



# PURIFICACIÓN DE BIOGÁS EMPLEANDO MEMBRANAS VÍTREAS Y DE ZEOLITA NATURAL CUBANA

LIANYS ORTEGA VIERA

Lianys Ortega Viera

**Purificación de biogás empleando membranas vítreas  
y de zeolita natural cubana**

Lianys Ortega Viera

# **Purificación de biogás empleando membranas vítreas y de zeolita natural cubana**

Tutoras

Dra. Susana Rodríguez Muñoz

Dra. Elina Fernández Santana





Esta tesis doctoral fue presentada por la autora para obtener el grado de Doctor en Ciencias Técnicas. Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría”. Facultad de Ingeniería Química. Departamento de Ingeniería Química. Tutoras: Dra. Susana Rodríguez Muñoz y Dra. Elina Fernández Santana.

Con fecha de 9 de abril de 2018 el Jurado del XI Premio de Estudios Iberoamericanos La Rábida, convocado por el Grupo de Universidades Iberoamericanas “La Rábida”, otorgó el premio a la mejor tesis doctoral en el Área Científico-Técnica.

**EDITA:**  
**UNIVERSIDAD INTERNACIONAL DE ANDALUCÍA**

Servicio de Publicaciones UNIA (Sevilla, 2018)  
Monasterio de Santa María de las Cuevas  
Américo Vespucio, 2. Isla de la Cartuja, Sevilla  
publicaciones@unia.es  
<https://www.unia.es/publicaciones>

© La autora.  
© De esta edición, la Universidad Internacional de Andalucía.

ISBN: 978-84-7993-339-5  
DEPÓSITO LEGAL: SE 1773-2018

*A mis niños: Marcos y el que espero llegue pronto,  
ustedes son lo más importante en mi vida*

*A mi esposo: gracias por tanto amor y acompañarme siempre*

*A mis padres: porque sin su enorme ayuda hubiera sido imposible,  
siempre están cuando los necesito*

*A Elina: porque como una madre siempre tiene un consejo para mí  
y me ha apoyado en todos los momentos: buenos y malos*

*A mis diplomantes: mil veces gracias,  
sin ustedes no hubiese hecho realidad este sueño*

## AGRADECIMIENTOS

Se acercan los momentos finales de esta etapa tan importante en la vida de todos aquellos que aspiran y desean defender el doctorado, como yo. Sin embargo, no hubiese llegado a este día, si no fuera por la ayuda y los buenos deseos de muchas personas, a las cuales quiero agradecer.

- En primer lugar a mi niño, por ser tan paciente cuando mami no podía jugar con él porque estaba trabajando en el doctorado y no importaba cuan cansada me veía, siempre había un gran beso y cariños para mami.
- Al amor de mi vida, mi Mauri, por su amor infinito, sus cuidados cuando me veía trabajando muchas horas, siempre velando por mi salud. Gracias por tenerme tanta paciencia.
- A mis padres, por estar a mi lado en todo momento y ayudarme con las tareas que me corresponden a mí.
- A mi tutora, amiga y segunda madre: Elina, por tantas horas de desvelos dedicadas a mí, porque siempre tiene un consejo, porque sin su ayuda y dedicación, no hubiera sido posible.
- A mis diplomantes: Eric, José Ismael, Elayne, Adrian, Angel, Anayancy, Kizzy, Yania, Yulieth, Víctor, Sailid, Adriana, Iris, Eysel, Lisbet, Félix y Orisel, si no fuera por ustedes no tendría los resultados que hoy se presentan. Gracias por todo lo que hicieron, por esperar pacientemente por mí, cada año tuvimos la oportunidad de formar un buen equipo de trabajo, tal es así que obtuvieron el reconocimiento de Grupo Científico Estudiantil destacado en la Cujae en el 2015.

- A Yordanis por facilitarme todo lo que estuviera al alcance de sus manos para que el trabajo no se detuviera.
- A mis maestrantes Mercy, Stella y Heidy, por sus aportes e ideas que contribuyeron a la investigación.
- A mi profe querido, Gandón, gracias por toda su sabiduría, sus consejos, su apoyo incondicional.
- A mi suegra y tíos suegros, porque también han sufrido los embates del doctorado que no se acaba.
- A los profesores Lourdes, Dustet, Luis, Eduardo, Maritza, Cordoví, Ame-neiros, Domínguez, Edilia siempre respondiendo a mis dudas y sugiriendo ideas.
- A Susana: porque me enseñó a ser más fuerte.
- A Junior, por aguantarnos en la oficina con todo nuestro alboroto y siempre respondiendo a cualquier pregunta.
- A Yanet porque desde el principio nos ayudó aclarando nuestras dudas.
- A Dunia porque siempre responde cuando yo la necesito, sacándome de un apuro.
- A todos mis compañeros del departamento por su preocupación.
- A todos mis compañeros del consejo de dirección, pendientes de mí, en particular a Betty y Osney, por comprenderme en momentos difíciles.
- A los compañeros del CIPIMM, en particular Aramís, por brindarnos sus equipos y sus consejos.
- A los compañeros del Laboratorio de Criminalística, que apoyando a sus trabajadores que han sido mis diplomantes, han permitido que avance y muestre resultados novedosos.
- A todos los profesores y compañeros de trabajo que se preocupan por mí y se alegran de que esté concluyendo mi trabajo de doctorado.

*A todos muchas gracias.*

## SÍNTESIS

En la actualidad se ha incrementado la sustitución de los combustibles fósiles convencionales por energías renovables como el biogás, el cual está compuesto fundamentalmente por metano ( $\text{CH}_4(\text{g})$ ) (55 - 70)%, dióxido de carbono ( $\text{CO}_2(\text{g})$ ) (30 - 45)% y sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ ) (0 - 3)%. Este último componente es imprescindible reducir o eliminar, ya que provoca diversos impactos negativos. Es por ello que se definió como objetivo general proponer un método efectivo para la purificación de biogás que emplee membranas vítreas y de zeolita natural cubana. En el presente trabajo resultó novedoso el empleo de membranas para la purificación de biogás, obtenidas a partir de materiales vítreos de desechos y zeolita natural cubana, estas últimas sintetizadas por primera vez; lográndose el procedimiento para la síntesis de las membranas de zeolita natural cubana, la caracterización estructural y funcional de las membranas de zeolita natural cubana, así como funcional de las membranas vítreas, la identificación y fundamentación de los factores que influyen en la purificación de biogás empleando membranas vítreas y de zeolita natural cubana y la explicación del mecanismo fenomenológico y las variables que influyen en el proceso de purificación de biogás.

## ABSTRACT

At present, the substitution of the conventional fossil fuels by renewable energies like biogas has increased. Biogas compounds are mainly methane ( $\text{CH}_4(\text{g})$ , 55-70%); carbon dioxide ( $\text{CO}_2(\text{g})$ , 30-45 %) and hydrogen sulfide ( $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ , 0-3%). It is essential to reduce or to eliminate this last component, since it provokes various negative impacts. Because of this, the defined general objective is to propose an effective method for biogas purification using glassy and Cuban natural-zeolite membranes. In the present work, the application of membranes for biogas purification was considered innovative. These membranes were obtained from glassy materials of waste matter and Cuban natural zeolite. These zeolite membranes were synthesized for the first time. The procedure for the synthesis of the membranes from Cuban natural zeolite, the structural and functional characterization of these, as well as the performance of the vitreous membranes and the identification and foundation of the factors influencing the biogas purification are the most important contributions achieved. The phenomenological mechanism using glassy and Cuban natural zeolite membranes and the variables that influence the process of biogas purification were also determined.

# ÍNDICE

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	12
<b>1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b> .....	19
1.1. Biogás.....	19
1.1.1. Propiedades y aplicaciones .....	20
1.1.2. Efectos negativos del $H_2S(g)$ .....	21
1.1.3. Métodos para la desulfuración del biogás.....	23
1.1.4. Experiencias de Cuba en la desulfuración del biogás .....	28
1.2. Membranas.....	30
1.2.1. Clasificación .....	32
1.2.2. Caracterización.....	33
1.2.3. Aplicaciones.....	35
1.3. Conclusiones parciales.....	36
<b>2. MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	38
2.1. Procedimiento para la síntesis de las membranas.....	38
2.1.1. Materias primas .....	38
2.1.2. Operaciones y equipos empleados.....	41
2.2. Caracterización de las membranas.....	44
2.2.1. Ensayos para determinar el diámetro de los poros .....	45
2.2.2. Ensayos para determinar porosidad y tortuosidad .....	46
2.2.3. Procedimiento para la determinación de la permeabilidad .....	48
2.2.4. Procedimiento para calcular la difusividad efectiva del $H_2S(g)$ en las membranas .....	49
2.3. Sistema experimental empleado en la purificación de biogás a escala de laboratorio .....	50
2.3.1. Caracterización del biogás y cálculos fundamentales relacionados con el proceso de purificación de biogás .....	51
2.3.2. Condiciones de operación.....	55
2.4. Modelos fenomenológicos considerados en el proceso de purificación de biogás .....	55
2.5. Procedimiento para el cálculo de la densidad de flujo molar de $H_2S(g)$ a partir de los resultados experimentales.....	59
2.6. Propuesta para el tratamiento de las membranas al concluir el tiempo de operación.....	61
2.7. Consideraciones para la selección del equipamiento y la valoración económica del proceso de purificación de biogás .....	63
2.8. Conclusiones parciales.....	64

<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	66
3.1. Síntesis de las membranas .....	66
3.1.1. Diseño de experimento para el tratamiento térmico de las membranas de zeolita natural cubana .....	67
3.2. Características estructurales y funcionales de las membranas .....	71
3.2.1. Radio de los poros a partir de la MEB .....	71
3.2.2. Porosidad y tortuosidad de las membranas .....	76
3.2.3. Permeabilidad .....	79
3.2.4. Difusividad efectiva del $H_2S(g)$ en las membranas .....	81
3.3. Eficiencia de las membranas en la purificación de biogás .....	83
3.3.1. Remoción de $H_2S(g)$ .....	83
3.3.2. Resultados de los diseños de experimentos .....	90
3.3.3. Remoción de $CH_4(g)$ y $CO_2(g)$ durante la purificación de biogás .....	91
3.4. Densidad de flujo molar de $H_2S(g)$ .....	92
3.4.1. Resultados del modelo fenomenológico .....	92
3.4.2. Resultados experimentales .....	94
3.4.3. Comparación de la densidad de flujo molar de $H_2S(g)$ según el modelo fenomenológico y los resultados experimentales .....	96
3.5. Tratamiento de las membranas al concluir el tiempo de operación .....	97
3.5.1. Tiempo de operación de las membranas .....	97
3.5.2. Composición química, características de las membranas al concluir el tiempo de operación .....	99
3.5.3. Tratamiento de limpieza con aire .....	102
3.6. Propuesta del sistema de purificación de $1,4\text{ m}^3$ de biogás diario .....	104
3.7. Valoración económica .....	105
3.7.1. Costo de producción de las membranas vítreas y de zeolita natural cubana .....	105
3.7.2. Costo de los materiales necesarios para el proceso de purificación de biogás .....	108
3.8. Conclusiones parciales .....	111
<b>4. CONCLUSIONES</b> .....	113
<b>5. RECOMENDACIONES</b> .....	115
<b>6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	116
<b>7. PRODUCCIÓN CIENTÍFICA DE LA AUTORA RELACIONADA   CON EL TEMA</b> .....	132
<b>8. ANEXOS</b> .....	137
Anexos A. Tablas .....	138
Anexos B. Análisis estadísticos .....	148
Anexos C. Figuras .....	152

## INTRODUCCIÓN

El desarrollo sostenible, en esencia, plantea a los hombres y gobiernos la problemática de aprender a desarrollarse, reduciendo los impactos negativos al medio ambiente, propiciar la investigación y búsqueda de nuevas fuentes de producción, sin afectar el desarrollo futuro de las generaciones por venir.

A partir de la evolución de las tendencias energéticas globales, en los últimos años se ha acentuado el cuestionamiento -en los planos económico, social y ambiental-, de los patrones predominantes de producción y consumo de energía. Es importante destacar que la huella energética, es decir, el impacto del sector energético sobre el medio, representa alrededor del 50% de la huella ecológica global, ya que el 89% de la producción energética mundial se realiza a partir de la quema de combustibles fósiles y maderas (Pichs, 2011).

Existen diferentes tendencias en el panorama energético mundial para afrontar el futuro, siendo una de ellas estimular la sustitución de los combustibles fósiles convencionales por las energías renovables. En Cuba desde el año 2007 se crea el Grupo Nacional de Biogás y en el 2012, se celebra en Pinar del Río, el

III Encuentro Nacional de Usuarios del Biogás, en el cual se conoce que funcionan en el país más de 500 biodigestores (Díaz, 2013). Ello ha permitido dar respuesta al lineamiento número 247 aprobado por el VI Congreso del Partido, que resalta la necesidad de potenciar el aprovechamiento de las distintas fuentes renovables de energía.

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 ( $\text{CH}_4(\text{g})$ ) (55 - 70)%, dióxido de carbono ( $\text{CO}_2(\text{g})$ ) (30 - 45)% y sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ ) (0 - 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 (Kapdi y col., 2005); (Budiyo y col., 2009); (Makaruk y col., 2010); (Varnero y col., 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 fracción volumétrica.

De todos los gases que componen el biogás, el  $\text{CH}_4(\text{g})$  resulta ser el de mayor interés desde el punto de vista económico, debido a su utilidad como combustible por su alto valor calórico (Fernández, 2004); (Kapdi y col., 2005); (Rodríguez, 2009); (Varnero y col., 2012); (Morero y Campanella, 2013); (Ortega y col., 2015). Sin embargo, el  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  es un gas extremadamente tóxico e irritante, produce inconsciencia en los seres humanos, conjuntivitis, cefalea, deficiencia respiratoria, alteraciones en electrocardiograma, en el sistema nervioso central, entre otros (Viquez, 2010). Es el compuesto que le proporciona el olor característico a huevo podrido al biogás, no tiene color, es inflamable y extremadamente peligroso (OSHA, 2005). Si el biogás es utilizado para equipos tales como: generadores eléctricos, microturbinas y otros, el  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  puede causar daños internos debido a la corrosión (Basu y col., 2010); (Varnero y col., 2012). La emisión de compuestos de azufre, como el  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  es responsable de daños significativos a la vegetación cercana a la fuente de vertimiento y además, contribuye a la llamada lluvia ácida (Horikawa y col., 2004); (Truong y Abatzoglou, 2005); (Zhao y col., 2010); (Salazar, 2012).

En la literatura consultada (NOM-137-SEMARNAT-2003, 2003), se reporta que 0,1% es el límite máximo permisible (LMP) para el  $H_2S(g)$  en el biogás como combustible. Debido a los efectos nocivos del  $H_2S(g)$  desde el punto de vista social, medioambiental, tecnológico y económico es importante eliminar o disminuir su concentración en el biogás, mediante un proceso de desulfuración.

En la actualidad existen diversos métodos para la eliminación del  $H_2S(g)$  presente en el biogás, los cuales se agrupan de la siguiente manera: métodos físico - químicos, métodos biotecnológicos y separación por membranas (Fernández, 1999); (Lin y Chung, 2001); (Fernández, 2004); (Rodríguez, 2009); (Basu y col., 2010); (Varnero y col., 2012). La selección de uno u otro método depende de los resultados del análisis técnico-económico que se realice.

Los métodos físico-químicos se clasifican en métodos de adsorción y absorción utilizando compuestos químicos inorgánicos y orgánicos. De manera general, sus desventajas fundamentales implican altos costos de inversión, los primeros por la adquisición de adsorbentes y los segundos por la importación de reactivos, además de tener en contra de su uso, la humedad del clima en Cuba, sobre todo en aquellos que utilizan hierro y las altas presiones requeridas por los de despojamiento con agua; por tanto, estos métodos no están al alcance de países en vías de desarrollo (Fernández, 1999).

Por otro lado, los métodos biotecnológicos 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. Estos sistemas son muy eficientes, pero el mantenimiento de un cultivo puro o mixto definido, resulta complejo. Además, para que el proceso de purificación a escala industrial sea más competitivo, es necesario buscar otras opciones; por ejemplo, nuevos microorganismos que disminuyan los tiempos de residencia (Rodríguez, 2009).

Se conoce que en Cuba se emplean dos métodos para la purificación de biogás: el de absorción con limallas de óxido de hierro (III) ( $Fe_2O_3(s)$ ) (Cepero y col., 2012); (Díaz-Piñón, 2013) y otro que es el resultado de la combinación de un método físico con uno biológico (Lorenzo y col., 2014). Sin embargo, en ambos casos el biogás no cumple con el LMP que establece la norma internacional de referencia (NOM-137-SEMARNAT-2003, 2003), ni se brindan datos

que permitan determinar la factibilidad técnica - económica de ambas propuestas para que se puedan extender a todo el país, considerando que Cuba tiene un potencial de biogás de 400 000 000 m<sup>3</sup>/año, según reporta el Centro de Promoción y Desarrollo del Biogás (Sosa y col., 2014).

Teniendo en cuenta la necesidad del empleo de fuentes renovables de energía y las limitaciones de los métodos existentes para la purificación de biogás, la aplicación de tratamientos como las tecnologías de membranas emergen como alternativas a los actuales tratamientos de purificación. El empleo de membranas en la remoción de H<sub>2</sub>S(g) es un método que muestra resultados satisfactorios, pero el hecho de emplear materiales sintéticos para su conformación eleva su costo de adquisición, razón fundamental por la que este método no se aplica en países en vías de desarrollo como Cuba.

Si se tiene en cuenta la utilidad y el elevado poder calórico que presenta el biogás (21 MJ/m<sup>3</sup>) (Sosa y col., 2014), los bajos costos de producción y la escasa contaminación ambiental que provoca su empleo comparándolo con otros combustibles; resulta estratégico y muy conveniente estudiar métodos de purificación de factura nacional, que resulten en nuevas tecnologías para el tratamiento del potencial del biogás que existe actualmente en Cuba.

Por las razones anteriormente expuestas el presente trabajo aborda como **problema científico**: Los métodos para la purificación de biogás utilizados en Cuba no garantizan que la composición del sulfuro de hidrógeno se reduzca a valores inferiores al límite máximo permisible y tampoco se ha determinado su factibilidad económica para su uso extensivo en el país.

**Objeto de estudio:** Procesos de separación por membranas

**Campo de acción:** Purificación de biogás empleando membranas construidas a partir de materiales vítreos de desechos y zeolita natural cubana

**Objetivo general:** Proponer un método efectivo para la purificación de biogás que emplee membranas vítreas y de zeolita natural cubana.

**Objetivos específicos:**

1. Establecer el procedimiento para la síntesis de las membranas de zeolita natural cubana.
2. Realizar la caracterización estructural y funcional de las membranas de zeolita natural cubana.

3. Determinar la eficiencia de las membranas vítreas y de zeolita natural cubana en la purificación de biogás.
4. Obtener el modelo fenomenológico que describe los procesos que tienen lugar en las membranas durante la purificación de biogás.
5. Proponer un método para la limpieza de las membranas, una vez culminado el tiempo de operación.
6. Realizar la valoración económica de la purificación de  $1,4 \text{ m}^3$  de biogás diario.

**Hipótesis de la investigación:** Si se emplean membranas conformadas a partir de materiales vítreos de desechos y zeolita natural cubana para la purificación de biogás; entonces se puede disminuir la concentración de sulfuro de hidrógeno hasta alcanzar 0,1%, según los valores establecidos en las normas internacionales vigentes, con materiales menos costosos.

### **Metodología de la investigación**

El tipo de investigación predominante en el trabajo es la cualitativa descriptiva, por el hecho de abordar características específicas del proceso de separación por membranas en la purificación de biogás, el cual se desarrolla partiendo de la síntesis de membranas reutilizando materiales vítreos de desechos y zeolita natural cubana. En el capítulo dos se detallan los materiales y métodos empleados en la síntesis y caracterización estructural y funcional de las membranas, así como el procedimiento desarrollado para llevar a cabo la purificación de biogás y las ecuaciones y fundamentos que permiten identificar el mecanismo por el cual disminuye la concentración de  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  presente en el biogás, que se explica en el capítulo tres. Además, durante el desarrollo de la investigación se destacan matices de carácter exploratorio al profundizarse en aspectos y características inherentes del proceso de separación por membranas. El presente trabajo también está permeado de elementos que justifican una investigación correlacional, la cual se manifiesta en la comparación de las diferentes membranas obtenidas.

### **Métodos de investigación**

- **Métodos teóricos:** se utilizan para desarrollar la interpretación conceptual de los datos empíricos encontrados, explicar los hechos y profundizar

en las relaciones esenciales y cualidades fundamentales de los procesos, hechos y fenómenos. Dentro de estos métodos se emplean los históricos y los lógicos; los primeros para profundizar en el conocimiento del proceso de desulfuración gaseosa, teniendo en cuenta en cada caso, sus antecedentes, evolución y desarrollo. Los segundos son empleados para expresar en forma teórica la esencia del proceso de desulfuración gaseosa que se propone. Se emplea como una forma de alcanzar los objetivos específicos y tareas que se incluyen en estos con razonamiento sistemático.

- **Método empírico:** se utiliza para revelar y explicar las características del objeto de estudio, en la acumulación de información empírica y la comprobación experimental de la hipótesis de investigación, dentro de este se aplica el método de la observación científica, para la fundamentación y definición del problema, para establecer los métodos y procedimientos de trabajo, así como la reunión de requisitos que demuestren la validez y confiabilidad de la investigación realizada.
- **Método experimental:** se emplea para establecer las condiciones necesarias en el esclarecimiento de las propiedades y relaciones del objeto, para estudiar las características del fluido y la influencia de parámetros de interés en el funcionamiento de la tecnología propuesta.
- **Método estadístico:** se utiliza para la realización y análisis de los diseños de experimentos y para determinar la influencia de los parámetros fundamentales de operación en la tecnología propuesta.

