguas o gases de desechos industriales y que como desperdicio simplemente son causa de una severa contaminación ambiental. En relación con las aplicaciones, la literatura aumenta considerablemente bajo la sospecha de convertir, en un futuro próximo, a las membranas en una tecnología común en todos los países.

En la literatura se reportan importantes progresos en la reproducibilidad de la síntesis de las membranas zeolíticas, esto unido a la selectividad de las zeolitas para interactuar con moléculas que se adsorban selectivamente dependiendo de su forma, tamaño y características químicas, posibilita la eficaz separación de mezclas representativas, tales como las de alcoholes/agua y las que incluyen diversos gases, como por ejemplo, mezclas de isómeros del butano, del hexano o del xileno, propano/dinitrógeno, dióxido de carbono/dinitrógeno y otros gases (Coronas 2007).

En la literatura consultada se reportan numerosas aplicaciones de las membranas en el tratamiento de gases con presencia de  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ . A nivel mundial existen alrededor de 200 plantas de tratamiento que incorporan membranas en la eliminación de  $\text{CO}_2_{(g)}$  y  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$  (Benito 2004).

Los trabajos más recientes sobre membranas en el Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría (Cujae), reflejan la obtención de las mismas a partir de materiales vítreos con variedad en el tamaño de sus poros, de manera tal que éstas dejen pasar o retengan las sustancias según su tamaño (Bárceñas 2009). La optimización de los procesos de fabricación de membranas condujo al desarrollo de nuevas membranas con propiedades de separación específicas, adecuadas para la separación de mezclas de gases.

Los materiales vítreos tienen múltiples propiedades y aplicaciones en el campo de la industria química. No obstante, se conoce que en Cuba y en el mundo, los desechos vítreos continúan siendo una preocupación, ya que una vez que culmina su vida útil, solamente es reutilizada una parte de éstos como materia prima en la industria del vidrio y el resto en ocasiones no tiene un uso adecuado (Bárceñas 2009).

En la Facultad de Ingeniería Química, del Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría, se han desarrollado experiencias en cuanto a la reutilización de los materiales vítreos de desecho con fines medioambientales. Un grupo de investigadores integrado por estudiantes, profesores e investigadores externos, ha obtenido membranas vítreas a partir de los desechos de vidrio del tipo borosilicato, carbón vegetal y  $\text{ZnO}$  a diferentes proporciones y granulometría (Bárceñas 2009), las que han sido utilizadas más recientemente en el tratamiento del biogás, permitiendo confirmar la remoción de  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$  presente en el biogás sin eliminar de su composición al  $\text{CH}_4_{(g)}$ .

En este proceso de separación con membranas vítreas, que se encuentra actualmente en desarrollo, se han obtenido resultados alentadores en cuanto a la remoción de  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$  presente en el biogás. Las primeras experiencias se realizan considerando la influencia de tres variables independientes sobre la variable respuesta: remoción de  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ . Para ello se efectúa un diseño de experimento multinivel factorial  $2^2.3^1$ . En la tabla 1 se muestran los niveles considerados para cada uno de los factores estudiados.

**Tabla 1. Factores y niveles considerados en la purificación del biogás empleando membranas vítreas**

Factores	Niveles		
Cantidad de $\text{ZnO}(s)$ (g)	0	1,25	1,58
Flujo de operación (L/h)	25	35	
Diámetro de partícula de carbón vegetal (mm)	< 0,067	0,067 - 0,130	

Una vez establecidos estos criterios se procede a la operación del sistema empleando las membranas vítreas, realizando 12 corridas experimentales. Los resultados alcanzados se muestran en la tabla 2.

**Tabla 2. Resultados alcanzados en la purificación del biogás empleando membranas vítreas**

Muestras	c(H <sub>2</sub> S(g)) inicial (%)	c(H <sub>2</sub> S(g)) final (%)	Remoción H <sub>2</sub> S(g) (%)
1	0,178	0,119	33,18
2		0,097	45,83
3		0,061	65,83
4		0,035	80,25
5		0,095	46,54
6		0,114	35,83
7		0,119	33,18
8		0,059	66,59
9		0,061	65,83
10		0,119	33,18
11		0,120	32,58
12		0,059	66,59

c(H<sub>2</sub>S(g)) inicial: concentración inicial de H<sub>2</sub>S(g) en el biogás.  
c(H<sub>2</sub>S(g)) final: concentración final de H<sub>2</sub>S(g) en el biogás.

Como se puede observar en la tabla 2 en las 12 muestras hay remoción de H<sub>2</sub>S(g), logrando en la mayoría de los casos que la concentración final de H<sub>2</sub>S(g) presente en el biogás, esté por debajo del valor normado (< 0,1% molar) (Rodríguez 2009). De este análisis resulta que las condiciones en las que trabajan las diferentes muestras, permiten una mayor remoción de H<sub>2</sub>S(g) en las muestras 3, 4, 8, 9 y 12, donde se obtienen los menores valores para la concentración final de H<sub>2</sub>S(g) presente en el biogás. Los resultados indican que después de este tratamiento, el biogás está en condiciones de ser empleado cumpliendo con las normas establecidas.

