



APLICACIONES INDUSTRIALES

Aumento de la producción de biogás mediante el uso de zeolita natural

Francisco Díaz Marrero
Silvio J. Montalvo Martínez

RESUMEN / ABSTRACT

El presente trabajo analiza la influencia de una zeolita natural sobre el proceso de digestión anaerobia, a partir de las evidencias existentes sobre el incremento de la degradación de la materia orgánica y la producción de biogás cuando se añaden a los digestores ciertos materiales en los que se incluyen compuestos arcillosos. Teniendo en cuenta estos antecedentes es objetivo del presente trabajo contribuir a la creación de un biocatalizador que favorezca la producción de biogás a partir de materiales de relativo bajo costo.

A partir de lo reseñado en la literatura sobre las características de absorción del amonio por la zeolita (Roque, 1987)¹ y partiendo de la existencia en Cuba de importantes yacimientos de este mineral que tiene como base fundamental una estructura porosa de aluminio-silicato. Fueron estudiadas diferentes dosis de zeolitas para determinar su efecto sobre los procesos anaerobios adicionándoles a éstos nitrógeno en forma urea ($\text{H}_2\text{N-CO-NH}_2$), compuesto éste que en su hidrólisis produce amonio.

Palabras claves: biogás, digestión anaerobia, zeolita natural.

The present work analyses the influence of a natural zeolite on the process of anaerobic digestion, starting from the existent evidences on the increment of the degradation of the organic matter and the biogas production when they are added to the material certain digesters in those that are included compound loamy. Keeping in mind these antecedents is objective of the present work to contribute to the creation of a biocatalizer that favours the biogas production starting from materials of relative low cost.

Starting from that pointed out in the literature on the characteristics of adsorption of the ammonium for the zeolite (Roque, 1987) and leaving of the existence in Cuba of important locations of this mineral that has like fundamental base a porous structure of aluminum-silicate. Different zeolite doses were studied to determine its effect on the anaerobic processes adding these nitrogen in urea form ($H_2N-CO-NH_2$), compound this that produces ammonium in its hydrolysis.

Key words: anaerobic digestion, biogas, natural zeolite.

INTRODUCCION.

Entre los problemas fundamentales que limitan la aplicación de los procesos anaerobios para obtener biogás a partir de residuos líquidos y sólidos se encuentran: los necesarios períodos prolongados de arrancada del proceso; los tiempos de retención hidráulicos relativamente grandes o las pequeñas cargas orgánicas empleadas para el diseño de los digestores, lo cual implica la construcción de grandes volúmenes de estos tanques (digestores y reactores); el limitado grado de biodegradación de la materia orgánica tratada lo que conlleva a una producción de biogás muy por debajo de las potencialidades de la biomasa procesada y la difícil recuperación del proceso anaerobio cuando éste es alterado por diferentes factores externos.

En diferentes estudios realizados a nivel mundial y en Cuba se ha demostrado que estos aspectos tan negativos a la digestión anaerobia pueden ser reducidos, en gran medida, si a los digestores se le adiciona algunos materiales que catalizan el proceso biológico, tales como: zeolitas naturales, carbón activado y trazas de minerales. Sin embargo, hasta el presente no se ha logrado

obtener un biocatalizador que sirva de forma universal, aunque accione de manera específica dependiendo del residual a tratar y de otros factores, que contribuya a reducir significativamente los problemas antes mencionados.

Según Montalvo y Araujo (1992)² la adición de diferentes materiales con vistas a mejorar el proceso anaerobio ha venido incrementándose en los últimos tiempos existiendo bases teóricas bien fundamentadas para la realización de esta práctica.

En los procesos anaerobios se trabaja, preferiblemente, con concentraciones de sólidos totales entre 4 y 8 %. Esto se debe, entre otros motivos, a la necesidad de garantizar un adecuado régimen de flujo que permita un manejo hidráulico satisfactorio. En los últimos tiempos se estudia el efecto de la adición de sólidos suspendidos al proceso anaerobio y en este sentido se ha encontrado que la adición de carbón activado o asbesto ha incrementado la eficiencia de un 10 a 15 %. Esto ha ocurrido con residuales muy solubles.