### **Novedad científica**

Nuevas membranas empleadas en la purificación de biogás, obtenidas a partir de materiales vítreos de desechos y zeolita natural cubana.

### **Aportes de la investigación**

1. Procedimiento para la síntesis de las membranas de zeolita natural cubana.
2. Caracterización estructural y funcional de las membranas de zeolita natural cubana, así como funcional de las membranas vítreas.
3. Identificación y fundamentación de los factores que influyen en la purificación de biogás empleando membranas vítreas y de zeolita natural cubana.

4. Explicación del mecanismo fenomenológico y las variables que influyen en el proceso de purificación de biogás, empleando membranas vítreas y de zeolita natural cubana.

### **Estructura de la tesis**

La tesis se estructura en Introducción, tres Capítulos, Conclusiones, Recomendaciones, Referencias bibliográficas y Anexos que ilustran y complementan lo planteado durante todo el trabajo. En el Capítulo 1 Generalidades, se plantean las principales ventajas y desventajas de los métodos existentes a nivel nacional e internacional, para la desulfuración del biogás. Una de las soluciones que se propone internacionalmente es el empleo de membranas, por lo que se analizan las principales clasificaciones, características estructurales y funcionales que se muestran en la literatura consultada, en aras de hallar una solución al problema científico planteado. En el Capítulo 2 nombrado Materiales y métodos, se exponen todos los materiales, métodos y procedimientos empleados durante el desarrollo del trabajo experimental, que permitan dar cumplimiento a los objetivos trazados. El Capítulo 3 denominado Resultados y discusión presenta los resultados correspondientes a la síntesis y caracterización estructural y funcional de las membranas vítreas y de zeolita natural cubana. Además, se muestran los factores que influyen según el análisis estadístico, en el proceso de purificación de biogás, así como la identificación del mecanismo por el cual ocurre la remoción del  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  presente en el biogás, permitiendo comparar los resultados del modelo fenomenológico con los experimentales. Asimismo, se realiza la propuesta para la limpieza de las membranas y la purificación de  $1,4 \text{ m}^3$  de biogás diario.

# 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

El presente capítulo comienza exponiendo las características fundamentales del biogás y sus efectos negativos, así como los métodos de tratamiento que con mayor frecuencia se reportan en la literatura para la eliminación del  $H_2S(g)$ . Además, se describen las principales características de las membranas, las diferentes clasificaciones y los aspectos fundamentales que permiten realizar la caracterización estructural y funcional de las mismas. Posteriormente, se exponen las aplicaciones más importantes en las que se emplean las membranas en la actualidad. Estos aspectos constituyen los antecedentes de este trabajo y se presentan en el capítulo con el propósito de realizar un análisis crítico del alcance de los métodos existentes para desulfurar el biogás, presentando las limitaciones de estos y demostrando la necesidad de proponer el tratamiento con membranas, que impliquen menor costo de inversión, a partir de materiales vítreos de desechos y zeolita natural cubana.

## 1.1. Biogás

El biogás es un gas combustible que se puede obtener a partir de cualquier material orgánico. Comúnmente se emplean el estiércol y orina de cualquier animal, residuos de origen vegetal (maleza, rastrojos de cosecha, pajas), los componentes

orgánicos de los desechos sólidos municipales, residuos agroindustriales como salvado de arroz, malezas, residuos de semillas, cachaza, desechos de destilerías, desechos orgánicos de las industrias de producción de alimentos, el lodo de las plantas de tratamiento de residuales, entre otros. También se emplea para la producción de este gas residuos forestales (ramas, pastos, hojas y cortezas), residuos de cultivos acuáticos como algas marinas y malezas acuáticas y residuos domésticos como restos de comida, yerba, frutas, verduras, bagazo de maíz, frutas no aprovechadas (mango, guayaba, naranja, limón), entre otros (Collazo, 2010).

### 1.1.1. Propiedades y aplicaciones

El biogás está compuesto fundamentalmente por  $\text{CH}_4(\text{g})$  (55 - 70)%,  $\text{CO}_2(\text{g})$  (30 - 45)% y  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  (0 - 3)%, entre otros (Makaruk y col., 2010); (Varnero y col., 2012). El  $\text{CH}_4(\text{g})$  es el componente que le confiere las características combustibles al biogás y su valor calórico inferior estará determinado por su concentración en el mismo. En la tabla 1.1 se muestran propiedades físicas del biogás (Esteves y col., 2008).

Tabla 1.1. Propiedades físicas del biogás

Propiedades físicas	Valor
Masa molar promedio (kg/kmol)	23,5 - 29,2
Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	1,02 - 1,06
Viscosidad dinámica promedio (Pa.s)	1,22.10-5 - 1,54.10-5
Valor calórico inferior (MJ/m <sup>3</sup> )	18,8 - 23,4
Ignición % en aire	6 - 12
Temperatura de ignición (0C)	650 - 750
Presión crítica (MPa)	7,5 - 8,9
Inflamabilidad (% en aire)	6 - 12

La producción de biogás por descomposición anaerobia es un modo apropiado para tratar residuos biodegradables, ya que produce un combustible de

valor, además de generar un efluente que puede aplicarse como acondicionador de suelo o abono genérico (Guardado, 2011).

Como energía renovable, el biogás, puede utilizarse en la generación de calor mediante combustión, generación de electricidad, integración en la red de gas natural, combustible para vehículos y pilas. Además, puede emplearse como materia prima en la industria química y puede ser utilizado como cualquier otro combustible, tanto para la cocción de alimentos, en sustitución de la leña, el queroseno, el gas licuado, como para el alumbrado, mediante lámparas adaptadas (Guardado, 2011).

A pesar del gran número de beneficios que presenta la producción de biogás, el sistema de almacenamiento del mismo se dificulta y la presencia de otros gases como el  $H_2S(g)$  hace que la mezcla gaseosa sea tóxica y corrosiva, provocando tanto daños al medio ambiente, a las personas y a los materiales de construcción, lo que hace necesario la eliminación de este componente (Ter Maat y col., 2005); (Beil y Hoffstede, 2010); (Cuesta y col., 2010); (Weiland, 2010); (Varnero y col., 2012).

### *1.1.2. Efectos negativos del $H_2S(g)$*

El  $H_2S(g)$  es uno de los contaminantes más perjudiciales que se obtienen en el biogás. Es un gas incoloro, inflamable, con olor a huevo podrido, de sabor dulce y perceptible a partir de concentraciones de 0,001%. Sin embargo, en concentraciones mayores de 2,44% afecta la capacidad de percepción del nervio olfativo y con ello, impide su detección a través de este sentido, haciéndolo más peligroso (Colectivo de autores, 2007).

Se encuentra en los gases provenientes de volcanes, manantiales sulfurosos y agua estancada. Este gas es más denso que el aire y arde en él con llama azul pálida. Es soluble en agua, sin embargo, estas disoluciones no son estables pues absorben dióxigeno ( $O_2(g)$ ), con lo que se forma azufre elemental y las disoluciones se enturbian (Colectivo de autores, 2012).

#### **• Efectos sobre el medio ambiente**

Cuando el  $H_2S(g)$  llega a la atmósfera, puede transformarse con cierta facilidad en dióxido de azufre ( $SO_2(g)$ ) mediante una reacción de oxidación, aumentando

la concentración de este gas en la atmósfera. Una vez disperso en el medio ambiente, el  $\text{SO}_2(\text{g})$  puede causar diversos efectos negativos. Mezclado con la lluvia, se llega a transformar en ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac})$ ) y provoca la denominada lluvia ácida. Además, el viento puede facilitar que esta sustancia corrosiva recorra miles de kilómetros antes de precipitarse en bosques, lagos, canales y ríos y cuando la lluvia ácida cae, se acumula ocasionando la muerte de los animales acuáticos, afectando el crecimiento de las plantas y originando la muerte de numerosas especies vegetales en los bosques y praderas. Esta pérdida, a su vez, promueve la erosión de los suelos y el aumento de las tierras infértiles. Además, se considera que el  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  constituye uno de los gases que provoca el efecto invernadero contribuyendo por tanto al calentamiento global (Ficha Internacional, 2012); (Guerrero, 2012).

#### • Efectos sobre la salud humana

El  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  es extremadamente tóxico y causa de una gran cantidad de muertes, no solo en áreas de trabajo, sino también en áreas de acumulación natural como cisternas o drenajes. Actúa directamente sobre el sistema nervioso central, provocando parálisis de centros respiratorios, debido a que se une a la metahemoglobina de una forma similar a los cianuros. Es a través del torrente sanguíneo que reacciona con algunas enzimas, lo que provoca inhibición de la respiración celular, parálisis pulmonar y la muerte (OSHA, 2005).

Los primeros síntomas de intoxicación, de manera general, son: náusea, vómito, diarrea, irritación de la piel, lagrimeo, falta de olfato, fotofobia y visión nublada. Los síntomas de una intoxicación aguda son: taquicardia (aumento de la velocidad cardíaca) o bradicardia (disminución de la velocidad cardíaca), hipotensión (presión sanguínea baja), cianosis, palpitaciones, arritmia cardíaca. Además, puede presentarse respiración corta y rápida, edema bronquial o pulmonar, depresión pulmonar y parálisis respiratoria. Los efectos neurológicos en estos casos son irritabilidad, vértigo, cansancio, confusión, delirio, amnesia, cefalea y sudoración. Se presentan también calambres musculares, salivación excesiva y convulsiones (Colectivo de autores, 2007); (Colectivo de autores, 2012).

**• Efectos sobre los materiales de construcción**

El  $H_2S(g)$  presente en el biogás es altamente corrosivo, lo que constituye una desventaja, pues dificulta el traslado del biogás por tuberías, su almacenamiento en tanques y otras estructuras metálicas, como aquellas que participan en la generación y distribución de electricidad (Viquez, 2010); (Varnero y col., 2012).

El  $H_2S(g)$  anhidro es poco corrosivo al carbón, aluminio, Inconel, Stellite y aceros inoxidable 304 y 316. Sin embargo, los aceros duros si están altamente tensionados, se vuelven frágiles por la acción de este producto, lo cual puede evitarse con cubiertas, por ejemplo de teflón. Por otra parte, a temperaturas elevadas puede producirse sulfuración de metales, lo cual, en algunos casos, puede ser una pequeña ayuda contra ataques posteriores (pavonado).

En presencia de humedad, el  $H_2S(g)$  es muy corrosivo, por ejemplo, el acero al carbono es corroído 2,55 mm (0,1 pulgada) por año. Es por ello que en el caso de las instalaciones de generación eléctrica, la presencia del  $H_2S(g)$  disminuye la vida útil de todos los equipos que intervienen en la producción, transferencia y suministro de energía eléctrica (Varnero y col., 2012). También corroe a los equipos y tuberías con cobre y al latón (Colectivo de autores, 2012).

Teniendo en cuenta los efectos nocivos del  $H_2S(g)$ , es importante disminuir la concentración del mismo en los gases que lo contengan, para lo cual se pueden emplear diferentes métodos.

***1.1.3. Métodos para la desulfuración del biogás***

Desde el comienzo del siglo XX, se han desarrollado y estudiado procesos y tecnologías relacionados con la purificación de biogás. En la actualidad existe una gran variedad de métodos, que brindan la posibilidad de obtener un gas con la calidad deseada. Naturalmente, los procesos de purificación afectan los costos de producción y consecuentemente, el precio final de la energía generada.

El  $H_2S(g)$  presente en el biogás puede ser eliminado mediante la utilización de diferentes métodos, los que pueden clasificarse en función del principio utilizado en métodos físico-químicos y métodos biológicos. Los primeros incluyen fundamentalmente los mecanismos de adsorción, absorción y el método de separación por membranas.

### • Métodos de purificación por adsorción

Los procesos de adsorción, también llamados de lecho seco, son llevados a cabo sobre un material sólido fijo, sobre el cual el  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  es adsorbido. Si la superficie utilizada es de óxido de hierro (III) y zinc, la adsorción es química e irreversible. Para casos de superficies de zeolitas o carbón activado, la adsorción es física, por lo tanto los lechos pueden ser regenerados.

El proceso de adsorción ocurre sobre la superficie del adsorbente donde las moléculas son retenidas por fuerzas electrostáticas débiles. La reacción se puede afectar por humedad, selectividad, temperatura, presión y presencia de partículas (Fernández, 1999).

Para el caso del carbón activado el  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  reacciona con el  $\text{O}_2(\text{g})$  en los poros. Esto ocurre a temperaturas bajas y se representa en la ecuación 1.1.



Estos métodos ampliamente utilizados tienen como ventajas principales: gran estabilidad térmica, servicio prolongado, empleo de un equipamiento simple, fácil operación del sistema de purificación y posibilidad de una elevada selectividad en la eliminación del  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ . Sin embargo, tienen como desventajas fundamentales que emplean grandes volúmenes de material granulado para procesar mayores flujos de gases y que el proceso de regeneración requiere de altas temperaturas, lo que los hace costosos.

### • Métodos de purificación por absorción

La absorción es una operación en la cual se ponen 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 estos en el líquido. Este método se basa en la transferencia de masa entre la sustancia gaseosa a depurar y un líquido denominado absorbente que posee propiedades selectivas de absorción (Horikawa y col., 2004).

En muchos casos, la misma se produce conjuntamente con una reacción química, que absorbe una sustancia seleccionada según las características químicas de ambos (Varnero y col., 2012). Estos métodos son ampliamente utilizados por su

alta eficacia y reactividad del  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  con la mayoría de los metales (Silva, 2006). Los sistemas más empleados son:

**a) Absorción con compuestos inorgánicos**

Los principales compuestos inorgánicos utilizados son: los derivados del hierro, las disoluciones basadas en sales de sodio y potasio, ácidos débiles y catalizadores especiales para procesos de limpieza de gases agrios. Muchas de estas soluciones son corrosivas, lo que requiere la compra de agentes inhibidores que deben ser introducidos previamente al proceso o durante el mismo. Estos agentes anticorrosivos presentan a su vez una tendencia creciente a formar espuma, lo que trae consigo la necesidad de añadir antiespumantes, encareciendo las opciones (Rodríguez, 2009).

Es posible emplear óxido de hierro (III) hidratado para la purificación de biogás, 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 también, otros sustratos “secos” tales como óxido de zinc ( $\text{ZnO}(\text{s})$ ), sólidos alcalinos, entre otros (Viquez, 2010); (Varnero y col., 2012).

**b) Absorción con compuestos orgánicos**

Los compuestos orgánicos más utilizados en los procesos de purificación de gases agrios son las aminas, pudiéndose encontrar en el mercado soluciones de este tipo que van desde aminas primarias hasta terciarias, pasando por mezclas en mayor o menor medida apropiadas para cada caso en particular. Las aminas pueden combinarse con facilidad a través del grupo amino ( $\text{NH}_2$ )<sup>+</sup> con el  $\text{CO}_2(\text{g})$  y el  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  formando hidrógenocarbonato de amonio y sulfuro de amonio, respectivamente (Rodríguez, 2009). Estos procesos operan usualmente a temperatura hasta 48°C. La hidrox-amino etilester es aún menos corrosiva y no forma espuma, de ahí que se prefiera para la purificación de gases (Varnero y col., 2012).

Varios autores consideran que el proceso de absorción con aminas es de los más eficientes, se puede lograr la regeneración de la amina y tienen muy bajas pérdidas de  $\text{CH}_4(\text{g})$ . Sin embargo, tiene como desventajas que es necesario suministrar calor para la regeneración, se pueden presentar problemas de corrosión, existen posibles formaciones de espumas, descomposición y envenenamiento de

aminas por la presencia de  $O_2(g)$  y otras sustancias químicas (Rodríguez, 2009); (Morero, 2011).

Otros productos orgánicos utilizados para la reducción del contenido de  $CO_2(g)$  y de  $H_2S(g)$  en el biogás son el Towsend, en el que se emplea etilenglicol con dióxido de azufre y el Purox, donde se aplica una solución de amonio de hidroquinona. La regeneración del absorbente se lleva a cabo, usualmente, mediante calentamiento de la solución con disminución de la solubilidad y desprendimiento de un gas concentrado en sulfuro (Rodríguez, 2009).

Este método tiene como ventajas que requiere poca infraestructura, es de relativamente bajo costo y las pérdidas de  $CH_4(g)$  son bajas (menores al 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 (Morero, 2011).

### c) Absorción con agua

Este método es poco eficiente en la remoción de  $H_2S(g)$  de corrientes gaseosas por las bajas temperaturas y altas presiones de trabajo que encarecen los costos de operación y es denominado también fregado o limpieza húmeda.

El absorbente utilizado es el agua, el cual se pone en contacto con el biogás a purificar en torres o columnas. Las temperaturas de operación suelen ser de 5 a  $10^\circ C$ , aunque también se operan a temperatura ambiente, siendo las presiones de trabajo mayores de 1 726 kPa (Varnero y col., 2012).

En Cuba se ha desarrollado una tecnología para la compresión y purificación de biogás empleando este método. Para su aplicación los procesos de absorción y de desgasificación se realizan a temperatura ambiente, obteniéndose simultáneamente  $CH_4(g)$  y  $CO_2(g)$  con más del 95 y 85% de pureza, respectivamente. En esta tecnología se propone el tratamiento previo de biogás con limallas de hierro y virutas de madera para desulfurar el combustible (Fernández, 2004).

La mayoría de los métodos basados en procesos de absorción se apoyan en la utilización de reactivos químicos, lo que dificulta su aplicación en Cuba; pues los costos de adquisición de los absorbentes y antiespumantes serían altos, siendo tecnologías muy costosas. Por otra parte, el clima cubano es muy húmedo

provocando la rápida oxidación y deterioro de los compuestos de hierro, haciendo ineficiente la metodología de purificación que los usa.

#### • **Métodos biológicos**

Estos procesos poseen una serie de ventajas sobre los métodos físico - químicos como: bajos costos de inversión y de operación, ya que utilizan equipos sencillos y de bajo consumo de reactivos. Generalmente operan a moderadas temperaturas y condiciones ambientales, por lo que tienen menor consumo energético, tienen alta especificidad por el sustrato a remover y no provocan pérdidas en el poder calórico del combustible tratado (Rodríguez, 2009).

El mantenimiento de un cultivo puro o mixto definido 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. No obstante, este método tiene como desventaja el desconocimiento de los microorganismos que podrían aumentar la velocidad del proceso, para elevar la competitividad del mismo a escala industrial (Rodríguez, 2009); (Varnero y col., 2012).

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

En la literatura (Harasimowicz y col., 2007); (Naszályi y col., 2007) se reportan numerosas aplicaciones de las membranas en el tratamiento de gases con presencia de  $H_2S(g)$ . 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 particulado. Estos sistemas generalmente son adecuados para aplicaciones a pequeña escala y desde 1999 se han obtenido resultados satisfactorios en estudios a nivel piloto, en los que se han empleado membranas de poliamida y acetato de celulosa, siendo efectivas en la remoción de  $CO_2(g)$  y  $H_2S(g)$  del biogás (Fernández, 1999); (Harasimowicz y col., 2007); (Kusworo y col., 2007); (Nawbi, 2008); (Stern, 2008).

Los materiales más empleados en la síntesis de membranas, según reporta la literatura (Baker, 2002); (Mulder, 2004); (Kusworo y col., 2007), son los polímeros sintéticos tales como polisulfona, polietersulfona, poliacrilonitrilo, ésteres de

celulosa, poliamidas alifáticas y polietercetona. Estas membranas presentan elevados costos, tasas de flujo pequeñas y tiempo de vida útil limitado. Actualmente se están desarrollando nuevos materiales poliméricos por modificación en la estructura de aquellos polímeros convencionales, tendiendo a incrementar el flujo a tratar a través de la membrana a presiones reducidas, aumentando así su tiempo de vida (Vainrot y col., 2008); (Tang y col., 2009).

Un aspecto a destacar al considerar las membranas utilizadas en los procesos de separación, es la preponderancia de los polímeros como materiales para la fabricación de las mismas. Sin embargo, hace ya algunos años se están desarrollando a nivel comercial membranas totalmente inorgánicas, las cuales presentan mayor resistencia a la temperatura y a factores de tipo químico (agentes oxidantes, disolventes, variaciones de pH) comunes en la limpieza de los sistemas de micro y ultrafiltración y que suponen una de las principales causas de deterioro de las membranas poliméricas (El Kinani y col., 2004); (Battersby y col., 2009); (Ping y col., 2012); (Funke y col., 2012).

La autora considera que la aplicación de métodos como el de separación por membranas constituye en la actualidad, una alternativa favorable dentro de los métodos de purificación, pero el hecho de emplear materiales sintéticos para su conformación eleva su costo de adquisición, siendo esta la razón fundamental por la que dicho método no se aplica en países en vías de desarrollo como Cuba.

#### *1.1.4. Experiencias de Cuba en la desulfuración del biogás*

En Cuba se trabaja en el tema desde la década de los 90 del siglo XX, reportándose en 1999 un método simple y económico para la remoción de  $H_2S(g)$  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  $O_2(g)$  (menor del 5% del gas combustible) (Fernández, 1999); (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  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  por encima del valor normado internacionalmente. Este método tiene bajos costos de aplicación, es factible y con accesibilidad y en el 2009 se presentaron los resultados de una investigación dirigida a estudiar el método y su modificación para ser aplicado en otros equipos de contacto gas – líquido tradicionales y tratar grandes cantidades de gases combustibles (18 a 15 000  $\text{m}^3/\text{día}$ ), logrando disminuir el 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, en particular de GAP (Rodríguez, 2009).