La diferencia de los resultados que se muestran se debe a la influencia de los factores considerados en el diseño de experimento. A partir del empleo del programa estadístico Statgraphics Centurion XV, se obtiene para las condiciones reportadas, que los factores que influyen de manera significativa en la variable respuesta son la masa de ZnO y la interacción del diámetro de partícula de carbón vegetal con el flujo de operación. En la ecuación (1) se muestra el modelo estadístico que permite conocer el comportamiento de la variable respuesta, con respecto a los factores significativos, con una correlación  $R^2 = 83,50\%$ .

$$R_{H_2S(g)} = 45,1825 + 17,1454 * M_{ZnO} - 3,16778 * dp_{carbón} * Q + 6,40458 * M_{ZnO}^2 \quad (1)$$

donde:

$R_{H_2S(g)}$ : remoción de H<sub>2</sub>S(g) (%)

$M_{ZnO}$ : masa de ZnO (g)

$dp_{carbón}$ : diámetro de partícula de carbón vegetal (mm)

$Q$ : flujo de operación (L/h)

A partir de este análisis se obtienen como valores óptimos, según el programa estadístico Statgraphics Centurion XV, para el proceso de remoción de H<sub>2</sub>S(g) empleando membranas vítreas, los que se muestran en la tabla 3.

**Tabla 3. Valores óptimos para la remoción de  $H_2S_{(g)}$  empleando membranas vítreas**

Factores	Bajo	Alto	Óptimos
$dp_{\text{carbón}}$ (mm)	< 0,067	0,067 - 0,130	0,067
Masa de ZnO (g)	0	1,58	1,58
Q (L/h)	25	35	25

Estos resultados se obtienen a escala de laboratorio, por lo que el grupo que desarrolla esta investigación deberá continuar perfeccionando este método con el propósito de que pueda ser empleado en Cuba, ya que el país no dispone de recursos materiales para llevar a cabo otros procesos empleados a nivel mundial, que son más caros y por tanto, no están al alcance de países en vías de desarrollo. Además, la reutilización de materiales vítreos de desecho en la confección de las membranas constituye un valor agregado de estos resultados, por la contribución a la disminución del impacto ambiental.

Un resumen de las características fundamentales, las ventajas y las desventajas de los diferentes métodos de desulfuración de biogás, se muestran en la tabla 4 y en la tabla 5.

**Tabla 4. Métodos de desulfuración de biogás, características, ventajas y desventajas**  
(continúa en la tabla 5)

Métodos de desulfuración de gases	Características	Ventajas	Desventajas
Absorción empleando compuestos químicos inorgánicos y orgánicos	Pone en contacto una mezcla gaseosa con un líquido, con propiedades selectivas respecto a la sustancia que se quiere extraer:		
	A partir de compuestos de hierro	-Opera a diferentes presiones -Remueve eficientemente	Clima cubano es muy húmedo, provoca rápida oxidación y deterioro de compuestos de hierro
	Con aminas	-Es de los más eficientes, costos de operación son bajos -Se puede lograr la regeneración de la amina -Tienen muy bajas pérdidas de metano	-Necesitan calor para la regeneración -Pueden presentar problemas de corrosión, -Precipitan sales -Posibles formaciones de espumas -Descomposición y envenenamiento de aminas por presencia de dióxígeno y otras sustancias químicas
	Método de fregado o limpieza húmeda, donde se emplea agua como absorbente	-Requiere poca infraestructura, es de relativamente bajo costo y las pérdidas de metano son bajas	-Propicia el atascamiento por el crecimiento bacterial -Formación de espumas -Baja flexibilidad a las variaciones en el gas de entrada.