En pruebas de anaerobiosis realizadas con aguas residuales de baja concentración de materia orgánica, pero no solubles, se observó que no se producía aumento alguno en la eficiencia del proceso tras la adición de carbón activado y asbesto; sin embargo, cuando este mismo proceso se encontraba en condiciones de "stress" y se le adicionaban estos sólidos este se recuperó volviendo a operar normalmente.

Por otra parte se ha encontrado que agregando 1500mg/L de carbón activado a un residual con alto contenido de fenoles y operando a 10 días de tiempo de retención hidráulico, en digestores convencionales, aumenta la producción de biogás en un 12 %, en este caso la causa se atribuye a la absorción selectiva de estos compuestos sobre el carbón liberando el medio de sustancias inhibitorias para los microorganismos formadores de metano.

En los estudios antes referidos se observó que la adición de carbón activado en polvo en concentración de 150 mg/L propiciaba el incremento de 10-15 % de metano en un digestor operando con un tiempo de retención de 15 días, también con compuestos fenólicos, obteniéndose mayores incrementos relativos al acortarse los tiempos de retención hidráulicos.

En Cuba, Montalvo y Almeida (1990)³ al aplicar dosis de 100 a 150 mg/L a residuales de destilería, observaron que el período de arrancada se reducía en 5 días y que para digestores convencionales operando a tiempos de retención hidráulicos de 30 días se incrementaba la eficiencia del proceso, tanto en producción de biogás como en aumento de la degradación de la materia orgánica, en 10-20%. Continuando estos estudios Montalvo y Almeida (1992)⁴ también observaron que la conversión de sulfato a sulfuro se redujo significativamente por lo que la cantidad del gas aumentó también bajando la concentración de sulfuro de hidrógeno en éste de un 1-1,2 % a 0,5-0,6 %.

Angelidaki et al. (1990)⁵ aplicaron material arcilloso, como la bentonita, a procesos anaerobios observándose un efecto estimulante sobre la anaerobiosis de aceites presentes en aguas residuales en concentraciones consideradas inhibitorias al proceso.

Montalvo et al. (1993)⁶ y Valdés et al. (1994)⁷ probaron de forma preliminar la posible influencia de la zeolita sobre el proceso de producción de biogás obteniendo resultados muy positivos en los procesos anaerobios de residuales porcinos lográndose incrementos en la eficiencia entre 10-15 % a concentraciones entre 400 y 1000 mg/L en procesos discontinuos. Borja et al. (1993)⁸ encontraron similares resultados al aplicar este material a digestores de laboratorio operando con residuos vacunos.

En resumen existen muchos hechos, evidencias y estudios aislados, tanto a nivel mundial como en Cuba que demuestran que con la adición de diferentes materiales, que existen en el país se puede lograr un aumento sustancial de la producción de biogás, la disminución de los volúmenes de los digestores a construir y una mejoría en general del proceso anaerobio como plantearon Sánchez et al. (1994)⁹. Del análisis de los trabajos realizados hasta el presente Koe y Ang (1992)¹⁰ concluyen que no existe un biocatalizador que integre las bondades de estos diferentes materiales y logre satisfacer las exigencias y necesidades del proceso de producción de biogás. De igual forma puede plantearse que aunque existen estudios sobre el uso de zeolitas para la producción de biogás éstos han sido muy preliminares sin evaluar realmente uno de los aspectos que más se plantea con relación a la influencia de este material sobre el proceso que es su capacidad de sustraer del medio anaerobio el amonio que se va formando y que puede resultar tóxico al proceso, gracias a la capacidad de intercambio catiónico de este material y su selectividad del ión amonio según Roque (1987)¹

y Milán et al. (1999)¹¹

MATERIALES Y MÉTODOS.