En la actualidad, uno de los métodos empleados en Cuba es el de absorción a partir de óxido de hierro (III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ ). Se trabaja con camas empacadas llenas de virutas de acero provenientes de los trabajos de tornería o fresado, generalmente de doble etapa. Los resultados alcanzados a largo plazo, no han sido los deseados debido a la corrosión existente en las instalaciones y las roturas de compresores y tanques (Díaz-Piñón, 2013).

Estos resultados desfavorables pudieran explicarse a partir de lo planteado por investigadores del Instituto de Energía de Hanoi, quienes comprobaron que la reacción del hierro con el  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  es muy lenta y por tanto, al pasar el biogás por las camas empacadas, prácticamente no hay remoción de  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ . Para hacer más eficaz este método, es preciso limpiar las virutas con detergente y posteriormente, lavarlas con una solución de ácido clorhídrico ( $\text{HCl}(\text{ac})$ ) al 5% durante 5 a 10 minutos. Luego se realiza de manera similar la operación con hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}(\text{ac})$ ) y se logra aumentar la eficiencia del proceso hasta un 56% (Díaz-Piñón, 2013). Este porcentaje de remoción de  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  no es suficiente, para que el empleo del biogás no ocasione daños a la salud humana, el medio ambiente y los materiales de construcción. Además, la aplicación de este método en Cuba tiene como desventaja, que el clima nacional es muy húmedo provocando la rápida oxidación y deterioro de los compuestos de hierro, haciendo ineficiente este método de purificación.

En la literatura consultada (Lorenzo y col., 2014) se plantea un método cubano para la generación de biogás a partir de las vinazas de una destilería de 500 hL etanol/día. Para la desulfuración del biogás se reporta el empleo de un método físico

– biológico, no obstante, no se reporta si el biogás purificado cumple con el LMP para el  $H_2S(g)$  según establece la norma internacional vigente (NOM-137-SE-MARNAT-2003, 2003). Además, es de esperar que la combinación de un método físico con uno biológico, encarezca los costos de inversión y operación de esta planta, aspecto desfavorable atendiendo a las condiciones económicas de Cuba.

En general, son diversos los métodos que se reportan para la purificación de biogás, dentro de sus desventajas más importantes están los altos costos de inversión, de los métodos de adsorción y absorción, debido a la adquisición de adsorbentes y reactivos, siendo otra limitante la humedad del clima cubano, para aquellos métodos que emplean hierro y el elevado consumo energético para el método de despojamiento con agua. Además, para el método biológico aún se desconocen los microorganismos que podrían incrementar la competitividad de este a escala industrial. Por otro lado, el método de separación con membranas es cada día más usado, pero el hecho de emplear materiales sintéticos hace que se eleve el costo de adquisición; por lo que la búsqueda de materiales que no sean sintéticos para la síntesis de las membranas, podría ser una alternativa atractiva desde el punto de vista económico.

## 1.2. Membranas

Las membranas son barreras delgadas entre dos fases, a través de las cuales, bajo la acción de una fuerza directora (normalmente una diferencia de presión o de concentración), tiene lugar un transporte (Benito y col., 2004); (Berstad, 2012). Debido a esa fuerza conductora, la membrana puede discriminar entre dos tipos de moléculas por diferencias de tamaño, de forma, de estructura química, de carga, entre otras (Fievet y col., 2006); (Matsumoto y col., 2007); (Palacio, 2014).

Los procesos de separación con membranas se clasifican según los diámetros de poro en: filtración (más de  $10^4$  nm), microfiltración (entre  $10^2$  y  $10^4$  nm), ultrafiltración (entre 1 y  $10^2$  nm) y ósmosis inversa (menores de 1 nm) (Benito y col., 2004); (Mulder, 2004); (Vainrot y col., 2008); (Tang y col., 2009); (Casis y col., 2010). Otros procesos que ya tienen aplicación industrial son: diálisis, electrodiálisis, pervaporación y permeación de gases (El Kinani y col., 2004); (García, 2009).

La tecnología de membranas es una técnica que se adecua a las necesidades existentes y que presenta ventajas frente a otros procesos de separación: se puede realizar de forma continua; el consumo de energía es generalmente bajo; la separación se puede llevar a cabo en condiciones poco agresivas; es fácil el escalado; las propiedades de las membranas son variables y se pueden ajustar a las necesidades; en muchas ocasiones no se necesitan aditivos, entre otras (Palacio y col., 2000); (Lin y Chung, 2001); (Romero y col., 2011); (Palacio, 2014).

Desde el punto de vista industrial, se señala la facilidad de combinar los procesos de membranas con otros de separación, así como la relativa facilidad de tratar volúmenes diferentes (de mililitros a metros cúbicos de fluido), sin variar demasiado el equipamiento necesario para la separación. En contraposición, desde el punto de vista científico, la ventaja más interesante de las membranas es la posibilidad de diseñar materiales y procesos para una aplicación concreta, debido a la amplia variedad de materias primas y configuraciones disponibles (Macanás, 2006); (Faucheux y col., 2008); (Rebollar y col., 2010).

No obstante, las virtudes expuestas anteriormente son generales pero no son estrictamente compartidas por todos y cada uno de los procesos que utilizan membranas. Así, existen casos concretos en los que la energía necesaria para llevar a cabo la separación, es un obstáculo importante para la extensión industrial del proceso (por ejemplo en electrodiálisis). Otros procesos implican necesariamente la adición de aditivos para mejorar el funcionamiento del proceso de separación, o para evitar el ensuciamiento que puede mermar las propiedades separadoras de las membranas (Zapata, 2006).

Los procesos de membranas, presentan de manera general una serie de inconvenientes intrínsecos, que implican la necesidad de la investigación en este campo (Marchese y col., 2000); (Benito y col., 2004). Algunas de las principales dificultades son (Palacio, 2014): el ensuciamiento de las membranas, el tiempo de vida útil de algunas membranas es corto y en ocasiones tienen baja selectividad.

Al mismo tiempo, aunque la variedad de membranas existente es muy amplia y su modificación es sencilla, todavía no se dispone de las membranas más adecuadas para determinados procesos (por ejemplo, para pilas de combustible) (Macanás, 2006).

### 1.2.1. Clasificación

Las membranas se pueden clasificar atendiendo a diferentes criterios siendo los más comunes: naturaleza y estructura (Mulder, 2004); (Sotto, 2008). Según su naturaleza las membranas se distinguen como biológicas y sintéticas (figura 1.1 (a)). Las primeras se dividen en vivas y no vivas. Estas membranas resultan de vital importancia en los procesos de separación biotecnológicos, que se desarrollan en la actualidad en los campos médico y farmacéutico.

Por otro lado, las membranas sintéticas se clasifican en inorgánicas, poliméricas, líquidas y compuestas. Una característica que distingue a las membranas inorgánicas es que son muy estables química y térmicamente. Además, exhiben una alta resistencia a la presión y son inertes ante la degradación microbiológica. Sin embargo, el uso de membranas inorgánicas a nivel industrial es limitado debido a su fragilidad y a su baja relación superficie/volumen, además de que económicamente no son rentables por su alto costo. Todo esto conlleva a que su campo de aplicación esté restringido a aquellos procesos, donde no resulta viable la utilización de membranas poliméricas.

Por otra parte, las membranas orgánicas son económicamente asequibles por su precio, pero presentan graves deficiencias en lo que se refiere a resistencias mecánica, térmica y química (Sotto, 2008).

En cuanto a la estructura, las membranas se dividen en dos grandes grupos: macroscópicas y microscópicas (figura 1.1 (b)).

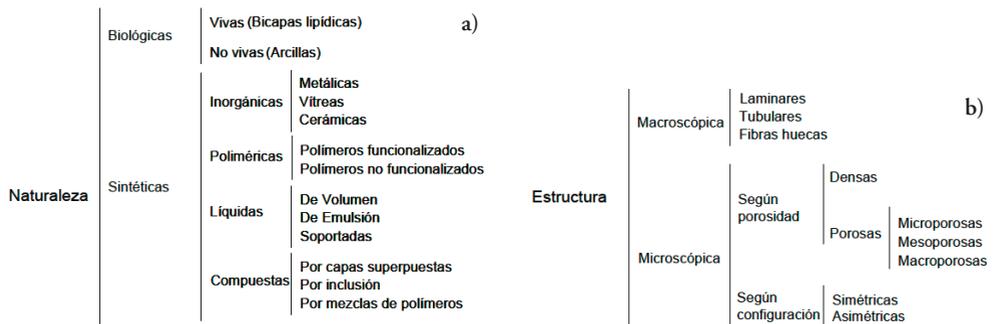


Figura 1.1. Clasificación de las membranas.

a) Atendiendo a su naturaleza    b) Atendiendo a su estructura (Sotto, 2008)

Acerca de su morfología se distinguen en las membranas dos tipos de configuración: simétricas y asimétricas. Las simétricas son membranas homogéneas en todas las direcciones, mientras que las asimétricas poseen una estructura no uniforme en todo su espesor. A su vez, cada una de ellas puede ser de dos tipos, porosas y no porosas. Esta clasificación es importante, dado a que en función del tipo de porosidad, el mecanismo de separación será diferente (Sotto, 2008).

A partir de la definición de tamaños de poros adoptada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) (1985) se denominan: macroporos, tamaño de poro superior a 50 nm; mesoporos, tamaño de poro en el intervalo de 2 a 50 nm y microporos, tamaño de poro inferior a 2 nm (Logan, 1999); (Benítez, 2002); (Benito y col., 2004); (Mulder, 2004); (Sotto, 2008); (Basu y col., 2010).

Las membranas pueden clasificarse también, por el tipo de sustancias separadas y por las fuerzas directoras empleadas, es decir, según el proceso de separación que involucre (Sotto, 2008). Con el propósito de optimizar la utilización de los diversos tipos de membranas existentes en el mercado y sus diferentes aplicaciones industriales posibles, se hace necesario un conocimiento previo y amplio de las características y posibilidades de dichos filtros (Hernández y col., 1999); (Calvo y col., 2000).

### *1.2.2. Caracterización*

La caracterización de una membrana consiste fundamentalmente en la determinación de su estructura y comportamiento funcional. Se realiza con el objetivo de ayudar a predecir el comportamiento de la membrana, durante un proceso de separación determinado. Cuanto más amplia sea la caracterización y mayor número de parámetros sean determinados, más precisa podrá ser la predicción que se realice. Los parámetros de caracterización se dividen en dos grandes grupos: estructurales y funcionales.

La caracterización estructural supone fundamentalmente, la determinación experimental de los siguientes parámetros: morfología y tamaño medio de los poros, expresados generalmente mediante un factor de forma y un valor de radio o de diámetro de poro equivalente, porosidad en volumen, tortuosidad, ya que en general los poros no son cilíndricos, de forma que el área ocupada en la superficie

no se corresponde después con el volumen ocupado en el interior de la membrana, entre otras características (Zapata, 2006).

Una de las técnicas más empleadas en la actualidad para la caracterización estructural de las membranas, es la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), ya que permite obtener imágenes tanto de la superficie como de secciones transversales de la membrana. El microscopio electrónico de barrido, utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Esto facilita la observación y el análisis de superficies, suministrando información acerca del relieve, la textura, el tamaño, la forma de los materiales y la composición química de los constituyentes de la superficie analizada (Torres y Mora, 2010).

Las principales ventajas de esta técnica son una elevada resolución, una amplia profundidad de campo (permite el estudio de muestras rugosas) y la posibilidad de combinación con técnicas de análisis espectroscópico. El principal inconveniente reside en que es necesario realizar una preparación de la muestra (Benito y col., 2004).

El conocimiento de la estructura de las membranas obtenida mediante la MEB es un resultado importante que permite estudiar las interacciones entre el material y el soluto y describir los efectos de la separación (Li y col., 2000); (Wang y col., 2003); (Wang y col., 2004). Por todo ello conviene conocer la geometría de los poros, para así correlacionarla de forma adecuada con sus efectos en el flujo y en los mecanismos de transferencia que tienen lugar en las membranas.

En cuanto a la caracterización funcional de las membranas, dentro de los parámetros más importantes se encuentran la permeabilidad de las membranas y los coeficientes de difusividad efectiva del fluido en el medio poroso, entre otras (Benito y col., 2004); (Zapata, 2006).

La permeabilidad ( $k$ ), es la propiedad global que controla el flujo y como toda propiedad de transporte, depende fundamentalmente de propiedades geométricas y topológicas del medio, tales como: la conectividad del espacio conductor, la geometría, la disposición espacial de las partes que lo conforman y la proporción de volumen que ocupan estas partes (Rozas, 2002); (Zeng y Grigg, 2006).

Numerosas expresiones semianalíticas intentan relacionar la permeabilidad con las propiedades geométricas y topológicas de los materiales porosos. En la

literatura consultada (Rozas, 2002); (Francesco y col., 2004); (Sánchez y col., 2005), las relaciones de permeabilidad involucran variables como la porosidad, la tortuosidad, la forma y tamaño de las partículas (en el caso de sistemas particulados), el tamaño y forma de los intersticios y en enfoques más modernos desde hace una década, las longitudes características del espacio poroso.

Además, se considera útil caracterizar el proceso de transferencia de masa en términos de difusividad efectiva, es decir, un coeficiente de transporte que pertenece a un material poroso, en el que los cálculos se basan en el área total (hueco más sólido) normal a la dirección del transporte (Gutiérrez, 2010).

### *1.2.3. Aplicaciones*

Las membranas ocupan actualmente un lugar importante en la separación de mezclas fluidas (tanto de líquidos como de gases), con una amplia variedad de aplicaciones en descontaminación, desalación, entre otras (Murad y col., 2005); (Ji y col., 2013); (Romero y col., 2013). El desarrollo de membranas, va orientado, a satisfacer los procesos de filtración de muchas industrias, principalmente la industria alimentaria, del papel, la biomedicina, la petroquímica, la nuclear, tratamiento de aguas y líquidos provenientes de fermentaciones y tratamientos de efluentes gaseosos (Benito y col., 2004); (Youngsukkasem y col., 2013).

En los últimos tiempos el desarrollo de los equipos de separación basados en membranas, ha incorporado esta tecnología para la separación de gases consiguiendo mejorar la eficiencia sobre los procesos convencionales (Feron y Jansen, 2002); (Méndez y Mendoza, 2006); (Sirkar, 2008); (Ramasubramanian y Ho, 2011). La utilización de las membranas en los procesos de separación de gases comenzó en el año 1970 con la recuperación de dihidrógeno ( $H_2(g)$ ) (Baker, 2002); (Hernández y col., 2012). Actualmente, la separación de gases se utiliza para el tratamiento de gases de combustión, gas de síntesis y el control de las emisiones de gases y captura de  $CO_2(g)$ . Otras aplicaciones industriales incluyen la obtención de dinitrógeno ( $N_2(g)$ ) o dióxígeno ( $O_2(g)$ ) por separación del aire, la separación de  $CO_2(g)$  para el control del efecto invernadero, la recuperación de compuestos orgánicos en corrientes de gases mixtos y deshidratación de gas natural (Hernández y col., 1999); (Wang y col., 2004); (Herrero, 2007); (Zhu y

col., 2008); (Jiang y col., 2009); (Liang y col., 2010); (Jiang y col., 2011); (Palacio, 2014).

Uno de los materiales más empleados en la síntesis de membranas es la zeolita (Bowen y col., 2004); (McLeary y col., 2006); (Freeman y col., 2008); (Gascón y col., 2012), ya que su campo de aplicación se ha extendido desde los procesos de separación (Coronas y Santamaría, 1999) hasta los reactores de membrana (Piera y col., 2001), sensores (Mintova y col., 1998) y otros microdispositivos (Wan y col., 2001). También se han llevado a cabo grandes avances en el caso de procesos de separación usando membranas de zeolita: se pueden encontrar en la actualidad, algunas aplicaciones industriales, como en la deshidratación de compuestos orgánicos por pervaporación (Morigami y col., 2001) y la separación de trazas en gases (Piera y col., 2002). Asimismo varios grupos de investigadores muestran la posibilidad de separación de xilenos (Gump y col., 2001); (Baerlocher y col., 2002); (Prádanos y col., 2004); (Krishna y van Baten, 2005).

Las membranas se han convertido en una parte importante de la tecnología de separación en los últimos decenios (Grupo Lenntech, 2011), (Valdés y col., 2014). En la literatura consultada (Benito y col., 2004), se reportan numerosas aplicaciones de las membranas en el tratamiento de gases con presencia de  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ , de manera que, a nivel mundial existen alrededor de 200 plantas de tratamiento que incorporan membranas en la eliminación de  $\text{CO}_2(\text{g})$  y  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ .

A pesar del gran avance que muestra esta tecnología a nivel mundial, la autora considera oportuno precisar que el hecho de realizar la síntesis de las membranas a partir de materiales sintéticos conlleva a un alto costo de inversión, por lo que resulta difícil su adquisición por países en vías de desarrollo como Cuba y buscar opciones diferentes a estos materiales para sintetizarlas, pudiera permitir su adquisición y empleo en estos países.

### 1.3. Conclusiones parciales

1. El biogás es una fuente de energía renovable cuyo empleo se incrementa cada vez más, siendo importante su purificación para disminuir los efectos negativos que la presencia del  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  trae consigo.

2. Los métodos empleados en Cuba son insuficientes para la purificación de las cantidades de biogás disponibles actualmente, ni permiten que este cumpla con el LMP para el  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ .
3. Las tendencias actuales del tratamiento del biogás están encaminadas al incremento del empleo de membranas para la eliminación del  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  y el  $\text{CO}_2(\text{g})$ .
4. El conocimiento de las características estructurales y funcionales de las membranas resulta esencial para identificar el mecanismo por el cual ocurre el proceso de separación.
5. Las membranas sintéticas utilizadas en la actualidad para la purificación de biogás tienen altos costos de inversión, siendo difícil su adquisición por países en vías de desarrollo como Cuba.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente capítulo se describen los materiales y métodos empleados para la síntesis y la caracterización estructural de las membranas de zeolita natural cubana, así como las características funcionales de las membranas vítreas y de zeolita natural cubana a escala de laboratorio. Se plantean las condiciones de operación en las que se efectúa la purificación de biogás, mostrando el equipo y el procedimiento que se emplea para determinar la composición del biogás al inicio y final del proceso. Además, se describe la metodología utilizada para la identificación del mecanismo mediante el cual ocurre la remoción del  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ , que permite calcular la densidad de flujo molar de  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  que se transfiere en las membranas y se propone un tratamiento para la limpieza de las mismas. Asimismo, se plantea el procedimiento para la valoración económica del proceso de purificación de biogás empleando las membranas vítreas y de zeolita natural cubana.

### 2.1. Procedimiento para la síntesis de las membranas

#### 2.1.1. *Materias primas*

Teniendo en cuenta los resultados de experiencias (Bárcenas, 2009); (Bárcenas, 2014) desarrolladas en la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad

Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría” Cujae, en este trabajo se realiza la síntesis de 20 tipos de membranas diferentes, 10 a partir de materiales vítreos de desechos y 10 de zeolita natural cubana como componentes fundamentales, para un total de 420 membranas durante todo el período en el que se desarrolla la presente investigación. Las materias primas empleadas según el tipo de membranas son: vidrio de borosilicato o zeolita natural cubana, óxido de zinc ( $\text{ZnO(s)}$ ), carbón vegetal y el etilenglicol como aglutinante.

El vidrio de borosilicato con el que se realiza la síntesis de las membranas vítreas, es suministrado por la Unidad Empresarial de Base “Vidrios Lisa” y tiene una composición media de: 80% de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2(\text{s})$ ), 4% de óxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O(s)}$ ), 12% de óxido de boro ( $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$ ), 3% de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ ), 0,4% de óxido de calcio ( $\text{CaO(s)}$ ) y 0,6% de óxido de potasio ( $\text{K}_2\text{O(s)}$ ). La zeolita natural cubana que se emplea proviene del yacimiento de Tasajeras ubicado en la provincia Villa Clara, en ella predomina la fase Clinoptilolita y el carbón vegetal primario es de Casuarina. Ambas materias primas son suministradas por el Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (CIPIMM). El  $\text{ZnO(s)}$  y el etilenglicol que se utilizan en la síntesis de las membranas, son reactivos existentes en el Departamento de Ingeniería Química, de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría” Cujae.

Las membranas vítreas conformadas por (Bárceñas, 2009); (Bárceñas, 2014) tenían en su composición 0,00 g, 0,79 g y 1,58 g de  $\text{ZnO(s)}$ , de manera tal que la relación masa de vidrio de borosilicato/masa de carbón vegetal se mantuviera igual a tres; ya que se obtenían membranas vítreas con una consistencia adecuada. Partiendo de estos resultados favorables, en el presente estudio se realiza por primera vez, la síntesis de las membranas vítreas con masa de  $\text{ZnO(s)}$  igual a 2,37 g y 3,16 g, siendo la masa total de cada membrana igual a 22,78 g (considerando la masa que aporta el etilenglicol a la mezcla). Se considera este valor para la reproducibilidad de las mismas, manteniendo el criterio de las experiencias iniciales y considerando dos intervalos para el diámetro de las partículas de carbón vegetal (Dpc): las partículas con diámetro menor que 0,067 mm y las partículas cuyo diámetro se encuentra entre 0,067 mm y 0,13 mm, tal y como se muestra en la tabla 2.1. Los valores seleccionados para el diámetro de las partículas de carbón

vegetal, se corresponden con los resultados obtenidos por (Bárceñas, 2014) y lo recomendado en la literatura (Silvestre y col., 2012) para la obtención de una estructura porosa bien definida y desarrollada, para valores de diámetro de partículas inferiores a 0,13 mm.