**Tabla 5. Métodos de desulfuración de biogás, características, ventajas y desventajas**  
(continuación de la tabla 4)

Métodos Biotecnológicos	Emplean microorganismos para remover la sustancia no deseada	-Alta eficiencia -Menor costo de inversión y operación -Utilizan equipos sencillos y de bajo consumo de reactivos -No requieren de catalizadores químicos -Evita formación de contaminantes secundarios -Operan a moderadas temperaturas y condiciones ambientales -Alta especificidad por el sustrato a remover -No provoca pérdidas en el poder calórico del combustible tratado	-Procedimiento lento - Necesario buscar nuevos microorganismos para reducir tiempos de residencia y hagan más competitivo el proceso a escala industrial
Adsorción por métodos físicos	Ocurre sobre la superficie del adsorbente, las moléculas son retenidas por fuerzas electrostáticas débiles.  Los más empleados: alúminas, sílicagel, carbón activado y tamices moleculares	Operación simple y efectiva	-Proceso es altamente químico – intensivo -Costos de operación son altos y pueden acumular una corriente continua de material de desecho peligroso agotado -Aplicación limitada en países en vías de desarrollo
Separación por membranas	Polímeros orgánicos (Se emplean en reactores de membrana)	-Permeabilidades significativas -Poros muy regulares en forma y tamaño	-Muy frágiles -Poseen poros excesivamente pequeños -Son muy caras y se aplican a pequeña escala
	Cerámicas (Se sintetizan por varios métodos, pueden formar parte de membranas compuestas inorgánicas)	-Buen control de las dimensiones de poros -Alta resistencia a especies químicas y productos corrosivos; -Alta resistencia mecánica a la presión -Posee mejores prestaciones y durabilidad	-Fácil fractura -Son muy caras, requieren altas inversiones iniciales o de reposición
	Vítreas a partir de los desechos de vidrio del tipo borosilicato	-Emplea un importante desecho pasivo ambiental -Más económica que las tradicionales	-Investigación en desarrollo

## CONCLUSIONES

- El empleo del biogás ofrece ventajas económicas, sociales y medioambientales sobre el resto de los combustibles no renovables.

- El tratamiento de biogás empleando membranas a partir de materiales vítreos de desecho deja de ser desconocido pudiendo convertirse en la tecnología mas apropiada para países en vías de desarrollo, aumentando su impacto social positivo y disminuyendo los impactos negativos económicos y medioambientales, por la limpieza de esa fuente de energía y el empleo de un contaminante pasivo del ambiente.
- El empleo del biogás como fuente de energía sustentable, requiere de su purificación, la que estará en función del método de desulfuración seleccionado según sus ventajas y desventajas.

## RECONOCIMIENTO

Los autores desean agradecer la colaboración del grupo de estudiantes de la Facultad de Ingeniería Química, que han apoyado el trabajo experimental para obtener los resultados que se exponen. Además, agradecer a Aramis y Yordanis, ingenieros del Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (CIPIMM), por su colaboración en la preparación de las muestras para la conformación de las membranas.

## REFERENCIAS

- Bárceñas L.** (2009). “Obtención de placas vítreas filtrantes bactericidas”, Tesis de diploma, Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría, Cujae, La Habana, Cuba.
- Benito J.** (2004). “Membranas cerámicas. Tipos, métodos de obtención y caracterización”, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, vol.43, no.5, pp. 829 – 842, Madrid, España.
- Coronas J.** (2007). “Membrana zeolítica, síntesis y usos”, Patente WO 2007125150 A1, extraído de: <http://www.google.com/patents/WO2007125150A1?cl=es> en enero de 2014.
- Fernández E.** (2004). “Procedimiento para la purificación de Biogás”. Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría (Cujae). Publicación cu 23003 a1, Oficina de Propiedad Intelectual Cubana. Cuba, 18 p.
- González A.** (2006). “Estudio de la oxidación biológica de compuestos reducidos de azufre por un consorcio alcalófilo en un biorreactor”, Tesis de doctorado en Ciencias Ingeniería Química, Universidad Autónoma Metropolitana, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, México DF, México.
- Horikawa M.** (2004). “Chemical Absorption of H<sub>2</sub>S for Biogas Purification”. Brazilian Journal of Chemical Engineering, extraído de: <http://www.scielo.br/pdf> en febrero de 2013.
- Judge M.** (2014) “¿Cuáles son los límites máximos permisibles para el sulfuro de hidrógeno?”, extraído de: [http://www.ehowenespanol.com/cuales-son-limites-permisibles-del-sulfuro-hidrogeno-info\\_206112/](http://www.ehowenespanol.com/cuales-son-limites-permisibles-del-sulfuro-hidrogeno-info_206112/) en mayo de 2014.
- Morero B. y Campanella E.A.** (2013). “Simulación del Proceso de Absorción Química con Soluciones de Aminas para la Purificación de Biogás”, Información Tecnológica, vol. 24, no.1, pp. 25-32, Santiago de Chile, Chile.
- Rodríguez S.** (2009). “Alternativas de desulfuración de efluentes gaseosos basadas en métodos biotecnológicos”, Tesis de doctorado, Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría (Cujae), Habana.
- Varnero M., Carú M., Galleguillos K. y Achondo P.** (2012). “Tecnologías disponibles para la purificación de biogás usado en la generación eléctrica”, Información Tecnológica, vol.23, no.2, pp. 31 – 40, Santiago de Chile, Chile.
- Viquez, J.** (2010). “Remoción del sulfuro de hidrógeno en el biogás”, ECAG Informa, vol. 53, no.1, pp. 16 – 21, San José, Costa Rica.