Para el desarrollo de las experiencias se trabajó con reactores de 2.5L de capacidad con sistemas en discontinuos (batch) alimentando los reactores con residual sintético (disolución de sacarosa) a la que se adicionó las dosis correspondientes de urea y zeolita. A dicho reactores además se les adicionó un inóculo apropiado que representaba el 10% del volumen del reactor, llevándose a cabo 6 series experimentales:

- En la primera serie de experimentos preliminares, donde se trabajó con una alimentación de 2g/L de DQO y se emplearon tres dosis de nitrógeno (NT): 1000, 1250 y 1500 mg/L, en forma de urea y tres dosis diferentes de zeolita; 500, 1000 y 1500 mg/L.
- En una segunda serie de experimentos se aumentó la concentración de DQO a 10g/L manteniendo la dosis de nitrógeno constante en 1000mg/L y variando la de zeolita a los tres niveles ya mencionados.
- En la tercera serie experimental se trabajó con DQO de 2 y 10 g/L manteniendo la dosis de nitrógeno constante en 1000mg/L y variando la zeolita a los tres niveles ya mencionados.
- Una cuarta serie de experimento se llevó a cabo con una dosis de DQO de 2 y 10 g/L, una de zeolita, 10mg/L y 4 de nitrógeno, 1750; 2000; 2250 y 2500 mg/L.
- Una quinta serie experimenta se llevó a cabo para tratar de dilucidar si el efecto de la zeolita sobre la anaerobiosis se debía al aumento del contacto microorganismo-sustrato o a la absorción de especies químicas, trabajándose con una concentración de DQO, 20g/L, y una misma concentración de zeolita y arena-sílice, 1g/L. La concentración de nitrógeno fue en este caso de 2.5g/L.
- La corrida experimental #6 se realizó con muy elevadas dosis de nitrógeno tratando de establecer la concentración de éste a partir del cual el proceso empieza a inhibirse. Se mantuvo la

concentración de DQO en 20 g/L y la de zeolita en 1g/L siendo las concentraciones de dosis de nitrógeno aplicadas de 3 y 3.25 g/L.

Todas las experiencias se llevaron a cabo a temperatura ambiente, entre 24 y 310 C.

La zeolita utilizada procedía del yacimiento Tasajera cuya composición mineralógica es 61% de material zeolítico.

La determinaciones analíticas se realizaron siguiendo las recomendaciones de Standard Methods (1995)¹².

La zeolita fue aplicada en los procesos anaerobios, en todos los casos, en el rango de tamaño de partículas menores que 1mm.

El volumen del biogás se midió mediante desplazamiento de agua acidulada por el volumen de gas generado en los diferentes procesos.

RESULTADOS

Serie experimental #1

Los resultados principales de esta serie se muestran en la tabla 1.

Resultados de la serie experimental #1

Dosis de zeolita (mg/L)	0	500	1000	1500
Volumen de gas producido (V_g) (mL)	1855	1980	2017	2108
% de incremento de V_g	-	6.31	7.99	12.00

El tiempo de digestión en esta serie fue de 30 días encontrándose que la presencia de zeolita mejoraba el proceso de forma general y que para dosis de nitrógeno de 1500 mg/L el proceso de inhibió aún en presencia de zeolita.

Serie experimental #2

De acuerdo con los resultados anteriores se decidió trabajar con la dosis de 1000 mg/L de nitrógeno aumentándose la de sacarosa para aumentar la relación C/N. El tiempo de digestión fue de 60 días, lo cual; se debió al aumento de materia orgánica en la alimentación.

El residual sometido a digestión contenía 20g/L de sólidos totales (ST); 18mg/L de sólidos volátiles (SV) y 23g/L de DQO.

En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos en esta serie experimental

Tabla 2

Resultados de la serie experimental #2.