Tabla 2.1. Composición de las membranas vítreas

Membranas	Masa de vidrio (g)	Masa de ZnO(s) (g)	Masa de carbón (g)	Etilenglicol (mL)
<b>(<math>D_{p_c} &lt; 0,067</math>) mm</b>				
1	15,00	0,00	5,00	2,50
2	14,41	0,79	4,80	2,50
3	13,82	1,58	4,60	2,50
4	13,23	2,37	4,40	2,50
5	12,63	3,16	4,21	2,50
<b>(<math>0,067 &lt; D_{p_c} &lt; 0,13</math>) mm</b>				
6	15,00	0,00	5,00	2,50
7	14,41	0,79	4,80	2,50
8	13,82	1,58	4,60	2,50
9	13,23	2,37	4,40	2,50
10	12,63	3,16	4,21	2,50

En las membranas de zeolita natural cubana, según se reporta en la tabla 2.2, no se cumple que la relación masa de zeolita/masa de carbón vegetal sea tres, ya que las membranas obtenidas no alcanzaban una consistencia adecuada. Es por ello que se realizan pruebas exploratorias con diferentes masas de carbón vegetal, hasta definir que todas tendrían 1,00 g de carbón vegetal, siendo la masa total de cada una de estas membranas igual a 22,78 g (considerando la masa del etilenglicol). En la tabla A.1 de los anexos, se reporta el porcentaje másico que representa el ZnO(s), con respecto al material base (vidrio de borosilicato o zeolita natural cubana) de las membranas.

Tabla 2.2. Composición de las membranas de zeolita natural cubana

Membranas	Masa de zeolita (g)	Masa de ZnO(s) (g)	Masa de carbón (g)	Etilenglicol (mL)
$(Dp_c < 0,067) \text{ mm}$				
1	19,00	0,00	1,00	2,70
2	18,21	0,79	1,00	2,70
3	17,42	1,58	1,00	2,70
4	16,63	2,37	1,00	2,70
5	15,84	3,16	1,00	2,70
$(0,067 < Dp_c < 0,13) \text{ mm}$				
6	19,00	0,00	1,00	2,70
7	18,21	0,79	1,00	2,70
8	17,42	1,58	1,00	2,70
9	16,63	2,37	1,00	2,70
10	15,84	3,16	1,00	2,70

Nunca antes se había realizado el procedimiento para la síntesis de las membranas de zeolita natural cubana y es por ello que se solicita la **Patente No. 142-2014** (Rodríguez y col., 2014).

### 2.1.2. Operaciones y equipos empleados

La síntesis de las membranas vítreas y de zeolita natural cubana se realiza a partir del procedimiento desarrollado por (Bárcenas, 2009); (Bárcenas, 2014), en las que se llevan a cabo las operaciones siguientes:

1. Molienda de las diferentes materias primas hasta obtener la granulometría deseada.
2. Tamizado de las diferentes materias primas, hasta obtener el tamaño de partículas necesario.
3. Pesado y mezclado de las materias primas.
4. Prensado de las mezclas que conformarán las membranas.

## 5. Tratamiento térmico para la combustión del carbón primario y el establecimiento de los poros en la estructura de las membranas.

La molienda se realiza con el objetivo de disminuir el tamaño de las partículas por una combinación de impacto y abrasión (McCabe y col., 1998); (Perry y col., 1999). La operación se ejecuta en un molino de bolas planetarias (0,25 kW, 50 Hz, 1,35/0,78 A), perteneciente al CIPIMM. En esta operación se emplean 200 bolas de porcelana con un diámetro promedio de 0,0248 m ( $\pm 0,0025$ ), con el propósito de obtener una granulometría homogénea. Las materias primas se someten a distintos tiempos de molienda, debido a la diferencia de dureza entre los materiales, para lograr uniformidad entre los tamaños de partículas finales de cada una.

Para el tamizado se emplea un juego de tamices de cobre escala Tyler, acoplado a una zaranda de 220 V y 60 Hz. Cuando se tamiza vidrio de borosilicato, la fracción que se selecciona son las partículas que pasan por el tamiz de 0,315 mm y se quedan en el de 0,160 mm, ya que es el intervalo de partículas con el cual se ha logrado la síntesis de las membranas vítreas de mejor consistencia (Bárceñas, 2009); (Bárceñas, 2014).

Cuando la materia prima a tamizar es el carbón vegetal, se seleccionan las partículas con tamaño menor que 0,067 mm y las que se encuentran entre 0,067 mm y 0,130 mm. El tamizado de la zeolita natural cubana se realiza con el propósito de seleccionar las partículas con tamaño entre 0,160 mm y 0,315 mm, coincidiendo con el tamaño de las partículas de vidrio de borosilicato empleado en la síntesis de las membranas vítreas.

Posteriormente, se pesan las fracciones resultantes del tamizado, según las cantidades que se muestran en las tablas 2.1 y 2.2; para lo cual se emplea una balanza técnica Sartorius BS 124 S (120 g).

El proceso de mezclado se realiza en un mezclador en “V” BL-8 (4,0 L capacidad útil, 66 195 kJ, diámetro de carga igual a 152 mm y de la descarga 87 mm), perteneciente al CIPIMM. La operación se realiza en el siguiente orden: se mezclan las proporciones de vidrio de borosilicato o zeolita natural cubana y carbón vegetal, homogenizando la mezcla; luego se añade el ZnO(s) y se continúa la homogenización de la mezcla.

Posteriormente, se añade el etilenglicol, se vuelve a mezclar hasta lograr la homogenización definitiva y realizar el prensado, con el propósito de conformar una membrana plana sin peligro de desmoronamiento, a partir de la mezcla preparada que se vierte en el molde (figura C.1 de los anexos). La prensa que se emplea es de 60 t modelo W 4-39 y pertenece al Centro de Estudios de la Construcción y Arquitectura Tropical (CECAT) de la Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría” Cujae. Esta ejerce, sobre el émbolo ubicado en la parte superior del molde que contiene los productos mezclados, una fuerza de 50 kN, garantizando que las membranas tengan una estructura segura para su manipulación y puedan ser sometidas al tratamiento térmico posteriormente.

Las membranas obtenidas en el proceso de prensado se colocan sobre una malla metálica (figura C.2 de los anexos), la cual permite que toda su superficie pueda someterse a las diferentes temperaturas en el proceso de tratamiento térmico. Este se realiza en una mufla CABOLITE S33 6RB tipo CWF 11/23, con temperatura máxima de 1 100°C y pertenece al Centro de Estudios de Ingeniería de Procesos (CIPRO), de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría” Cujae. Este tiene como objetivo combustionar el carbón vegetal añadido a las membranas.

Teniendo en cuenta las experiencias iniciales en cuanto a la síntesis de las membranas vítreas, el tratamiento térmico de las mismas se efectúa a partir de lo reportado por (Bárceñas, 2014), según se muestra en la figura 2.1.

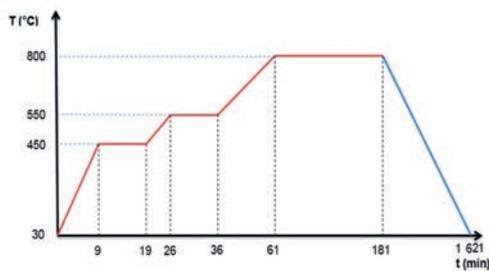


Figura 2.1. Tratamiento térmico aplicado a las membranas vítreas (Bárceñas, 2014)

En las membranas de zeolita natural cubana, al no existir experiencias previas, fue necesario realizar una búsqueda bibliográfica con el propósito de conocer las características de la zeolita natural cubana con fase predominante Clinoptilolita. En la literatura consultada (Jordán, 2005); (Jordán, 2007) se pudo conocer que esta zeolita no debe someterse a temperaturas mayores que 600°C, ya que comienza a modificarse su estructura. Por tanto, para la síntesis de las membranas de zeolita natural cubana, se propone un diseño de experimento multinivel factorial  $4^1 \cdot 3^1$  con dos réplicas, para un total de 36 corridas experimentales, tomando los factores y niveles que se reportan en la tabla 2.3, siendo la variable respuesta la masa total de las membranas de zeolita natural cubana. Este se analiza empleando el Statgraphics Centurion XV.

Tabla 2.3. Factores y niveles para el tratamiento térmico en las membranas de zeolita natural cubana

Factores	Niveles			
Temperatura máxima en el tratamiento térmico (°C)	450	500	550	600
Tiempo de exposición a la máxima temperatura (min)	60	90	120	

El carbón vegetal comienza a combustionar con el dióxígeno del aire presente en la mufla, a partir de los 450°C, desprendiendo gases de combustión, creando así los poros en la estructura de las membranas y es por ello que es el valor mínimo para la temperatura máxima en el tratamiento térmico. Luego continúa incrementándose en 50°C hasta el valor máximo de 600°C, porque en la zeolita natural cubana empleada predomina la fase Clinoptilolita. Una vez transcurrido el tratamiento térmico se deja enfriar lentamente en la propia mufla, para evitar roturas o grietas en las membranas por choque térmico.

## 2.2. Caracterización de las membranas

Como se ha explicado en el capítulo 1, la caracterización de las membranas consiste en la determinación de sus características estructurales y funcionales. En el presente trabajo, en cuanto a las características estructurales se realiza la

determinación del diámetro de los poros y porosidad de las membranas de zeolita natural cubana y la tortuosidad de todas las membranas. Además, para obtener las características funcionales se efectúa el cálculo de la permeabilidad de las membranas y la difusividad efectiva del  $H_2S(g)$  en las mismas.

### 2.2.1. Ensayos para determinar el diámetro de los poros

El estudio del diámetro de los poros de las membranas de zeolita natural cubana se lleva a cabo en un Microscopio Electrónico de Barrido de la marca TESCAN, modelo 5130 SB con analizador de rayos X marca OXFORD INSTRUMENTS, modelo INCA 350. Este presenta un detector de rayos X de silicio dopado con litio y utiliza dinitrógeno líquido como sistema de enfriamiento. Con el objetivo de evitar que la carga eléctrica resultara intensa, las muestras fueron recubiertas con oro/paladio (Au/Pd), mediante un sistema Ion Sputtering marca POLARON, modelo SC 7620. Durante el trabajo con el equipo se realizaron 10 mediciones en las zonas superior e interior de 10 membranas de zeolita natural cubana, para determinar el diámetro promedio de los poros utilizando el programa Micrograph. El análisis del radio de los poros para las 10 membranas vítreas se realiza a partir de los resultados del grupo de investigación (González, 2014); (Viera, 2015), los cuales se reportan en la tabla 2.4.

Tabla 2.4. Radio promedio de los poros de las membranas vítreas  
(Viera, 2015)

Masa de ZnO(s) (g)	0,00	0,79	1,58	2,37	3,16
$(D_{p_c} < 0,067) \text{ mm}$					
$\bar{r} 10^6 \text{ (m)}$	25,80 ( $\pm 0,017 \cdot 10^{-6}$ )	24,90 ( $\pm 0,016 \cdot 10^{-6}$ )	23,50 ( $\pm 0,016 \cdot 10^{-6}$ )	22,80 ( $\pm 0,018 \cdot 10^{-6}$ )	17,70 ( $\pm 0,017 \cdot 10^{-6}$ )
$(0,067 < D_{p_c} < 0,13) \text{ mm}$					
$\bar{r} 10^6 \text{ (m)}$	36,70 ( $\pm 0,017 \cdot 10^{-6}$ )	31,80 ( $\pm 0,018 \cdot 10^{-6}$ )	30,20 ( $\pm 0,017 \cdot 10^{-6}$ )	29,40 ( $\pm 0,016 \cdot 10^{-6}$ )	28,50 ( $\pm 0,016 \cdot 10^{-6}$ )

Con el propósito de conocer si existe influencia significativa de la masa de ZnO(s) y el diámetro de las partículas de carbón vegetal en el radio de los poros de las membranas vítreas y de zeolita natural cubana, se realiza el análisis de varianza, partiendo de dos diseños de experimento  $5^1 \cdot 2^1$  empleando el Statgraphics Centurion XV. El método que se utiliza para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Los niveles considerados para cada uno de los factores se reportan en la tabla 2.5.

Tabla 2.5. Factores y niveles de los diseños de experimento para el radio de los poros de las membranas vítreas y de zeolita natural cubana

Factores	Niveles				
	Masa de ZnO(s) (g)	0	0,79	1,58	2,37
Diámetro de las partículas de carbón (Dpc) (mm)	< 0,067			0,067-0,13	

### 2.2.2. Ensayos para determinar porosidad y tortuosidad

La porosidad ( $\epsilon$ ) de las membranas vítreas y de zeolita natural cubana se determina a partir de la ecuación 2.1 (Perry y col., 1999); (Sing y Schüth, 2002); (Polezhaev, 2011). Para esto se emplean 50 membranas vítreas y 50 de zeolita natural cubana, realizando el pesaje de cada una de las membranas una vez conformadas. Luego se les hace pasar un flujo continuo (10 L/h) de agua destilada a través de las mismas, utilizando el sistema experimental que se muestra en la figura C.3 de los anexos, teniendo en cuenta experiencias previas del grupo de investigación (González, 2014). Posteriormente, se efectúa el pesaje de las membranas húmedas. Este procedimiento se repite tres veces para cada una de las membranas.

$$\epsilon = V_h / V_t \quad (2.1)$$

Donde:

$\epsilon$ : Porosidad de la membrana (-)       $V_h$ : Volumen de los huecos ( $m^3$ )  
 $V_t$ : Volumen total de la membrana ( $m^3$ )

Con la diferencia de masa entre las membranas húmedas y las secas se determina el volumen de huecos según la ecuación 2.2 y el volumen total se determina a partir de las dimensiones de las membranas.

$$V_h = (m_{m.húmeda} - m_{m.seca}) / \rho_{H_2O} \quad (2.2)$$

Donde:

$m_{m.húmeda}$ : Masa de la membrana húmeda (g)

$m_{m.seca}$ : Masa de la membrana seca (una vez terminado el tratamiento térmico) (g)

$\rho_{H_2O}$ : Densidad del agua ( $g/m^3$ )

La tortuosidad ( $\tau$ ) es usualmente definida (ecuación 2.3) como la razón entre la longitud real que debe recorrer una partícula de fluido para unir dos puntos en el seno del medio poroso ( $l$ ) y la distancia en línea recta entre dichos puntos ( $l_0$ ) (figura 2.2).

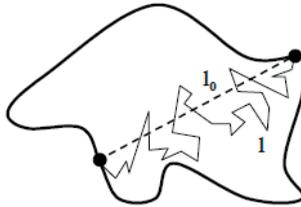


Figura 2.2. Representación de la tortuosidad (Horacio, 2004)

La tortuosidad depende de la porosidad y generalmente no puede ser medida de manera experimental, de ahí que se empleen para su determinación modelos matemáticos como el mostrado en la ecuación 2.4 (Geankoplis, 1998); (Geankoplis, 2003); (Horacio, 2004); (Sánchez y col., 2005).

$$\tau = 1 / \varepsilon \quad (2.4)$$

### 2.2.3. Procedimiento para la determinación de la permeabilidad

La ecuación fundamental para representar el movimiento de un fluido a través de un medio poroso es la ley de Darcy (López, 2005); (Abu-Ein, 2009), la cual ha sido ampliamente utilizada como ecuación de transferencia de cantidad de movimiento para describir al medio poroso con flujo unidireccional (Vafai, 2000); (López, 2005); (Zeng y Grigg, 2006). Esta ley revela una proporcionalidad entre la velocidad de flujo y la diferencia de presión aplicada, según la ecuación 2.5.

$$U = - \frac{k}{\gamma} \cdot \frac{\partial p \omega}{\partial x} \quad (2.5)$$

Donde:

U: Velocidad del fluido (m/s)      k: Permeabilidad del medio poroso (m<sup>2</sup>)  
 $\frac{\partial p \omega}{\partial x}$  : Gradiente de presión en la dirección del flujo     $\gamma$ : Viscosidad cinemática del fluido (m<sup>2</sup>/s)

Para la postulación de la ley de Darcy se han hecho varias consideraciones tales como: ignorar los efectos inerciales, las pérdidas por fricción y se han considerado solamente la caída de presión y las fuerzas volumétricas. Por lo tanto, esta ley es válida solamente para pequeñas velocidades de flujo (López, 2005); (Berg, 2013). Esto se verifica mediante el cálculo del número de Reynolds de partícula (Rep) (Zeng y Grigg, 2006); (Martín y Font, 2011) a partir de la ecuación 2.6.

$$Rep = \frac{\rho \cdot u^* \cdot d_p}{\mu} \quad (2.6)$$

Donde:

$\rho$ : Densidad del fluido (kg/m<sup>3</sup>)  
 $u^*$ : Velocidad superficial del fluido (m/s), definida como caudal Q (m<sup>3</sup>/s), dividido por la sección S del cuerpo geométrico ( $\pi D^2/4$ ), siendo D el diámetro de la membrana  
 $d_p$ : Diámetro promedio de las partículas (m)  
 $\mu$ : Viscosidad dinámica del fluido (Pa·s)

Al emplear la ecuación 2.6, si el  $Rep < 10$ , se considera que el régimen es laminar y si el  $Rep > 1000$ , entonces será el régimen turbulento. (Martín y Font, 2011) plantean que cuando el fluido atraviesa un lecho poroso en régimen exclusivamente laminar, se emplea la ecuación de Blake - Kozeny (ecuación 2.7), para describir el comportamiento de la pérdida de presión.

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150(1-\epsilon)^2 \cdot \mu \cdot u^*}{\epsilon^3 \cdot (d_p \cdot \Phi_s)^2} \quad (2.7)$$

Donde:

$\Delta P$ : Caída de presión en el lecho poroso (Pa)

$L$ : Altura o espesor de la membrana (m)

$\Phi_s$ : Factor de forma o esfericidad de las partículas (-)

Al comparar la ecuación 2.7 con la ley de Darcy,  $(\Delta P/L) \approx -(dp/dx)$  (Martín y Font, 2011), se deduce la ecuación 2.8 para el cálculo de la permeabilidad.

$$k = \frac{\epsilon^3 \cdot (d_p \cdot \Phi_s)^2}{150 \cdot (1-\epsilon)^2} \quad (2.8)$$

Después de determinar la porosidad de las membranas vítreas y de zeolita natural cubana, según se describe en el subepígrafe 2.2.2, se calcula mediante la ecuación 2.8 la permeabilidad de las 50 membranas vítreas y 50 membranas de zeolita natural cubana, para obtener el valor promedio.

#### 2.2.4. Procedimiento para calcular la difusividad efectiva del $H_2S(g)$ en las membranas

Varios autores (Benítez, 2002); (Geankoplis, 1998); (Levenspiel, 1999); (Treybal, 2001); (Webb, 2006); (Bird y col., 2007) coinciden en que la difusividad efectiva de un componente de un fluido en el medio poroso, está estrechamente relacionada con las características estructurales del mismo y se obtiene a partir de la ecuación 2.9.

$$D_{A\text{ef}} = \frac{\epsilon}{\tau} \cdot D_{AB} \quad (2.9)$$

Donde:

$D_{A\text{ef}}$ : Difusividad efectiva del  $H_2S(g)$  en el medio poroso ( $m^2/s$ )

$D_{AB}$ : Difusividad del  $H_2S(g)$  en la mezcla de  $CH_4(g)$  y  $CO_2(g)$  ( $m^2/s$ )

El valor de  $D_{AB}$  se calcula mediante la ecuación 2.10, deducida por Wilke-Lee y es aplicable a mezclas de gases no polares o mezclas de gas polar con no polar (Treybal, 2001).

$$D_{AB} = \frac{(0,00107 - 0,000246 \cdot \sqrt{(1/M_A) + (1/M_B)}) \cdot T^{2/3} \cdot \sqrt{(1/M_A) + (1/M_B)}}{P_i \cdot (r_{AB})^2 \cdot f(K \cdot T / \epsilon_{AB})} \quad (2.10)$$

Siendo:

$M_A$  y  $M_B$ : Masa molar del  $H_2S(g)$  y masa molar promedio de la mezcla de  $CH_4(g)$  y  $CO_2(g)$ , respectivamente (kg/kmol)

$T$ : Temperatura absoluta del sistema (K)

$P_i$ : Presión total absoluta del sistema (atm)

$r_{AB}$ : Separación molecular de colisión () y se obtiene mediante las ecuaciones 2.11 y 2.12

$f(K \cdot T / \epsilon_{AB})$ : Función de colisión, se determina a partir del procedimiento que se plantea en la literatura (Treybal, 2001).

$$r_{AB} = \frac{r_A + r_B}{2} \quad (2.11)$$

$$r_{A,B} = 1,18 \cdot v_{A,B}^{1/3} \quad (2.12)$$

Donde:

$r_{A,B}$ : Radio de la molécula (Å)

$v$ : Volumen molar del biogás ( $cm^3/mol$ ) a su temperatura normal de ebullición

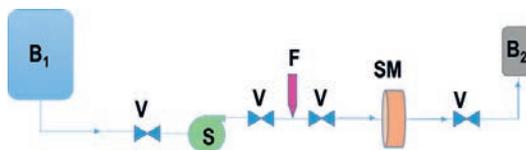
Una vez que se conocen la porosidad y tortuosidad de las membranas vítreas y de zeolita natural cubana y la difusividad del  $H_2S(g)$  en la mezcla de  $CH_4(g)$  y  $CO_2(g)$ , se calcula a partir de la ecuación 2.9 la difusividad efectiva del  $H_2S(g)$  en las 50 membranas vítreas y 50 membranas de zeolita natural cubana, hallando el valor promedio.

### 2.3. Sistema experimental empleado en la purificación de biogás a escala de laboratorio

Una vez obtenidas las membranas, estas se emplean en un sistema experimental, con el propósito de conocer su eficiencia en la remoción de  $H_2S(g)$  presente en el

biogás. Para ello se cuenta con una bolsa de nailon STEDIM de 50 L de capacidad a temperatura ambiente y 101,3 kPa, que contiene biogás obtenido a partir de heces de ganado vacuno por investigadores y estudiantes del Grupo de Ingeniería Ambiental, perteneciente al CIPRO. Esta bolsa se conecta a un sistema cerrado, conformado por un flujómetro (marca Gracco Gear Assy G3000, Meter-Part Number 239-716 (5-230 L/h)), un soporte para las membranas y un conjunto de seis bolsas de nailon STEDIM de 1 L (temperatura ambiente y 101,3 kPa). Para las conexiones se emplean mangueras de silicona y presillas, garantizando la hermeticidad del sistema (figura 2.3).

En este sistema, las membranas se colocan en el interior del soporte. Una vez realizadas todas las conexiones y selladas, se abre la válvula para que circule el biogás. Antes de comenzar el proceso de purificación, se procede a determinar la concentración de  $\text{CH}_4(\text{g})$ ,  $\text{CO}_2(\text{g})$  y  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  inicial y una vez concluido, se determinan las concentraciones de  $\text{CH}_4(\text{g})$ ,  $\text{CO}_2(\text{g})$  y  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  final presentes en el biogás recolectado en las seis bolsas.



Leyenda:

B1: Bolsa de 50 L STEDIM con biogás (temperatura ambiente y 101,3 kPa); S: Soplador; F: Rotámetro (marca Gracco Gear Assy G3000, Meter-Part Number 239-716 (5-230 L/h)); SM: Soporte para las membranas; B2: Seis bolsas STEDIM de 1 L (temperatura ambiente y 101,3 kPa); V: Válvulas.

Figura 2.3. Sistema experimental empleado en la purificación de biogás a escala de laboratorio

### 2.3.1. Caracterización del biogás y cálculos fundamentales relacionados con el proceso de purificación de biogás

Para determinar la composición del biogás, se emplea un analizador portátil automático modelo MX21 (0 – 200 mg/L) (figura C.4 de los anexos), que cuenta con

detectores de  $\text{CH}_4(\text{g})$ ,  $\text{CO}_2(\text{g})$  y  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ , entre otros gases. Para conocer la composición del biogás, se acopla la bolsa que lo contiene a la entrada del equipo, el cual se conecta para proceder a la lectura en la pantalla del mismo. El biogás con el cual se realizan las corridas experimentales tiene como promedio, una composición inicial de 65% de  $\text{CH}_4(\text{g})$ , 33% de  $\text{CO}_2(\text{g})$ , 1,78% de  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  y 0,2% de otros gases.

Luego de conocer la concentración inicial y final de  $\text{CH}_4(\text{g})$ ,  $\text{CO}_2(\text{g})$  y  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  presentes en el biogás, se calcula el porcentaje de remoción de cada uno de estos componentes, mediante la ecuación 2.13.

$$\% \text{ Remoción} = \frac{\text{Concentración}_{\text{inicial}} - \text{Concentración}_{\text{final}}}{\text{Concentración}_{\text{inicial}}} \cdot 100 \quad (2.13)$$

Además, se obtiene el flujo volumétrico de  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  inicial y final en el biogás, una vez efectuado el proceso de purificación, según se plantea en la ecuación 2.14.

$$Q_v(\text{H}_2\text{S})_{i,f} = x_{\text{A},i,f} \cdot Q_{op} \quad (2.14)$$

Siendo:

$Q_v(\text{H}_2\text{S})_{i,f}$ : Flujo volumétrico de  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  inicial y final en el biogás, respectivamente (L/h)

$x_{\text{A},i,f}$ : Fracción volumétrica de  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  inicial y final en el biogás, respectivamente (-)

$Q_{op}$ : Flujo de operación del sistema de purificación de biogás (L/h), considerando que se mantiene prácticamente constante

Por tanto, a partir de las ecuaciones 2.15 y 2.16 se calcula el flujo másico de  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  inicial y final en el biogás y la masa de  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  que se remueve por hora en el proceso de purificación de biogás, respectivamente.

$$Q_m(\text{H}_2\text{S})_{i,f} = d(\text{H}_2\text{S}) \cdot Q_v(\text{H}_2\text{S})_{i,f} \quad (2.15)$$

Donde:

$Q_m(\text{H}_2\text{S})_{i,f}$ : Flujo másico de  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  inicial y final en el biogás, respectivamente (g/h)

$$d(H_2S): \text{Densidad del } H_2S(g) \text{ (g/L)}$$

$$m(H_2S)_{\text{remueve}} = Q_m(H_2S)_i - Q_m(H_2S)_f \quad (2.16)$$

Siendo:

$m(H_2S)_{\text{remueve}}$ : Masa de  $H_2S(g)$  que se remueve por hora en el proceso de purificación de biogás (g/h)

El conocimiento de la masa de  $H_2S(g)$  que se remueve por hora en el proceso de purificación de biogás empleando las membranas vítreas y de zeolita natural cubana, permite realizar cálculos relacionados con el proceso, tales como: a partir de la ecuación 2.17 se calcula la relación entre la masa de  $H_2S(g)$  que se remueve por hora en el proceso de purificación de biogás, con respecto a la suma de la masa de vidrio de borosilicato o zeolita natural cubana y la masa del  $ZnO(s)$  empleadas en la síntesis de estas membranas, según información de las tablas 2.1 y 2.2.

$$\frac{g(H_2S)}{g(\text{Vidrio o zeolita} + ZnO) \cdot h} = \frac{m(H_2S)_{\text{remueve}}}{m(\text{Vidrio o zeolita} + ZnO)} \quad (2.17)$$

Donde:

$\frac{g(H_2S)}{g(\text{Vidrio o zeolita} + ZnO) \cdot h}$ : Relación entre la masa de  $H_2S(g)$  que se remueve por hora en el proceso de purificación de biogás, con respecto a la suma de la masa de vidrio de borosilicato o zeolita natural cubana y la masa del  $ZnO(s)$  empleadas en la síntesis de estas membranas.

$m(\text{Vidrio o zeolita} + ZnO)$ : Suma de la masa de vidrio de borosilicato o zeolita natural cubana y la masa de  $ZnO(s)$ , empleadas en la síntesis de estas membranas (g)

Además, si se conoce el volumen de  $H_2S(g)$  que se remueve por hora en el proceso de purificación de biogás (ecuación 2.18), se obtiene la relación entre este y el volumen de las membranas vítreas o de zeolita natural cubana, según se plantea en la ecuación 2.19.

$$V(H_2S)_{\text{remueve}} = Q_v(H_2S)_i - Q_v(H_2S)_f \quad (2.18)$$

Siendo:

$V(H_2S)_{remueve}$ : Volumen de  $H_2S(g)$  que se remueve por hora en el proceso de purificación de biogás (L/h).

$$\frac{m^3(H_2S)}{m^3(\text{vítrea o zeolita}) \cdot h} = \frac{V(H_2S)_{remueve}}{1\,000 \cdot V_m} \quad (2.19)$$

Donde:

$\frac{m^3(H_2S)}{m^3(\text{vítrea o zeolita}) \cdot h}$ : Relación entre el volumen de  $H_2S(g)$  que se remueve por hora en el proceso de purificación de biogás, con respecto al volumen de las membranas vítreas o de zeolita natural cubana.

$V_m$ : Volumen de las membranas vítreas o de zeolita natural cubana ( $m^3$ ) y se obtiene a partir de la ecuación 2.20.

$$V_m = \frac{\pi}{4} \cdot D^2 \cdot L \quad (2.20)$$

Donde:

$V_m$ : Volumen de la membrana ( $m^3$ ).

D: Diámetro de la membrana (m).

L: Altura o espesor de la membrana (m).

También se conoce mediante la ecuación 2.21, la relación entre la masa de  $H_2S(g)$  que se remueve por hora con respecto al volumen de biogás purificado.

$$\frac{g(H_2S)}{m^3_{biogás} \cdot h} = \frac{1\,000 \cdot m(H_2S)_{remueve}}{Q_{op}} \quad (2.21)$$

Donde:

$\frac{g(H_2S)}{m^3_{biogás} \cdot h}$ : Relación entre la masa de  $H_2S(g)$  que se remueve por hora con respecto al volumen de biogás purificado.

Las ecuaciones anteriormente planteadas permiten comparar el proceso de purificación de biogás empleando las membranas vítreas y de zeolita natural cubana.

### 2.3.2. Condiciones de operación

Para la operación del sistema que se muestra en la figura 2.3, se desarrollan dos diseños de experimento  $5^1 3^1 2^1$ , con dos réplicas, para un total de 90 corridas experimentales, con el propósito de conocer la influencia de los factores y niveles considerados en la variable respuesta: porcentaje de remoción de  $H_2S(g)$ . Tanto para la purificación de biogás empleando membranas vítreas como membranas de zeolita natural cubana, los factores y niveles seleccionados se reportan en la tabla 2.6.

Tabla 2.6. Factores y niveles de los diseños de experimento para la purificación de biogás

Factores	Niveles				
Masa de ZnO(s) (g)	0	0,79	1,58	2,37	3,16
Flujo de operación (Qop) (L/h)	5		10		15
Diámetro de las partículas de carbón (Dpc) (mm)	< 0,067			0,067-0,13	

Los valores para el flujo de operación del biogás, se establecen a partir de los resultados obtenidos en trabajos anteriores (Fernández, 1999); (Rodríguez, 2009).

### 2.4. Modelos fenomenológicos considerados en el proceso de purificación de biogás

En la difusión de gases en sólidos porosos, se pueden identificar tres tipos de mecanismos de difusión (Geankoplis, 1998); (Geankoplis, 2003); (Hadjiconstantinou, 2006); (Webb, 2006):

- Difusión de gases de Knudsen: tiene lugar cuando  $N_{Kn} \geq 10$
- Difusión de gases en la región de transición: ocurre si  $0,01 < N_{Kn} < 10$
- Difusión molecular de gases o de Fick: se presenta cuando  $N_{Kn} \leq 0,01$

Para identificar el tipo de difusión que tiene lugar en la membrana es necesario determinar el número de Knudsen ( $N_{Kn}$ ), a partir de la ecuación 2.22 (Geankoplis, 2003); (Javadpour y Fischer, 2007).

$$N_{Kn} = \lambda / (2 \cdot \bar{r}) \quad (2.22)$$

Donde:

$\lambda$ : Trayectoria libre media (distancia promedio que una molécula de gas recorre antes de chocar con otra) (m).

$\bar{r}$ : Radio promedio de los poros (m).

La trayectoria libre media se obtiene mediante la ecuación 2.23 (Geankoplis, 1998); (Mulder, 2004).

$$\lambda = \frac{3,2\mu}{P_t} \sqrt{\frac{R \cdot T}{2 \cdot \pi \cdot M}} \quad (2.23)$$

Donde:

$\mu$ : Viscosidad dinámica del fluido (Pa·s).

$P_t$ : Presión total absoluta del sistema (N/m<sup>2</sup>).

R: Constante universal de los gases ideales (8,31·10<sup>3</sup> N·m/(kmol·K)).

T: Temperatura absoluta del sistema (K).

M: Masa molar promedio del biogás (kg/kmol).

En dependencia del tipo de difusión que tenga lugar en la membrana, se utiliza una expresión específica para el cálculo de la densidad de flujo molar de H<sub>2</sub>S(g).

En el caso de la difusión de Knudsen, se emplea la ecuación 2.24 (Geankoplis, 1998); (Treybal, 2001); (Geankoplis, 2003), para el cálculo de la densidad de flujo molar de H<sub>2</sub>S(g) ( $N_A$ ).

$$N_A = \frac{D_{KA} \cdot P_t}{R \cdot \bar{T} \cdot L} \cdot (X_{A1} - X_{A2}) \quad (2.24)$$

Donde:

$D_{KA}$ : Difusividad de Knudsen (m<sup>2</sup>/s).

L: Altura o espesor de la membrana (m).

$X_{A1}$  y  $X_{A2}$ : Fracciones molares del componente a transferir en la entrada y salida de la membrana, respectivamente (-). Se consideran iguales a las fracciones

volumétricas pues se considera comportamiento de gas ideal en virtud de las bajas presiones.

Cuando la difusión de gases tiene lugar en la región de transición (Geankoplis, 1998); (Treybal, 2001); (Geankoplis, 2003), se utiliza la ecuación 2.25.

$$N_A = \frac{D_{AB} \cdot P_t}{\alpha \cdot R \cdot T \cdot L} \cdot \ln \frac{1 - \alpha \cdot x_{A2} + D_{AB}/D_{KA}}{1 - \alpha \cdot x_{A1} + D_{AB}/D_{KA}} \quad (2.25)$$

Donde:

$D_{AB}$ : Difusividad del  $H_2S(g)$  en la mezcla de  $CH_4(g)$  y  $CO_2(g)$  ( $m^2/s$ ).

$\alpha$ : Factor de relación de flujo (-).

Si la difusión que tiene lugar es del tipo de Fick, el cálculo de la densidad de flujo molar de  $H_2S(g)$ , se efectúa a partir del desarrollo matemático que se plantea a continuación.

Considerando la membrana como un cuerpo plano con transporte de A en Z, se trabaja con la ecuación de continuidad para el componente A, mostrada en la ecuación 2.26.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r N_{Ar}) + \frac{1}{r} \frac{\partial N_{A\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial N_{Az}}{\partial z} \right) = R_A \quad (2.26)$$

$\frac{\partial C_A}{\partial t} = 0$ : Porque se considera estado estacionario.

$\frac{\partial}{\partial r} (r N_{Ar}) = \frac{\partial N_{A\theta}}{\partial \theta} = 0$ : Considerando que la difusión solo tiene lugar en la dirección principal de flujo (z).

$R_A = 0$ : Porque en una reacción heterogénea la velocidad de producción no aparece en la ecuación diferencial, sino en la condición límite correspondiente a la superficie sobre la que tiene lugar la reacción (Bird y col., 2007).

Quedando entonces:  $\frac{\partial N_{Az}}{\partial z} = 0$ , lo que significa que es constante en la dirección z. Luego, a partir de la Ley de Fick se obtiene la ecuación 2.27:

$$N_{Az} = -D_{AB} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad (2.27)$$

Siendo:

$N_{Az} = N_A$ : Densidad de flujo molar de  $H_2S(g)$  ( $kmol/m^2 \cdot s$ ).

$\frac{\partial C_A}{\partial z}$ : Gradiente de concentración de  $H_2S(g)$  en la dirección  $z$ .

Despejando e integrando la ecuación 2.27, se alcanza como resultado la ecuación 2.28 que se muestra a continuación.

$$N_A = \frac{D_{AB} \cdot (C_{Ai} - C_{As})}{L} \quad (2.28)$$

Donde:

$C_{Ai}$ : Concentración de  $H_2S(g)$  en el biogás antes de entrar a la membrana ( $kmol/m^3$ ).

$C_{As}$ : Concentración de  $H_2S(g)$  en el biogás al salir de la membrana ( $kmol/m^3$ ).

En el desarrollo matemático anterior se aplicó la ley de Fick considerando a la membrana como un sólido homogéneo; sin embargo, las membranas obtenidas, son sólidos porosos que poseen canales o espacios vacíos interconectados que afectan a la difusión (poros) (Geankoplis, 1998); (Benítez, 2002); (Geankoplis, 2003). Por esto es conveniente tener en cuenta la porosidad y tortuosidad de las membranas; para lo cual se sustituye  $D_{AB}$  por  $D_{Aef}$  que comprende ambas características estructurales de las membranas (ecuación 2.9), obteniéndose la ecuación 2.29 para el cálculo de la densidad de flujo molar de  $H_2S(g)$  (Benítez, 2002); (Geankoplis, 1998); (Levenspiel, 1999); (Treybal, 2001); (Geankoplis, 2003); (Webb, 2006); (Bird y col., 2007).

$$N_A = \frac{D_{Aef} \cdot (C_{Ai} - C_{As})}{L} \quad (2.29)$$

Después de conocer la densidad de flujo molar de  $H_2S(g)$  en el proceso de purificación de biogás empleando las membranas vítreas y de zeolita natural cubana, mediante la ecuación 2.30 se calcula la densidad de flujo másico de  $H_2S(g)$ .

$$W_A = N_A \cdot M_A \quad (2.30)$$

Siendo:

$W_A$ : Densidad de flujo másico de  $H_2S(g)$  ( $kg/m^2 \cdot s$ ).

$M_A$ : Masa molar del  $H_2S(g)$  ( $kg/kmol$ ).

## 2.5. Procedimiento para el cálculo de la densidad de flujo molar de $H_2S(g)$ a partir de los resultados experimentales

El cálculo de la densidad de flujo molar de  $H_2S(g)$ , partiendo de los resultados experimentales, se realiza mediante la ecuación 2.31.

$$N_{Aexp} = \Delta N_A = N_{Ai} - N_{Af} \quad (2.31)$$

Donde:

$N_{Aexp} = \Delta N_A$ : Densidad de flujo molar de  $H_2S(g)$  ( $kmol/m^2 \cdot s$ ).

$N_{Ai}$  y  $N_{Af}$ : Flujo específico de  $H_2S(g)$  inicial y final, respectivamente ( $kmol/m^2 \cdot s$ ).

Los valores de  $N_{Ai}$  y  $N_{Af}$  se calculan empleando la ecuación 2.32.

$$N_{Ai,f} = \frac{n_{Ai,f}}{A_p} \quad (2.32)$$

Siendo:

$N_{A,i}$ : Flujo molar de  $H_2S(g)$  inicial y final, respectivamente ( $kmol/s$ ).

$A_p$ : Área presentada al fluido o área de transferencia de las membranas ( $m^2$ ).

El flujo molar de  $H_2S(g)$  inicial y final, se obtiene a partir de la ecuación 2.33.

$$n_{Ai,f} = X_{Ai,f} Q_{op} \cdot \frac{d(H_2S)}{M(H_2S)} \quad (2.33)$$

Donde:

$X_{A,i}$ : Fracción volumétrica de  $H_2S(g)$  inicial y final en el biogás, respectivamente (-).

$Q_{op}$ : Flujo de operación del sistema de purificación de biogás ( $m^3/s$ ).

$d(H_2S)$ : Densidad del  $H_2S(g)$  ( $kg/m^3$ ).

$M(H_2S)$ : Masa molar del  $H_2S(g)$  ( $kg/kmol$ ).

A continuación se muestra el procedimiento para el cálculo del área de transferencia de las membranas vítreas y de zeolita natural cubana empleadas, ya que es el área que ofrecen los poros para el paso del fluido y se calcula mediante la ecuación 2.34 (Martín y Font, 2011).

$$A_p = a_s \cdot V_m \quad (2.34)$$

Donde:

$A_p$ : Área de transferencia de las membranas vítreas y de zeolita natural cubana ( $m^2$ ).

$a_s$ : Área superficial específica del medio poroso ( $m^{-1}$ ).

$V_m$ : Volumen del medio poroso, para este estudio, volumen de la membrana ( $m^3$ ) (ecuación 2.20).

El área superficial específica del medio poroso, considerando que las partículas que conforman las membranas son esféricas, se calcula a partir de la ecuación 2.35.

$$a_s = a_{so} \cdot (1 - \epsilon) \quad (2.35)$$

Siendo:

$a_{so}$ : Área superficial específica de una partícula ( $m^{-1}$ ).

$\epsilon$ : Porosidad de las membranas (-).

Si la partícula es una esfera, entonces su área superficial específica se obtiene según la ecuación 2.36 (Abu-Ein, 2009); (Martín y Font, 2011).

$$a_{so} = \frac{6}{d_r} \quad (2.36)$$

Donde:

$D_i$ : Diámetro de una partícula esférica (m).

Conociendo que el diámetro equivalente de una partícula no esférica () es el diámetro que poseería una esfera, cuya relación área superficial a su volumen fuese igual a la que posee la partícula, se puede calcular a partir de la ecuación 2.37.

$$d_i = \frac{d_p}{\varphi_s} \quad (2.37)$$

Para sólidos triturados,  $\varphi_s$  puede considerarse entre 0,5 y 0,7 (Levenspiel, 1999) y se conoce que para el vidrio molido su valor es 0,65 (McCabe y col., 1998). Luego, sustituyendo el factor de forma y las ecuaciones 2.36 y 2.37, en la ecuación 2.35, se obtiene la ecuación 2.38:

$$a_s = \frac{3,9}{d_p} \cdot (1-\epsilon) \quad (2.38)$$

Posteriormente, sustituyendo la ecuación 2.38 y el volumen de la membrana en la ecuación 2.34, se obtiene el área presentada al fluido o de transferencia de las membranas.

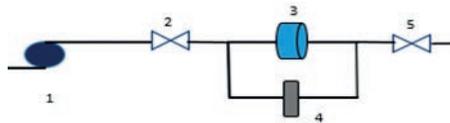
## 2.6. Propuesta para el tratamiento de las membranas al concluir el tiempo de operación

Durante la operación del sistema de purificación de biogás, se determina el tiempo de operación de las membranas vítreas y de zeolita natural cubana. Este, es el tiempo en el que el biogás supera el LMP, según la norma vigente de referencia (NOM-137-SEMARNAT-2003, 2003), al finalizar el proceso de purificación de biogás. Para ello se realizan tres mediciones diarias de la concentración final de  $H_2S(g)$  en el biogás. Al transcurrir dos meses de trabajo se realiza la caracterización química de tres membranas vítreas y de zeolita natural cubana, mediante difractogramas por el método de polvo y se registran en un equipo Philips modelo PW – 1710, que pertenece al Departamento de Caracterización de Materiales (DCM) del CIPIMM.