Dosis de zeolita (mg/L)	0	500	1000	1500
V_g (mL)	13425	14592	14967	14858
% de incremento de V_g	-	7.99	10.30	9.64
% de remoción de ST	76.99	81.84	85.13	85.04
% de remoción de SV	86.99	89.67	91.34	91.77
% de remoción de DQO	85.38	87.82	87.82	87.82

Serie experimental #3

En la tabla 3 se muestran los resultados alcanzados en esta serie experimental.

Tabla3

Resultados de la serie experimental #3

Concentración de DQO (g/L)	2		10				
Dosis de nitrógeno (mg/L)	1250		1250		1500		1750
Dosis de zeolita (mg/L)	0	1000	0	1000	0	1000	1000
V_g (mL)	5267	5658	12175	12650	12192	12733	12700
% de incremento de V_g	-	6.91	-	3.75	-	4.24	-
% de remoción de ST	43.57	93.09	44.04	52.41	53.93	64.66	58.64
% de remoción de SV	45.84	68.23	60.45	61.19	62.20	69.44	66.96
% de remoción de DBO	54.64	63.72	62.35	67.06	65.62	70.53	69.53

El tiempo de digestión en este caso fue de 36 días corroborándose, una vez más, la influencia positiva de la zeolita sobre el proceso anaerobio, además, se observó que dosis de nitrógeno que en la primera serie experimental eran inhibitorias, en esta serie #3 al aumentar la cantidad de sacarosa y por consiguiente la relación C/N dejaron de serlas, pues en este caso, en ninguno de los reactores se detuvo la anaerobiosis.

Serie experimental #4

En la tabla 4 se muestran los resultados alcanzados en esta serie experimental.

Tabla 4.
Resultados de la serie experimental #4

Dosis de nitrógeno (mg/L)	1750		2000		2250		2500	
Dosis de zeolita (mg/L)	0	1000	0	1000	0	1000	0	1000
V_g (mL)	8950	9508	8958	9158	6750	7158	6858	7075
% de incremento de V_g	-	6.23	-	2.23	-	6.04	-	3.16
% de remoción de ST	75.72	89.88	88.78	88.84	87.40	89.22	91.65	92.22
% de remoción de SV	77.75	86.13	90.71	92.92	89.94	91.34	93.89	94.17
% de remoción de DQO	93.18	97.72	90.62	96.09	84.85	95.45	96.03	97.62

El tiempo de digestión en esta serie fue de 32 días ratificándose que la presencia de zeolita incrementa la eficiencia del proceso anaerobio. La concentración de nitrógeno amoniacal (NH_4^+) al inicio del proceso era de 100 mg/L y al final estuvo en todos los digestores entre 1200 y 2100 mg/L lo que evidencia la elevada conversión del nitrógeno orgánico al amoniacal durante el proceso anaerobio, estando estos valores cerca del reportado como inhibitorio para estos procesos (alrededor de 1500 mg/L).

Serie experimental #5.

En la tabla 5 se muestran los resultados alcanzados en esta serie experimental.

Tabla 5
Resultados de la serie experimental #5

Parámetro	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Corrida 4	Corrida 5	Corrida 6
DQO inicial (g/L)	20	20	20	20	20	20
N_T inicial (g/L)	2.50	2.50	2.50	2.75	2.75	2.75
NH_4^+ inicial (mg/L)	100	100	100	100	100	100
Zeolita (g/L)	0	1	0	0	1	0
Arena-sílice (g/L)	0	0	1	0	0	1
Remoción de DQO (%)	76	82	87	73	78	78
pH inicial	7.4	7.4	7.4	7.5	7.5	7.5
pH final	8.2	8.1	8.1	8.2	8.2	8.2
NH_4^+ final (g/L)	2.24	2.21	2.24	2.46	2.46	2.43

En esta tabla se observa que:

- Los % de remoción de materia orgánica cuando se utilizan zeolita o arena-sílice son mayores que cuando no se añaden sólidos al proceso.
- Aunque en la corrida 3 es donde se observan valores mayores de remoción de orgánicos la diferencia con la zeolita no justifica el uso de este material de forma preferente. Ese resultado obliga a pensar que la mejora del proceso mediante adición de zeolita se debe, preferentemente, al aumento de contacto microorganismo-sustrato, lo cual corrobora lo planteado por otros autores acerca de las ventajas de este material como portador de microorganismos en procesos biológicos (Alves et al., 1998¹³; Pereira et al., 1998¹⁴).
- Se notó cierta disminución en la eficiencia del proceso al aumentar el contenido de nitrógeno al inicio de éste.
- Se apreció un ligero aumento del pH final en los procesos con mayor nitrógeno inicial.
- En todos los casos hubo una conversión de más del 95% de nitrógeno a la forma amoniacal.

Serie experimental #6.

En la tabla 6 se presentan los principales resultados obtenidos en esta serie.

Tabla 6.

Parámetro	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Corrida 4
DQO inicial (g/L)	20	20	20	20
N _T inicial (g/L)	3.00	3.00	3.25	3.25
NH ⁴⁺ inicial (mg/L)	105	105	105	105
Zeolita (g/L)	0	1	0	1
Remoción de DQO (%)	76	89	70	83
pH inicial	7.8	7.8	7.7	7.7
pH final	8.3	8.3	8.4	8.4
NH ⁴⁺ (g/L)	2.5	2.5	2.9	2.8

De esta tabla se observa que:

- Existe una apreciable diferencia en cuanto a remoción de materia orgánica se refiere entre los reactores que operaban con zeolita o sin ella (12% aproximadamente más para los reactores con zeolita). Esto no sólo corrobora la influencia positiva que ejerce este material sobre el proceso, sino que además señala que a mayor concentración de nitrógeno, o sea, condición más adversa para la anaerobiosis, la ventaja de adición de sólidos es mayor.

· Se notó un franco decremento de la eficiencia del proceso a partir de la concentración de 3 g/L de nitrógeno, observándose una elevadísima concentración de nitrógeno amoniacal al final de todos los reactores y en especial para los que comenzaron con las mayores concentraciones de nitrógeno total. De igual forma los pH finales fueron altos

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

· Se comprobó, fehacientemente, que la presencia de determinada cantidad de zeolita natural, en polvo, incrementa la biodegradación de la materia orgánica durante la anaerobiosis con el consecuente aumento de la producción de biogás. Esto, como mínimo, puede utilizarse para acelerar el proceso de arrancada de digestores continuos.

· El % de metano en el biogás en todos los casos fue siempre superior a 70.

· Se demostró que aunque la concentración de nitrógeno, en valor absoluto, influye en el proceso de inhibición sobre la anaerobiosis, este depende también de la relación C/N.

· En todos los casos el pH final estaba alrededor de 7.5-7.6, sin dudas influido por el amonio presente al final de la anaerobiosis, lo cual se corrobora totalmente en la serie experimental #4 donde se trabaja con las concentraciones mayores de nitrógeno y el pH alcanza valores de 8.

· De acuerdo a los resultados obtenidos en el presente trabajo se evidencia que la influencia positiva que ejerce la adición de zeolitas al proceso anaerobio se debe fundamentalmente al del contacto microorganismo-sustrato y no a la absorción de ciertas especies químicas por la zeolita durante al anaerobiosis.

· Para las condiciones operacionales con que se llevaron estos experimentos pudo determinarse que la dosis de nitrógeno comienza a hacerse inhibitoria a partir de los 3 g/L; sin embargo sería recomendable llevar a cabo experimentos con

relaciones C/N más elevadas y balanceadas para corroborar este hecho.

· En todos los casos el comportamiento de la producción de biogás respondió a una ecuación de tipo exponencial según: $V_g = A \cdot c^{Bt}$ donde V_g es el volumen de biogás producido en un tiempo t , A y B son constantes.