Una vez alcanzados los valores de concentración de  $H_2S(g)$  en el biogás, coincidentes con el LMP en el proceso de purificación de biogás, se procede a realizar la caracterización estructural y funcional de seis membranas de cada tipo, siguiendo los procedimientos que se describen en el epígrafe 2.2.

En la literatura consultada (Zapata, 2006); (Al-Amoudi y Lovitt, 2007), se describen varios tratamientos para la limpieza de las membranas al concluir su tiempo de operación, entre los más empleados se encuentra el tratamiento de limpieza con aire, limpieza con aire y agua y limpieza con reactivos químicos.

Debido a que las membranas vítreas y de zeolita natural cubana, se emplean para la purificación de biogás, se propone iniciar el tratamiento de limpieza con aire a un flujo de operación de 30 L/h. El mismo se realiza empleando un soplador ILMVAC GmbH Typ 400 171 (0-60 L/h, 230 V, 50/60 Hz) que pertenece al CIPRO. Al mismo se conecta el soporte que contiene la membrana y un manómetro, para medir la caída de presión que se produce en el flujo de aire entre la entrada y salida de la membrana. Esta se coloca en el soporte en posición contraria a como se hizo pasar el flujo de biogás a tratar, permitiendo la extracción de sólidos ocluidos en los poros de la misma. La operación se realiza midiendo la caída de presión a medida que circula el flujo de aire. Un esquema general del sistema experimental utilizado se presenta en la figura 2.4.



Leyenda:

S: Soplador ILMVAC GmbH Typ 400 171 (0-60 L/h, 230 V, 50/60 Hz).

V: Válvulas.

SM: Soporte para colocar la membrana.

M: Manómetro.

Figura 2.4. Esquema del sistema experimental empleado para la limpieza con aire

Para determinar si el tratamiento es efectivo, se compara la caída de presión de una membrana antes de iniciarse el proceso de purificación de biogás, con la caída de presión que se va obteniendo en la limpieza con aire hasta que esta última tenga un valor constante. Además, se comparan las masas de las membranas al iniciar y finalizar el tratamiento de limpieza con aire, para poder afirmar que se extraen los sólidos que se encuentran en los poros de las membranas.

## 2.7. Consideraciones para la selección del equipamiento y la valoración económica del proceso de purificación de biogás

El equipamiento tecnológico que se propone permitirá la purificación de 1,4 m<sup>3</sup> de biogás diario (Sosa y col., 2014), cantidad necesaria para la cocción de tres comidas de una familia de cinco personas. La valoración económica se realiza con el propósito de calcular el costo de operación y los materiales necesarios para efectuar el proceso de purificación de biogás en un año, partiendo de las siguientes consideraciones:

- Cantidad de membranas necesarias en el proceso.
- Flujo de operación.
- Horas de trabajo al día: 24.
- Días de trabajo al mes: 30.
- Meses de trabajo al año: 12.
- Costo de la electricidad: 0,096 \$/kWh.
- Precio del combustible: 1,10 \$/L.
- El transporte recorre 12 km por litro de combustible.

Para el cálculo del costo de producción de las membranas, se emplea la ecuación 2.39.

$$C_{PM} = C_{MP} + C_{FA} + C_T \quad (2.39)$$

Donde:

$C_{PM}$ : Costo de producción de las membranas (\$).

$C_{MP}$ : Costo de las materias primas (\$).

$C_{FA}$ : Costo de las facilidades auxiliares (\$).

$C_T$ : Costo de transportación de las materias primas (\$).

El costo de las materias primas, facilidades auxiliares y de transportación de las materias primas se determina a partir de las expresiones 2.40, 2.41 y 2.42, respectivamente.

$$C_{MP} = \text{Cantidad utilizada} \cdot \text{Costo unitario} \quad (2.40)$$

$$C_{FA} = \text{Consumo de energía eléctrica} \cdot \text{Costo electricidad} \quad (2.41)$$

$$C_T = \text{Distancia} \cdot \text{Consumo de combustible} \cdot \text{Precio de combustible} \quad (2.42)$$

Para el cálculo del costo de los materiales necesarios en el proceso de purificación de biogás empleando las membranas vítreas y de zeolita natural cubana, se considera:

- Costo de un soporte para las membranas: 1,46 CUC (Porex, 2016)
- Costo de una válvula: 0,92 CUC (Simex, 2015)
- Costo de una bolsa de nailon para el almacenamiento del biogás: 0,45 CUC (Escobar, 2016).

Todos los costos se actualizan para el año 2016, a partir de los índices de Marshall and Swift según se recomienda por (Fernández y col., 2013). Además, se analizan los impactos positivos sobre el medio ambiente que representa el empleo del biogás como fuente renovable de energía.

## 2.8. Conclusiones parciales

1. Se reportan las masas de las materias primas y operaciones que se realizan en la síntesis de las membranas vítreas y de zeolita natural cubana; así como la definición del diseño de experimento necesario para efectuar el tratamiento térmico de las membranas de zeolita natural cubana.
2. Se describen los ensayos basados en técnicas avanzadas a nivel internacional que permiten obtener información sobre las características estructurales y funcionales de las membranas obtenidas.

3. Para la purificación de biogás se proponen dos diseños de experimento tomando como factores: la masa de  $\text{ZnO(s)}$ , el flujo de operación del proceso de purificación de biogás y el diámetro de las partículas de carbón vegetal empleado en la síntesis de las membranas, con el propósito de conocer su influencia en la remoción de  $\text{H}_2\text{S(g)}$ .
4. Se presenta el procedimiento a seguir para identificar el mecanismo por el cual ocurre el proceso de remoción de  $\text{H}_2\text{S(g)}$ , para mediante el modelo fenomenológico poder calcular la densidad de flujo molar de  $\text{H}_2\text{S(g)}$ .
5. Se exponen las ecuaciones a emplear para el cálculo de la densidad de flujo molar de  $\text{H}_2\text{S(g)}$ , según los resultados experimentales.
6. Se propone el tratamiento que se debe realizar con las membranas al concluir su tiempo de operación, así como el sistema a emplear para la purificación de  $1,4 \text{ m}^3/\text{día}$  de biogás y el procedimiento para su valoración económica.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados correspondientes a la síntesis de las membranas, su caracterización estructural y funcional, realizando el análisis en cuanto a la variación de estas características con respecto a la composición de las membranas. Además, se estudian los resultados de la purificación de biogás, analizando las variables significativas a partir de los resultados de los diseños de experimento. Se identifica el mecanismo por el cual ocurre el proceso, calculando la densidad de flujo molar de  $H_2S(g)$  según los resultados del modelo fenomenológico y los experimentales, comparando ambos. Por último, se propone el tratamiento a seguir con las membranas al concluir su tiempo de operación, así como el sistema de purificación de  $1,4\text{ m}^3$  de biogás diario y su valoración económica.

#### 3.1. Síntesis de las membranas

En la presente investigación se realiza la síntesis de 20 tipos de membranas diferentes, de ellas 10 a partir de materiales vítreos de desechos y el resto de zeolita

natural cubana, según el procedimiento que se muestra en el epígrafe 2.1 e información de las tablas 2.1 y 2.2, obteniéndose un total de 420 membranas.

La síntesis de las membranas vítreas con 2,37 g y 3,16 g de ZnO(s), se realiza por primera vez. En el caso de las membranas de zeolita natural cubana, nunca antes se habían sintetizado por lo que es novedoso todo lo concerniente a ellas.

De manera similar a los trabajos de (Bárceñas, 2009); (Bárceñas, 2014), las membranas vítreas tienen como promedio diámetro de 0,0504 m ( $\pm$  0,0005 m) y espesor de 0,0064 m ( $\pm$  0,0002 m). En las membranas de zeolita natural cubana el diámetro coincide con el de las membranas vítreas y el espesor es 0,0069 m ( $\pm$  0,0002 m). En la figura 3.1 (a y b), se observan algunas de las membranas obtenidas.



Figura 3.1. Membranas. a) Vítreas, b) Zeolita natural cubana

### *3.1.1. Diseño de experimento para el tratamiento térmico de las membranas de zeolita natural cubana*

Para las membranas de zeolita natural cubana, se procede teniendo en cuenta las características de la zeolita con fase predominante Clinoptilolita (Jordán, 2005); (Jordán, 2007), además de los factores y niveles expuestos en la tabla 2.3. Los resultados para la masa de las membranas de zeolita natural cubana al finalizar el tratamiento térmico se muestran en la tabla 3.1.

Al efectuar las 36 corridas experimentales se observa que la menor masa de las membranas de zeolita natural cubana, se alcanza cuando el tratamiento térmico se realiza para los mayores valores de temperatura máxima y tiempo de exposición a la misma, coincidiendo con los resultados obtenidos para el tratamiento térmico

de las membranas vítreas, determinado por (Bárceñas, 2009); (Bárceñas, 2014) y ratificados en este trabajo. En el diagrama de Pareto de la figura 3.2 y tabla B.1 de los anexos, se muestra la influencia significativa que tienen en la variable respuesta, los dos factores considerados, en los niveles previstos. El comportamiento de los factores es inversamente proporcional al de la variable respuesta (figura 3.3), lo que se atribuye a que un aumento de la temperatura máxima en el tratamiento térmico y el tiempo de exposición a la misma, favorece la combustión del carbón vegetal presente en las membranas de zeolita natural cubana.

Tabla 3.1. Masa promedio de las membranas de zeolita natural cubana al finalizar el tratamiento térmico

Corridas	Temperatura máxima (°C)	Tiempo total a la máxima temperatura (min)	Masa promedio de las membranas de zeolita natural cubana (g)		
1	450	60	19,83	19,81	19,84
2	450	90	19,67	19,66	19,68
3	450	120	19,60	19,62	19,59
4	500	60	19,75	19,73	19,74
5	500	90	19,58	19,57	19,59
6	500	120	19,55	19,53	19,56
7	550	60	19,36	19,34	19,37
8	550	90	19,11	19,12	19,09
9	550	120	19,08	19,09	19,08
10	600	60	19,10	19,09	19,11
11	600	90	19,02	19,03	19,02
12	600	120	19,00	19,02	19,01

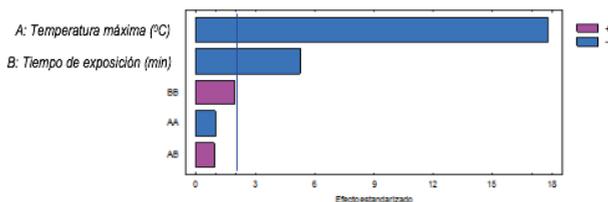


Figura 3.2. Diagrama de Pareto para la masa de las membranas de zeolita natural cubana

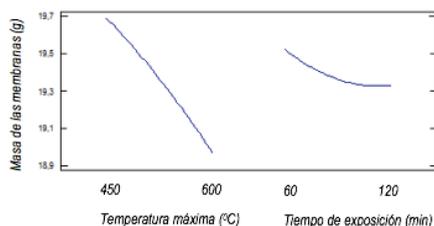


Figura 3.3. Efectos de los factores considerados en la masa de las membranas de zeolita natural cubana

El modelo de regresión que se ajusta según estos resultados se observa en la ecuación 3.1.

$$M_z = 22,092 - 0,0046 \cdot T_{\text{máx}} - 0,0032 \cdot t \quad (R^2 = 91,07\%) \quad (3.1)$$

Siendo:

$M_z$ : Masa de las membranas de zeolita natural cubana (g)

$T_{\text{máx}}$ : Temperatura máxima en el tratamiento térmico (°C)

$t$ : Tiempo de exposición a la temperatura máxima (min)

Se esperaban resultados similares a los obtenidos en la síntesis de las membranas vítreas, pero las muestras sometidas a 600°C no cumplen con los requisitos de estabilidad en su estructura, como indica la figura 3.4, evidenciándose lo que plantea la literatura (Jordán, 2005); (Jordán, 2007), para las zeolitas donde predomina la fase Clinoptilolita, a partir de los 600°C se modifica su estructura.



Figura 3.4. Membrana de zeolita natural cubana expuesta a 600°C

Por tanto, se establece para el tratamiento térmico de las membranas de zeolita natural cubana, temperatura máxima igual a 550°C y tiempo de exposición a la misma, igual a 90 min. A partir de estos resultados, se define como tratamiento térmico, una rampa de calentamiento aumentando la temperatura hasta 450°C, donde se realiza una parada de 10 min y luego se incrementa la temperatura hasta 500°C, manteniéndose durante 10 min, para posteriormente aumentar la temperatura hasta los 550°C, siendo constante durante 90 min para lograr la mayor combustión del carbón vegetal posible. La operación concluye con un enfriamiento en el interior del horno, para una duración total de 880 min (14,7 h) y de esta forma evitar el choque térmico y que la estructura de las membranas no se afecte por la presencia de los gases de la combustión (figura 3.5).

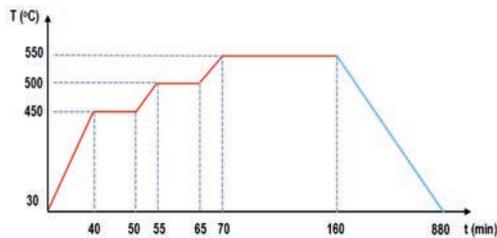


Figura 3.5. Tratamiento térmico aplicado a las membranas de zeolita natural cubana

### 3.2. Características estructurales y funcionales de las membranas

Una vez efectuada la síntesis de las membranas, se procede a realizar la caracterización estructural y funcional de las mismas. Los ensayos realizados permiten conocer el radio de los poros, porosidad, tortuosidad y permeabilidad de las membranas, así como la difusividad efectiva del  $H_2S(g)$  en las membranas, según el epígrafe 2.2.

#### 3.2.1. Radio de los poros a partir de la MEB

El conocimiento del radio de los poros de las membranas (Benito y col., 2004); (Mulder, 2004), es uno de los resultados más importantes que se pueden alcanzar cuando se trabaja con membranas. De todas las técnicas que permiten hallar el radio de los poros, la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), es la técnica de microscopía más empleada a nivel mundial, porque ofrece resultados precisos (Curtis y col., 2011); (Vijaya y col., 2012), permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, brindando información morfológica del material analizado (Torres y Mora, 2010). En la tabla 3.2 se observa el radio promedio de los poros de las membranas de zeolita natural cubana, a partir de los resultados de la MEB.

Tabla 3.2. Radio promedio de los poros de las membranas de zeolita natural cubana

Masa de ZnO(s) (g)	0,00	0,79	1,58	2,37	3,16
$(Dp_c < 0,067) \text{ mm}$					
$\bar{r} \cdot 10^6 \text{ (m)}$	2,72 ( $\pm 0,008 \cdot 10^{-6}$ )	2,71 ( $\pm 0,007 \cdot 10^{-6}$ )	2,70 ( $\pm 0,006 \cdot 10^{-6}$ )	2,69 ( $\pm 0,007 \cdot 10^{-6}$ )	2,68 ( $\pm 0,007 \cdot 10^{-6}$ )
$(0,067 < Dp_c < 0,13) \text{ mm}$					
$\bar{r} \cdot 10^6 \text{ (m)}$	2,73 ( $\pm 0,007 \cdot 10^{-6}$ )	2,72 ( $\pm 0,008 \cdot 10^{-6}$ )	2,71 ( $\pm 0,006 \cdot 10^{-6}$ )	2,70 ( $\pm 0,007 \cdot 10^{-6}$ )	2,69 ( $\pm 0,006 \cdot 10^{-6}$ )

Como se puede observar en las tablas 2.4 para las membranas vítreas y 3.2 para las membranas de zeolita natural cubana, el radio promedio de los poros ( $r_p$ ), varía entre 2,68 y  $36,70 \cdot 10^{-6}$  m, por lo que el diámetro de los poros se encontrará entre 5,36 y  $73,40 \cdot 10^{-6}$  m. Debido a esto, se puede afirmar que todas las membranas tienen una estructura macroporosa, según (Mulder, 2004); (Silva, 2006); (Webb, 2006); (Sotto, 2008), ya que el tamaño de los poros es superior a  $50 \cdot 10^{-9}$  m. Por tanto, con las membranas obtenidas se puede efectuar la operación de microfiltración, pues en la literatura consultada (Geankoplis, 1998); (Logan, 1999); (Geankoplis, 2003); (Benito y col., 2004); (Horacio, 2004); (Casis y col., 2010); (Sondergeld y col., 2010); (Escolástico, 2012) se plantea que esta operación es la que ocurre cuando el tamaño de los poros es superior a  $0,1 \cdot 10^{-6}$  m.

El análisis estadístico para conocer la influencia significativa de los factores considerados, masa de ZnO(s) y diámetro de las partículas de carbón vegetal que se reportan en la tabla 2.5, sobre la variable respuesta, o sea, el radio de los poros de las membranas vítreas, se realiza mediante el análisis de varianza para cada uno de los factores de manera independiente.

De la tabla ANOVA que se reporta en la tabla B.2 de los anexos, se conoce que el valor-P (0,7501) de la razón-F es mayor que 0,05, y por tanto, se puede afirmar que no existe diferencia estadísticamente significativa entre la media del radio de los poros de las membranas vítreas entre un nivel de masa de ZnO(s) y otro, con un 95,0% de confianza. Por el contrario, entre los dos niveles considerados para el diámetro de las partículas de carbón vegetal, sí existe diferencia estadísticamente significativa con respecto a la media del radio de los poros, ya que el valor-P (0,0032) es menor que 0,05, para un 95% de confianza.

En las figuras 3.6 (a y b) y 3.7 (a y b), se observan imágenes de la MEB realizada a las membranas vítreas con 0,00 g y 3,16 g de ZnO(s); respectivamente, para los dos diámetros de partículas de carbón vegetal considerados. En ellas se observa que para una misma masa de ZnO(s), el diámetro de los poros en las membranas vítreas es mayor cuando aumenta el diámetro de las partículas de carbón vegetal, comportamiento que está en correspondencia con los resultados estadísticos obtenidos.

En las figuras C.5, C.6 y C.7 de los anexos se observan las imágenes de la MEB para las membranas vítreas con 0,79 g, 1,58 g y 2,37 g de ZnO(s), para

ambos diámetros de partículas de carbón vegetal, evidenciándose el comportamiento anterior, lo que ratifica los resultados que fueron obtenidos en el grupo de investigación (Viera, 2015).

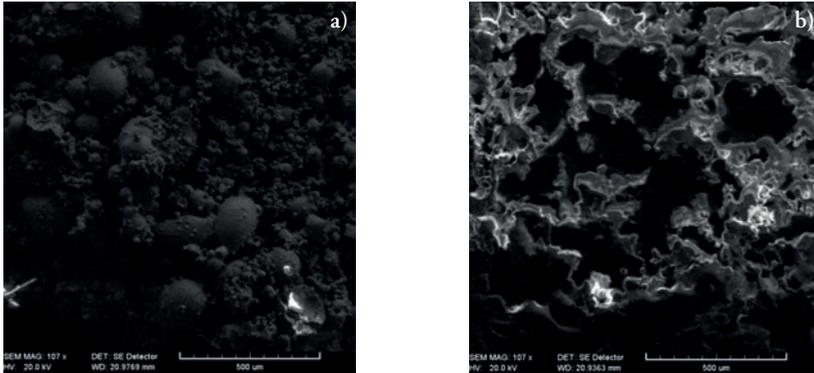


Figura 3.6. Imagen de MEB para la membrana vítrea con 0,00 g de ZnO(s)  
a) Dpc < 0,067 mm b) Dpc entre 0,067 mm y 0,13 mm

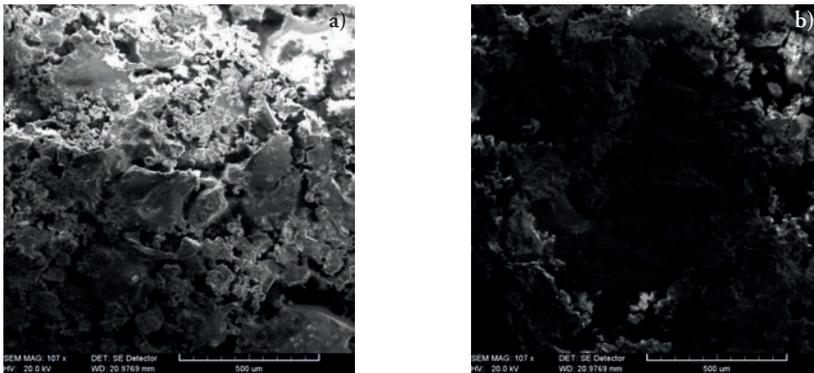


Figura 3.7. Imagen de MEB para la membrana vítrea con 3,16 g de ZnO(s)  
a) Dpc < 0,067 mm b) Dpc entre 0,067 mm y 0,13 mm

De manera contraria al comportamiento del radio de los poros de las membranas vítreas, la tabla ANOVA que se reporta en la tabla B.3 de los anexos indica para un 95% de confianza, que entre la media del radio de los poros de las membranas de zeolita natural cubana y los niveles de masa de ZnO(s) considerados, sí existe diferencia estadísticamente significativa (valor-P igual a 0,0133). Sin embargo, entre los niveles del diámetro de las partículas de carbón vegetal y la media del radio de los poros no ocurre lo mismo (valor-P igual a 0,3466). En la tabla 3.3 se reportan los resultados de las pruebas de múltiples rangos para el radio de los poros de las membranas de zeolita natural cubana, con respecto a los niveles de masa de ZnO(s).

Tabla 3.3. Pruebas de múltiples rangos para el radio de los poros de las membranas de zeolita natural cubana por masa de ZnO(s)

Contraste	Diferencia significativa	Diferencia
0 – 0,79	No	$1 \cdot 10^{-8}$
0 – 1,58	Sí	$2 \cdot 10^{-8}$
0 – 2,37	Sí	$3 \cdot 10^{-8}$
0 – 3,16	Sí	$4 \cdot 10^{-8}$
0,79 – 1,58	No	$1 \cdot 10^{-8}$
0,79 – 2,37	Sí	$2 \cdot 10^{-8}$
0,79 – 3,16	Sí	$3 \cdot 10^{-8}$
1,58 – 2,37	No	$1 \cdot 10^{-8}$
1,58 – 3,16	Sí	$2 \cdot 10^{-8}$
2,37 – 3,16	No	$1 \cdot 10^{-8}$

Los resultados de la comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras, indican los pares que muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95,0% de confianza.

En las figuras 3.8 (a y b) y 3.9 (a y b) se observan las imágenes de la MEB realizada a las membranas de zeolita natural cubana con 0,00 g y 3,16 g de ZnO(s); respectivamente, para ambos diámetros de partículas de carbón vegetal. En ellas

se observa que es menor el diámetro de los poros en las membranas de zeolita natural cubana con mayor masa de ZnO(s) y que para una misma masa de ZnO(s), es mayor cuando aumenta el diámetro de las partículas de carbón vegetal, demostrando que es el carbón vegetal el responsable de la formación de los poros en las membranas.

En las figuras C.8, C.9 y C.10 de los anexos se observan las imágenes de la MEB para las membranas de zeolita natural cubana con 0,79 g, 1,58 g y 2,37 g de ZnO(s), para ambos diámetros de partículas de carbón vegetal, ratificándose el comportamiento explicado anteriormente.

Al comparar las imágenes de la MEB entre ambos tipos de membranas, para una misma masa de ZnO(s), se observa que el diámetro de los poros en las membranas vítreas es mayor al de las membranas de zeolita natural cubana. Estos resultados confirman las consideraciones realizadas por la autora, al atribuir la formación de los poros en las membranas a la combustión del carbón vegetal presente en estas, ya que como se observa en las tablas 2.1 y 2.2, la masa de carbón vegetal en las membranas vítreas (4,21 g a 5,00 g) es siempre mayor que la empleada en las membranas de zeolita natural cubana (1,00 g). Además de la temperatura máxima del tratamiento térmico y el tiempo de exposición a la máxima temperatura.

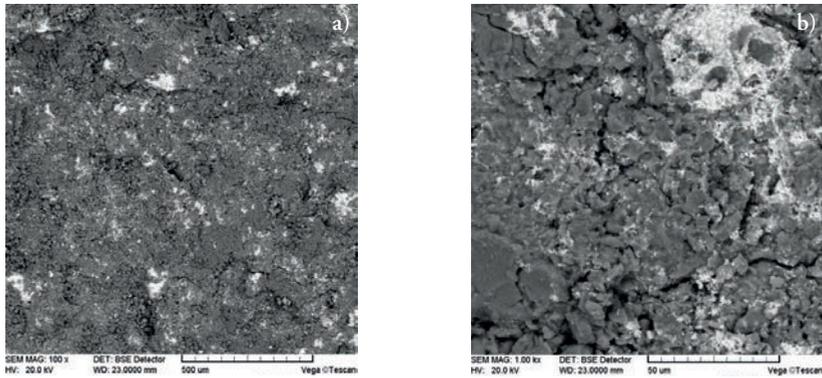


Figura 3.8. Imagen de MEB para la membrana de zeolita natural cubana con 0,00 g de ZnO(s)

a) Dpc < 0,067 mm    b) Dpc entre 0,067 mm y 0,13 mm

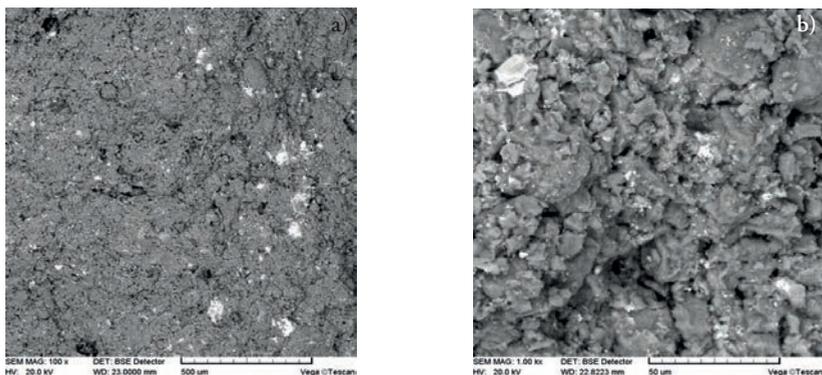


Figura 3.9. Imagen de MEB para la membrana de zeolita natural cubana con 3,16 g de ZnO(s)  
 a) Dpc < 0,067 mm b) Dpc entre 0,067 mm y 0,13 mm

### 3.2.2. Porosidad y tortuosidad de las membranas

La porosidad y tortuosidad de las membranas, son características estructurales que definen la eficiencia de las mismas, en la remoción de  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ . La determinación de la porosidad y tortuosidad se realiza a partir de las ecuaciones expuestas en el subepígrafe 2.2.2. En la tabla 3.4 se observan los valores promedios de las características estructurales anteriormente mencionadas, para las membranas vítreas y de zeolita natural cubana; respectivamente.

Tabla 3.4. Valores promedios de la porosidad y tortuosidad de las membranas vítreas y de zeolita natural cubana

Masa de ZnO(s) (g)	Dpc (mm)	Membranas vítreas		Membranas de zeolita natural cubana	
		$\varepsilon$ (-)	$\tau$ (-)	$\varepsilon$ (-)	$\tau$ (-)
0,00	< 0,067	0,4721 ( $\pm 0,0008$ )	2,12	0,3688 ( $\pm 0,0008$ )	2,71
0,79	< 0,067	0,4552 ( $\pm 0,0006$ )	2,20	0,3685 ( $\pm 0,0007$ )	2,71

Masa de ZnO(s) (g)	Dpc (mm)	Membranas vítreas		Membranas de zeolita natural cubana	
		$\varepsilon$ (-)	$\tau$ (-)	$\varepsilon$ (-)	$\tau$ (-)
1,58	< 0,067	0,3783 ( $\pm 0,0005$ )	2,64	0,3684 ( $\pm 0,0006$ )	2,71
2,37	< 0,067	0,3691 ( $\pm 0,0006$ )	2,71	0,3681 ( $\pm 0,0008$ )	2,72
3,16	< 0,067	0,3682 ( $\pm 0,0005$ )	2,72	0,3678 ( $\pm 0,0008$ )	2,72
0,00	0,067-0,13	0,6211 ( $\pm 0,0007$ )	1,61	0,3705 ( $\pm 0,0007$ )	2,70
0,79	0,067-0,13	0,5589 ( $\pm 0,0007$ )	1,79	0,3701 ( $\pm 0,0006$ )	2,70
1,58	0,067-0,13	0,4704 ( $\pm 0,0006$ )	2,13	0,3698 ( $\pm 0,0008$ )	2,70
2,37	0,067-0,13	0,4288 ( $\pm 0,0008$ )	2,33	0,3695 ( $\pm 0,0008$ )	2,71
3,16	0,067-0,13	0,3783 ( $\pm 0,0007$ )	2,64	0,3691 ( $\pm 0,0007$ )	2,71

Al realizar un análisis de cómo varía la porosidad de las membranas vítreas con la masa de ZnO(s) y el diámetro de las partículas de carbón vegetal, se puede observar que al aumentar la masa de ZnO(s) (lo que implica disminución de la masa de carbón vegetal (tabla 2.1)), decrece la porosidad de las membranas vítreas. Por otra parte, al aumentar el diámetro de las partículas de carbón vegetal, aumenta la porosidad, para una misma masa de ZnO(s).

Los comportamientos planteados anteriormente, coinciden con los reportados por (Bárceñas, 2014) y son los esperados por la autora, ya que la formación de los poros en las membranas está estrechamente relacionada con la masa y el diámetro de partículas de carbón vegetal empleados en la síntesis de las membranas. Por esta misma razón, al realizar un análisis de la variación de la porosidad de las

membranas de zeolita natural cubana con la masa de ZnO(s), se puede observar que la porosidad prácticamente no varía, lo que se debe a que para este tipo de membranas la masa de carbón vegetal utilizada se mantuvo constante (tabla 2.2). Las variaciones existentes, pueden estar causadas porque las membranas presentan masas diferentes de zeolita natural cubana y esta es, por sí misma, un material poroso. También se evidencia que al aumentar el diámetro de las partículas de carbón empleado en la síntesis de las membranas, aumenta ligeramente la porosidad, coincidiendo con el comportamiento de las membranas vítreas, aunque en estas últimas de manera más marcada.

Los resultados para la tortuosidad de las membranas vítreas y de zeolita natural cubana, presentan un comportamiento contrario al encontrado en la porosidad de las mismas (tabla 3.4), es decir, la tortuosidad aumenta al aumentar la masa de ZnO(s) y lo mismo ocurre, cuando se emplea el carbón vegetal de menor diámetro de partículas. Esto se debe a que mientras menor sea la porosidad de las membranas, será más difícil el camino que deberá recorrer el fluido a través del seno del medio poroso y es por ello que aumenta la tortuosidad, ya que son inversamente proporcionales según la ecuación 2.4 (Geankoplis, 1998); (Sing y Schüth, 2002); (Geankoplis, 2003).

La tortuosidad de las membranas vítreas y de zeolita natural cubana, oscila entre 1,61 y 2,72, valores que se encuentran dentro del intervalo reportado en la literatura (Geankoplis, 1998); (Geankoplis, 2003), para medios macroporosos.

Si se realiza una comparación de los resultados de porosidad y tortuosidad para las membranas vítreas y de zeolita natural cubana, se puede observar que las características estructurales anteriormente mencionadas varían en un intervalo mayor, para las membranas vítreas que para las de zeolita natural cubana; lo cual está dado porque para la síntesis de las membranas de zeolita natural cubana se emplea una única masa de carbón vegetal, mientras que para las vítreas la masa de este componente varía.

Estos resultados que caracterizan estructuralmente las membranas de zeolita natural cubana se consideran un **aporte** de la investigación y confirman la dependencia que existe entre las características estructurales de las membranas con respecto a su composición.

### 3.2.3. Permeabilidad

Uno de los parámetros más importantes en la caracterización funcional de las membranas es la permeabilidad (Sánchez, 2011); (Firouzi y col., 2014), tal y como se explica en el subepígrafe 2.2.3. Su valor depende, fundamentalmente, del diámetro promedio ( $dp$ ) y esfericidad ( $\Phi_s$ ) de las partículas y la porosidad ( $\epsilon$ ) de las membranas, según la ecuación 2.8. En la tabla 3.5, se reportan los valores promedios de la permeabilidad ( $k_v$ ) para las membranas vítreas, después de obtener el  $dp$  según los resultados de la MEB, considerar la  $\Phi_s$  igual a 0,65 (McCabe y col., 1998) y calcular el número de Reynolds de partícula ( $Rep$ ), a partir de la ecuación 2.6 (tabla A.2 de los anexos); en todos los casos  $Rep < 10$ , siendo el régimen, laminar.

Tabla 3.5. Permeabilidad de las membranas vítreas

Membranas vítreas	m(ZnO)(s) (g)	Dpc (mm)	$\epsilon$ (-)	dp . 106 (m)	$k_v \cdot 10^{16}$ (m <sup>2</sup> )
1	0,00	< 0,067	0,4721	1,66	29,30 ( $\pm 0,01$ )
2	0,79	< 0,067	0,4552	1,63	23,80 ( $\pm 0,02$ )
3	1,58	< 0,067	0,3783	1,44	8,18 ( $\pm 0,02$ )
4	2,37	< 0,067	0,3691	1,32	5,97 ( $\pm 0,02$ )
5	3,16	< 0,067	0,3682	1,22	4,17 ( $\pm 0,01$ )
6	0,00	0,067-0,13	0,6211	2,04	196,00 ( $\pm 0,03$ )
7	0,79	0,067-0,13	0,5589	2,00	101,00 ( $\pm 0,03$ )
8	1,58	0,067-0,13	0,4704	1,87	36,60 ( $\pm 0,02$ )
9	2,37	0,067-0,13	0,4288	1,71	19,90 ( $\pm 0,02$ )
10	3,16	0,067-0,13	0,3783	1,47	8,53 ( $\pm 0,01$ )

Como se observa en la tabla 3.5 la permeabilidad de las membranas vítreas disminuye al aumentar la masa de ZnO(s) y disminuir la porosidad. Este comportamiento coincide con los resultados obtenidos por (Bárcenas, 2014) para los tres tipos de membranas vítreas sintetizadas para el tratamiento de residuales de

la industria alimentaria y además, con lo reportado en la literatura consultada (Benavente y col., 2004); (Zapata, 2006); (Letham, 2011); (Polezhaev, 2011), la cual plantea que la porosidad es un parámetro que caracteriza a los medios porosos y que a su vez esta, condiciona la permeabilidad. El hecho de que la permeabilidad se incrementa cuando aumenta la porosidad, es un comportamiento lógico ya que, al ser mayor el volumen de los huecos en la membrana, esta ofrecerá menor resistencia al paso del biogás por la misma.

También se observa que cuando es menor el diámetro de las partículas de carbón vegetal en las membranas, menor es la permeabilidad, resultado lógico teniendo en cuenta que al combustionar el carbón vegetal con un menor diámetro de partículas, se obtiene menor radio de poros en las membranas, menor porosidad y mayor tortuosidad. Este comportamiento de las características estructurales de las membranas, ofrece mayor resistencia al biogás en su recorrido por el interior de las membranas y por tanto, debe esperarse que con dichas membranas se remueva mayor cantidad de  $H_2S(g)$ .

Para las membranas de zeolita natural cubana, los valores promedios de permeabilidad ( $k_z$ ) se reportan en la tabla 3.6. Estos se obtienen a partir del mismo procedimiento que se emplea para el cálculo de la permeabilidad en las membranas vítreas. En la tabla A.3 de los anexos, se observa que el  $Rep < 10$  para las membranas de zeolita natural cubana, evidenciando que se trabaja en régimen laminar.

Tabla 3.6. Permeabilidad de las membranas de zeolita natural cubana

Membranas de zeolita natural	m(ZnO)(s) (g)	Dpc (mm)	$\varepsilon$ (-)	dp . 106 (m)	$k_v \cdot 10^{16}$ (m <sup>2</sup> )
1	0,00	< 0,067	0,3688	1,38	6,75 ( $\pm 0,03$ )
2	0,79	< 0,067	0,3685	1,32	6,16 ( $\pm 0,02$ )
3	1,58	< 0,067	0,3684	1,28	5,78 ( $\pm 0,03$ )
4	2,37	< 0,067	0,3681	1,27	5,67 ( $\pm 0,01$ )
5	3,16	< 0,067	0,3678	1,25	5,48 ( $\pm 0,02$ )
6	0,00	0,067-0,13	0,3705	1,42	7,29 ( $\pm 0,02$ )
7	0,79	0,067-0,13	0,3701	1,39	6,95 ( $\pm 0,01$ )

8	1,58	0,067-0,13	0,3698	1,33	6,34 ( $\pm 0,02$ )
9	2,37	0,067-0,13	0,3695	1,29	5,95 ( $\pm 0,03$ )
10	3,16	0,067-0,13	0,3691	1,26	5,65 ( $\pm 0,03$ )

El comportamiento de la permeabilidad de las membranas de zeolita natural cubana, es similar al de las membranas vítreas, aunque no hay prácticamente diferencia entre los valores, debido a que apenas hay variación en la porosidad de las membranas de zeolita natural cubana. Al comparar los valores de permeabilidad entre ambos tipos de membranas, las membranas de zeolita natural cubana tienen como promedio permeabilidades siete veces inferiores al de las membranas vítreas. No obstante, todos se encuentran dentro del intervalo que reporta la literatura para membranas cerámicas (Li y col., 2006); (Webb, 2006); (García y col., 2013).

### 3.2.4. Difusividad efectiva del $H_2S(g)$ en las membranas

Existen varios factores que dificultan el análisis de la transferencia de masa en los medios porosos, tales como: la complejidad extrema de la geometría de los poros y los diferentes fenómenos moleculares responsables de la transferencia de masa (Myint y col., 1996); (Gutiérrez, 2010); (Álvarez y col., 2001).

El cálculo de la difusividad efectiva del  $H_2S(g)$  en las membranas, se efectúa según el procedimiento expuesto en el subepígrafe 2.2.4. La difusividad del  $H_2S(g)$  en el biogás, se determina conociendo las propiedades del  $H_2S(g)$  y la mezcla de  $CH_4(g)$  y  $CO_2(g)$ , las cuales se observan en la tabla 3.7.

Tabla 3.7. Propiedades del  $H_2S(g)$ , el  $CH_4(g)$  y el  $CO_2(g)$  (Crespo, 2015)

Propiedades	$H_2S(g)$ (A)	$CH_4(g)$ + $CO_2(g)$ (B)
MA (kg/kmol)	34,06	--
MB (kg/kmol)	--	24,9
$T_b$ (K)	213	145,4
$v \cdot 10^6$ ( $m^3/mol$ )	32,9	29,6

A partir de las ecuaciones 2.11 y 2.12 se obtiene:

$$r_A = 1,18 \cdot v_A^{1/3} = 3,78 \text{ \AA} = 3,78 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$r_B = 1,18 \cdot v_B^{1/3} = 3,65 \text{ \AA} = 3,65 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$r_{AB} = \frac{r_A + r_B}{2} = 3,72 \text{ \AA} = 3,72 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Con  $\frac{K \cdot T}{\epsilon_{AB}} = 1,41 \text{ K}^{-1}$  según se reporta por (Crespo, 2015) se determina la función de colisión, siendo igual a 0,58 (Treybal, 2001). Sustituyendo los valores en la ecuación 2.10 se obtiene que la difusividad del H<sub>2</sub>S(g) en la mezcla de CH<sub>4</sub>(g) y CO<sub>2</sub>(g) es  $1,94 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ , valor similar al reportado en investigaciones anteriores (Fernández, 1999). A partir de estos resultados, conociendo los valores promedio de porosidad y tortuosidad de las membranas y empleando la ecuación 2.9, se calculan los valores promedios de la difusividad efectiva del H<sub>2</sub>S(g) en las membranas, los que se reportan en la tabla 3.8.

Estos resultados de difusividad efectiva, unidos a los de permeabilidad caracterizan funcionalmente ambos tipos de membranas y se consideran un **aporte** de la investigación.

Tabla 3.8. Valores promedios de difusividad efectiva del H<sub>2</sub>S(g) en las membranas

Membranas	Masa de ZnO(s) (g)	Dpc (mm)	D <sub>ef</sub> · 10 <sup>6</sup> (m <sup>2</sup> /s)	
			Membranas vítreas	Membranas de zeolita natural cubana
1	0	<0,067	4,32 (±0,003)	2,64 (±0,001)
2	0,79	<0,067	4,02 (±0,004)	2,63 (±0,002)
3	1,58	<0,067	2,78 (±0,003)	2,63 (±0,002)
4	2,37	<0,067	2,64 (±0,003)	2,63 (±0,001)
5	3,16	<0,067	2,63 (±0,002)	2,62 (±0,001)
6	0	0,067-0,13	7,48 (±0,003)	2,66 (±0,002)
7	0,79	0,067-0,13	6,06 (±0,004)	2,66 (±0,002)
8	1,58	0,067-0,13	4,29 (±0,003)	2,65 (±0,001)
9	2,37	0,067-0,13	3,57 (±0,001)	2,65 (±0,002)
10	3,16	0,067-0,13	2,78 (±0,002)	2,64 (±0,002)

Como se observa en la tabla 3.8, en las membranas vítreas la difusividad efectiva disminuye en la medida que la masa de ZnO(s) aumenta y para un mismo valor, es mayor cuando el diámetro de las partículas de carbón vegetal aumenta. En las membranas de zeolita natural cubana, la difusividad efectiva prácticamente no varía. El comportamiento se debe a que esta característica funcional depende de las propiedades de los gases y también de las características estructurales porosidad y tortuosidad (ecuación 2.9), disminuyendo cuando decrece la porosidad y aumenta la tortuosidad, ya que se dificulta el paso del biogás por el medio poroso. Este resultado coincide con lo reportado en la literatura (Álvarez y col., 2001), en la que se plantea que la difusividad efectiva es una propiedad importante en la predicción del coeficiente de transferencia de masa que depende de las características estructurales del medio poroso. Esto se evidencia, al comparar la difusividad efectiva del  $H_2S(g)$  de las membranas vítreas con las de zeolita natural cubana, donde en las primeras los valores oscilan en un intervalo ( $2,63$  a  $7,48 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ) mucho mayor que en las segundas ( $2,62$  a  $2,66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ), precisamente por la diferencia entre las características estructurales de ambas.