BIBLIOGRAFÍA

1. Roque, M. *absorción física de gases*. MES, Ciudad de la Habana, Cuba, 1987.

2. Montalvo, S., and Araujo, J., 1992, "Tendencias actuales en los estudios sobre tratamientos anaerobios". *Proceedings II Taller Regional sobre Tratamientos Anaerobios de Aguas Residuales en América Latina, Ciudad de la Habana, Cuba, pp. 123-134.*

3. Montalvo, S., and Almeida, M. P., 1990, "Proceso anaerobio continuo con residuales de destilería aplicando carbón activado". *Proceedings. XXIII Congreso Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, San Juan, Puerto Rico, pp. 146-151.*

4. Montalvo, S., and Almeida, M. P., 1992, "Anaerobic soluble wastes with addition of activated carbon". *Biotechnology Letters, 14, pp. 1093-1098.*

5. Angelidaki, L et.al., 1990, "Effects of lipids on thermophilic anaerobic digestion and reduction

- of lipid inhibition upon addition of bentonite*". *Applied Microbiology and Biotechnology*, 33, pp. 469-472.
6. Montalvo, S., Sánchez, E., López, M., Travieso, L., Benítez, F., and Milán, Z., (1993). "Tecnología para el tratamiento de los residuales líquidos porcinos". *Proceedings I Congreso AIDIS de Norteamérica y el Caribe, Ciudad de México*, pp. III-135-III141.
7. Valdés, W., Bermúdez, R., and Romero, A., 1994, "Influencia de la zeolita natural de Palmarito en el proceso de digestión anaerobia de residual porcino". *Interciencia*, 1,#15.
8. Borja, R., Sánchez, E., Weiland, P., and Travieso, L., 1993, "Effects of ionic exchanger addition on the anaerobic digestion of cow manure". *Environmental Technology*, 41, pp. 891-896.
9. Sánchez, E., Montalvo, S., López, M., Roviroso, N., and Milán, Z., 1994, "Recent advances in biogas technology in Cuba". *Proceedings of the FAO/SREN Workshop, Migal, Israel*, pp. 100-118b.
10. Koe, L. C. C., and Ang, F. G., 1992, "Bioaugmentation of anaerobic digestion with a biocatalytic addition: The bacterial nature of the biocatalytic addition". *Water Research*, 26, pp. 389-392.
11. Milán, Z., Sánchez, E., Borja, R., Ilangovan, K., Pellón, A., Roviroso, N., Weiland, P., and Escobedo, R., 1999, "Deep bed filtration of anaerobic cattle manure effluents with natural zeolite". *J. Envir. Sci. Health*, B34. pp. 305-334.
12. *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water*, 1995, 19th edition, American Public Health Association.
13. Alves, M. M., Pereira, A., Novais, J. M. & Mota, M. A New device to select microcarriers for biomass immobilization: Application to an anaerobic consortium. *Presentado en I Ibero-American Meeting on Biotechnology. Braga, Portugal, Julio, 1998.*
14. Pereira, A, Alves, M. M., Azevedo, J., Oliveira, R., Novais, J. M. & Mota, M. *Physico - Chemical properties of porous microcarriers in relation with the adhesion of an anaerobic consortium. Presentado en I Ibero-American Meeting on Biotechnology. Braga, Portugal, Julio, 1998.*

DATOS DEL AUTOR

Francisco Díaz Marrero*,
Silvio J. Montalvo Martínez**.

*Facultad de Ingeniería Química, Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría (ISPJAE), Ave 127 s/n, Marianao, Ciudad de La Habana, Cuba.

** Centro de Estudio de Tecnologías Energéticas renovables (CETER), ISPJAE, Ave 127 s/n, Marianao, Cuidad de La Habana, Cuba. FAX: (53-7) 272964. :

E-mail: silvio@mecanica.ispjae.edu.cu