### **3.3. Eficiencia de las membranas en la purificación de biogás**

#### *3.3.1. Remoción de $H_2S(g)$*

A partir de experiencias realizadas por la autora entre los años 2012 y 2014, en las que se efectúa la síntesis de membranas con masa de ZnO(s) de 0,00 g, 0,79 g y 1,58 g, se demuestra mediante el análisis estadístico que cuando aumenta la masa de ZnO(s) en las membranas, es mayor la remoción de  $H_2S(g)$  (figuras C.11 y C.12 de los anexos), en un biogás que tiene como promedio 1,78% del mismo. Se decide continuar aumentando la masa de ZnO(s) al sintetizar las membranas para la purificación de biogás, efectuando el proceso según las condiciones que se reportan en la tabla 2.6. En la tabla 3.9 se pueden observar los valores de composición final promedio de  $H_2S(g)$  empleando las membranas vítreas, en la purificación de un biogás que contiene 1,78% de  $H_2S(g)$  (valor promedio), en función de la masa de ZnO(s), el flujo de operación del proceso de purificación de biogás ( $Q_{op}$ ) y el diámetro de las partículas de carbón vegetal ( $D_{pc}$ ).

Tabla 3.9. Composición final promedio de  $H_2S(g)$  en el biogás al concluir el proceso de purificación empleando las membranas vítreas

No.	Masa de ZnO(s) (g)	Qop (L/h)	Composición final promedio de $H_2S(g)$ (%)			
			Dpc < 0,067 (mm)	DE	0,067 < Dpc < 0,13 (mm)	DE
1	0,00	5	1,780	0,000	1,780	0,000
2	0,00	10	1,780	0,000	1,780	0,000
3	0,00	15	1,780	0,000	1,780	0,000
4	0,79	5	0,850	0,002	1,340	0,001
5	0,79	10	0,972	0,003	1,420	0,002
6	0,79	15	1,226	0,008	1,532	0,001
7	1,58	5	0,342	0,003	0,992	0,001
8	1,58	10	0,596	0,003	1,156	0,003
9	1,58	15	0,613	0,003	1,280	0,003
10	2,37	5	0,118	0,002	0,452	0,001
11	2,37	10	0,275	0,003	0,565	0,003
12	2,37	15	0,354	0,003	0,633	0,002
13	3,16	5	0,020	0,001	0,124	0,002
14	3,16	10	0,032	0,001	0,272	0,001
15	3,16	15	0,043	0,001	0,422	0,002

DE: Desviación estándar.

Estos resultados evidencian que cuando se emplean las membranas vítreas con 0,00 g de masa de ZnO(s) no hay remoción de  $H_2S(g)$ , ya que la composición inicial y final promedio de  $H_2S(g)$  coinciden. Este comportamiento indica que la remoción de  $H_2S(g)$  se debe a la presencia del ZnO(s) en este tipo de membranas. Los valores que se muestran en la tabla 3.9 y la tabla A.4 de los anexos, permiten confirmar los resultados iniciales; es decir, los valores más elevados de remoción de  $H_2S(g)$ , que se corresponden con los menores de composición final de  $H_2S(g)$ , se obtienen cuando las membranas vítreas tienen mayor

masa de ZnO(s). Además, en las membranas que tienen menor diámetro de partículas de carbón vegetal, se alcanzan mayores porcentajes de remoción de H<sub>2</sub>S(g) para una misma masa de ZnO(s), aspecto que está en correspondencia con la variación de las características estructurales de las membranas vítreas. Es decir, los mayores porcentajes de remoción de H<sub>2</sub>S(g) se obtienen en las membranas vítreas con menor porosidad y mayor tortuosidad, ya que es mayor la resistencia que ofrece la membrana al paso del biogás por sus poros favoreciendo la remoción de H<sub>2</sub>S(g), ya que es mayor el contacto adsorbato-adsorbente y por tanto, se favorece la transferencia de masa entre el biogás y la membrana vítrea, siendo mayor la cantidad de H<sub>2</sub>S(g) que se remueve, lo cual está en correspondencia con lo que plantea la literatura (Treybal, 2001). En las muestras donde se emplean las membranas vítreas con 3,16 g de ZnO(s) y el menor diámetro de partículas de carbón vegetal en el proceso de purificación, el biogás cumple con el límite máximo permisible (LMP) para el H<sub>2</sub>S(g) que establece la norma vigente de referencia (NOM-137-SEMARNAT-2003, 2003).

La operación del sistema con las membranas de zeolita natural cubana, se realiza según los factores y niveles expuestos en la tabla 2.6, siendo 1,78% la composición inicial promedio de H<sub>2</sub>S(g) en el biogás, coincidiendo con la composición del biogás en las experiencias iniciales. Los resultados para la composición final promedio y el porcentaje de remoción de H<sub>2</sub>S(g), se reportan en la tabla 3.10 y tabla A.4 de los anexos; respectivamente, en función de la masa de ZnO(s), el flujo de operación del proceso de purificación de biogás (Qop) y el diámetro de las partículas de carbón vegetal (Dpc).

Tabla 3.10. Composición final promedio de H<sub>2</sub>S(g) empleando las membranas de zeolita natural cubana en la purificación de biogás

No.	Masa de ZnO(s) (g)	Qop (L/h)	Composición final promedio de H <sub>2</sub> S(g) (%)			
			Dpc < 0,067 (mm)	DE	0,067 < Dpc < 0,13 (mm)	DE
1	0,00	5	0,959	0,002	1,361	0,001
2	0,00	10	1,222	0,002	1,616	0,002
3	0,00	15	0,575	0,002	1,755	0,002

4	0,79	5	0,575	0,003	1,017	0,001
5	0,79	10	0,825	0,001	1,135	0,002
6	0,79	15	1,070	0,002	1,325	0,001
7	1,58	5	0,159	0,003	0,744	0,002
8	1,58	10	0,364	0,002	0,920	0,001
9	1,58	15	0,500	0,006	1,009	0,002
10	2,37	5	0,007	0,001	0,122	0,004
11	2,37	10	0,020	0,002	0,357	0,001
12	2,37	15	0,027	0,003	0,576	0,002
13	3,16	5	0,004	0,001	0,120	0,002
14	3,16	10	0,013	0,002	0,173	0,001
15	3,16	15	0,019	0,001	0,208	0,002

Los valores que se reportan indican que en todas las muestras se logra remoción de  $H_2S(g)$ , estos resultados difieren de los obtenidos empleando las membranas vítreas, ya que con las membranas de zeolita natural cubana con 0,00 g de  $ZnO(s)$ , sí se logra que la composición final promedio de  $H_2S(g)$ , sea menor que la composición inicial promedio, debido a que ha ocurrido un proceso de adsorción física del  $H_2S(g)$  en los poros de las membranas, lo que era de esperar, pues es conocido de (Treybal, 2001); (Benítez, 2002) que las zeolitas son materiales adsorbentes, siendo los porcentajes de remoción de  $H_2S(g)$  asociados a este proceso sin  $ZnO(s)$ , para los flujos de operación: 5, 10 y 15 L/h, de 43,12; 31,34 y 22,88%, respectivamente.

Los valores que se reportan en la tabla 3.10 y la tabla A.4 de los anexos, evidencian que la remoción de  $H_2S(g)$  es mayor en las membranas de zeolita natural cubana con mayor masa de  $ZnO(s)$  y menor diámetro de partículas de carbón vegetal, de manera similar a lo que ocurre cuando se emplean las membranas vítreas, ya que es mayor el contacto adsorbato-adsorbente favoreciéndose la transferencia de masa entre el biogás y la membrana de zeolita natural cubana, siendo mayor la cantidad de  $H_2S(g)$  que se remueve, lo cual está en correspondencia con lo que plantea la literatura (Treybal, 2001). No obstante, los resultados de remoción de  $H_2S(g)$  empleando las membranas de zeolita natural cubana, son superiores a los de las

membranas vítreas, ya que en todas las corridas experimentales donde se emplean las membranas de zeolita natural cubana con 2,37 g y 3,16 g de ZnO(s), se logran composiciones finales promedio de H<sub>2</sub>S(g) menores que 0,1%, cumpliendo con el LMP según la norma vigente de referencia (NOM-137-SEMARNAT-2003, 2003).

La autora considera que el comportamiento relacionado con el incremento de la remoción de H<sub>2</sub>S(g) cuando es mayor la masa de ZnO(s) en las membranas, se debe al proceso de adsorción química que ocurre por la reacción irreversible entre ambas sustancias, que se representa en la ecuación 3.2. Este comportamiento coincide con lo reportado en la literatura consultada (Fernández, 1999), para procesos de desulfuración cuando se emplean lechos secos que tienen ZnO(s) en su composición.



Los porcentajes de remoción de H<sub>2</sub>S(g) cuando se emplean las membranas vítreas, son menores que los de las membranas de zeolita natural cubana, porque en las primeras la remoción de H<sub>2</sub>S(g) se debe al fenómeno de adsorción química debido a la presencia del ZnO(s); mientras que en las membranas de zeolita natural cubana, ocurre la adsorción física y química, favoreciendo la mayor remoción de H<sub>2</sub>S(g). Estos resultados se consideran un **aporte** del presente trabajo.

En la figura 3.10 y las tablas A.5 y A.6 de los anexos se muestran los valores promedios de la variación de la masa de H<sub>2</sub>S(g) que se remueve en una hora, por cada gramo de vidrio más ZnO(s) que se utiliza en la síntesis de dichas membranas empleadas en la purificación de biogás. Los valores se obtienen a partir del procedimiento que se reporta en el subepígrafe 2.3.1.

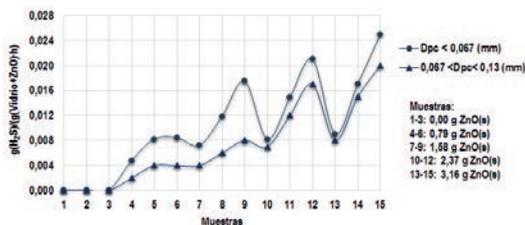


Figura 3.10. Masa de H<sub>2</sub>S(g) que se remueve en una hora por gramo de vidrio más ZnO(s) que se utiliza en la síntesis de las membranas vítreas empleadas en la purificación de biogás

Los resultados que se muestran en la figura 3.10 indican que con la membrana vítrea de 3,16 g de ZnO(s) y menor diámetro de partículas de carbón vegetal para el flujo de operación de 15 L/h (muestra 15), se remueve la mayor cantidad de H<sub>2</sub>S(g) en una hora por cada gramo de vidrio más ZnO(s) empleado en la síntesis de las membranas vítreas.

De manera similar, en las tablas A.7 y A.8 de los anexos y la figura 3.11 se reporta la masa de H<sub>2</sub>S(g) que se remueve en una hora, por cada gramo de zeolita natural cubana más ZnO(s) que se utiliza en la síntesis de estas membranas, empleadas en la purificación de biogás. Los resultados indican que con las membranas de zeolita natural cubana de 2,37 g y 3,16 g de ZnO(s) y menor diámetro de las partículas de carbón vegetal para el flujo de operación de 15 L/h (muestras 12 y 15), se alcanza mayor remoción de H<sub>2</sub>S(g) en una hora por cada gramo de zeolita natural cubana más ZnO(s) empleado en la síntesis de estas membranas. Los valores se obtienen a partir del procedimiento que se reporta en el subepígrafe 2.3.1.

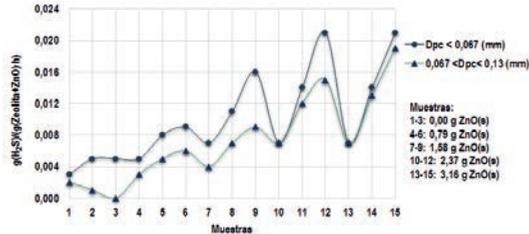


Figura 3.11. Masa de H<sub>2</sub>S(g) que se remueve en una hora por gramo de zeolita natural cubana más ZnO(s) que se utiliza en la síntesis de estas membranas empleadas en la purificación de biogás

Al comparar los resultados que se muestran en las figuras 3.10 y 3.11 se observa que en las membranas vítreas la remoción de H<sub>2</sub>S(g) por gramo de vidrio más ZnO(s), es superior a la remoción de H<sub>2</sub>S(g) por gramo de zeolita más ZnO(s) en las membranas de zeolita natural cubana. Comportamiento lógico debido a la diferencia que existe en la composición de las membranas según se reporta en las tablas 2.1 y 2.2, ya que para la pequeña cantidad de carbón vegetal

(1,00 g) requerida en la síntesis de las membranas de zeolita natural cubana, se requiere mayor cantidad de dicho material que de vidrio al sintetizar las membranas vítreas, siendo la suma de la masa de zeolita natural cubana más ZnO(s) (19,00 g) mayor que la suma de vidrio más ZnO(s) en las membranas vítreas (15,00-15,79 g).

No obstante, a partir de los resultados que se reportan en las tablas A.5 y A.6 de los anexos, para las membranas vítreas y en las tablas A.7 y A.8 de los anexos, para las membranas de zeolita natural cubana, donde se muestra el porcentaje másico de remoción de  $H_2S(g)$ , la relación entre el volumen de  $H_2S(g)$  que se elimina por cada  $m^3$  de membrana empleada en el proceso de purificación, así como la masa de  $H_2S(g)$  que se elimina por cada  $m^3$  de biogás tratado, la autora selecciona las membranas vítreas y de zeolita natural cubana que se muestran en la tabla 3.11 para efectuar el proceso de purificación de biogás, a un flujo de operación de 15 L/h, ya que en estas condiciones se trataría mayor volumen de biogás en el mismo tiempo, cumpliendo con lo que establece la norma vigente de referencia (NOM-137-SEMARNAT-2003, 2003).

Tabla 3.11. Membranas seleccionadas para efectuar la purificación de biogás

Membranas	Masa de ZnO(s) (g)	Dpc (mm)	g ( $H_2S$ ) que se remueve/ (g(vidrio o zeolita + ZnO)·h)	$m^3$ ( $H_2S$ ) que se remueve/ ( $m^3$ (membrana)·h)	g( $H_2S$ ) que se remueve/ ( $m^3$ (biogás)·h)
Vítrea	3,16	< 0,067	0,025	20,40	26,73
Zeolita natural cubana	2,37	< 0,067	0,021	19,09	26,98

Los valores que se reportan en la tabla 3.11, muestran que aunque la membrana vítrea elimina mayor masa de  $H_2S(g)$  por masa de vidrio más ZnO(s) empleada en la síntesis de la membrana y mayor volumen de  $H_2S(g)$  por  $m^3$  de membrana, la membrana de zeolita natural cubana es superior a la membrana vítrea, ya que con menor cantidad de ZnO(s) se elimina prácticamente la misma

masa de  $H_2S(g)$  por cada  $m^3$  de biogás tratado en una hora. Estos resultados confirman lo anteriormente planteado para ambos tipos de membranas, en cuanto a las mejores condiciones para efectuar la purificación de biogás.

### 3.3.2. Resultados de los diseños de experimentos

Los resultados del análisis estadístico para la remoción de  $H_2S(g)$  empleando membranas vítreas y de zeolita natural cubana, se observan en los diagramas de Pareto (figuras 3.12 y 3.13) y el análisis de varianza (tablas B.4 y B.5 de los anexos), respectivamente.

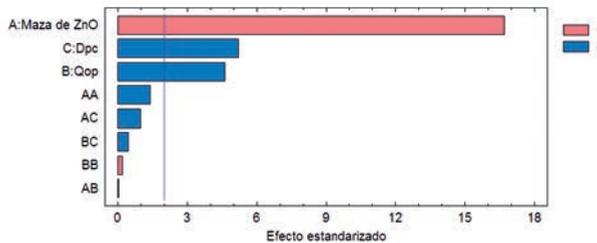


Figura 3.12. Diagrama de Pareto para la remoción de  $H_2S(g)$  empleando membranas vítreas

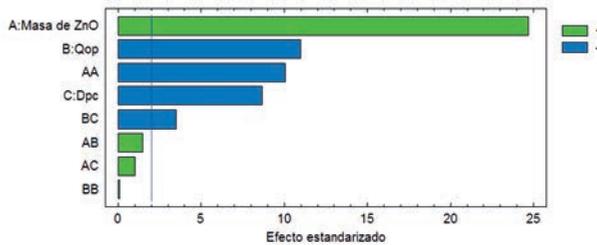


Figura 3.13. Diagrama de Pareto para la remoción de  $H_2S(g)$  empleando membranas de zeolita natural cubana

Como se observa en las figuras 3.12 y 3.13, todos los factores considerados en el presente estudio influyen significativamente en la remoción de  $H_2S(g)$ , al

emplear membranas vítreas y de zeolita natural cubana, así como varias de las interacciones entre los factores en las membranas de zeolita natural cubana. Estos resultados se consideran un **aporte** de la investigación y permiten describir el proceso de purificación de biogás con más precisión, ya que se efectúan corridas experimentales con mayor número de muestras.

En las ecuaciones 3.3 y 3.4, se reporta el modelo de regresión ajustado a los datos del proceso de purificación de biogás, empleando membranas vítreas y de zeolita natural cubana; respectivamente, para un 95% de confianza después de excluir las variables no significativas.

$$R(H_2S)_v = 95,5205 + 2,8302 \cdot m(ZnO) - 0,68 \cdot Q_{op} - 0,6235 \cdot Dp_c \quad (3.3)$$

( $R^2 = 91,60\%$ )

$$R(H_2S)_z = 98,2087 + 2,2112 \cdot m(ZnO) + 0,8503 \cdot Q_{op} - 0,5475 \cdot Dp_c + 1,5183 \cdot [m(ZnO)]^2 - 0,2713 \cdot Q_{op} \cdot Dp_c \quad (3.4)$$

( $R^2 = 94,53\%$ )

Donde:

$R(H_2S)_{v,z}$ : Remoción de  $H_2S(g)$  empleando membranas vítreas o de zeolita natural cubana, respectivamente (%).

$m(ZnO)$ : Masa de  $ZnO(s)$  en la membrana (g).

$Q_{op}$ : Flujo de operación del sistema de purificación de biogás (L/h).

$Dp_c$ : Diámetro de las partículas de carbón (mm).

De esta manera se obtienen los modelos estadísticos que permiten describir el proceso de purificación de biogás, bajo las condiciones previstas. Ambos modelos tienen como limitaciones la composición, características estructurales y funcionales de las membranas, la composición del biogás; así como la temperatura y presión del sistema.

### 3.3.3. Remoción de $CH_4(g)$ y $CO_2(g)$ durante la purificación de biogás

Con el propósito de conocer la composición del biogás al concluir el proceso de purificación, se realiza la caracterización del biogás, al inicio y final del proceso

y mediante la ecuación 2.13, se calcula el porcentaje de remoción de  $\text{CH}_4(\text{g})$  y  $\text{CO}_2(\text{g})$ . En la tabla 3.12 se reportan los valores promedios.

Tabla 3.12. Remoción de  $\text{CH}_4(\text{g})$  y  $\text{CO}_2(\text{g})$  durante la purificación de biogás

Componentes	Remoción promedio (%)	
	Membranas vítreas	Membranas de zeolita natural cubana
$\text{CH}_4(\text{g})$	0,08 ( $\pm 0,004$ )	0,06 ( $\pm 0,003$ )
$\text{CO}_2(\text{g})$	16,10 ( $\pm 0,07$ )	15,50 ( $\pm 0,06$ )

Los resultados indican que prácticamente no se remueve  $\text{CH}_4(\text{g})$  al tratar el biogás, con cualquiera de los dos tipos de membranas, aspecto muy favorable pues, este componente es el que aporta el valor calórico que posee dicha fuente de energía. Por otro lado, los valores que se observan para la remoción de  $\text{CO}_2(\text{g})$ , se corresponden con prácticamente todos los métodos de purificación de biogás que se reportan, ya que no solo remueven  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ , sino también  $\text{CO}_2(\text{g})$  según se establece en la literatura (Fernández, 1999); (Fernández, 2004). De esta forma, se logran también, disminuir los efectos no deseados que provoca la presencia de  $\text{CO}_2(\text{g})$  en el medio ambiente o al almacenar el biogás, además aumentaría el valor calórico del mismo.

Los resultados mostrados en cuanto a la purificación de biogás empleando las membranas vítreas y de zeolita natural cubana, constituyen la **novedad** de la presente investigación, ya que es primera vez que se sintetizan las membranas con este propósito.

### 3.4. Densidad de flujo molar de $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$

#### 3.4.1. Resultados del modelo fenomenológico

Para conocer y entender cómo ocurre el proceso de transporte del biogás en el medio poroso, es importante conocer las características estructurales de las membranas, (Firouzi y col., 2004); (Sahimi y Tsotsis, 2003); (Xu y col., 2000); (Firouzi

y Wilcox, 2012) las que fueron determinadas y reportadas en el epígrafe 3.2. A partir de las ecuaciones que se plantean en el epígrafe 2.4, se calcula la densidad de flujo molar de  $H_2S(g)$  según el modelo fenomenológico, para el proceso de purificación de biogás cuando se emplean las membranas seleccionadas, reportadas en la tabla 3.11. La operación del sistema estudiado se realiza a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Se efectúa el cálculo de la trayectoria libre media mediante la ecuación 2.23, conociendo la masa molar y la viscosidad del biogás (tabla 1.1) se obtiene que  $\lambda = 5,36 \cdot 10^{-8}$  m y con ella se identifica el tipo de difusión que ocurre en las membranas, para lo cual es necesario determinar el número de Knudsen (ecuación 2.22), conociendo el radio de los poros de la membrana vítrea y de zeolita natural cubana que se muestra en las tablas 2.4 y 3.2. Además de mostrar la densidad de flujo molar de  $H_2S(g)$  ( $N_A$ ), se observa en la tabla 3.13 los valores de densidad de flujo másico de  $H_2S(g)$  ( $W_A$ ), para el proceso de purificación de biogás empleando ambos tipos de membranas, reportándose en la tabla A.9 de los anexos, los resultados de los cálculos intermedios.

Tabla 3.13. Valores promedios de densidad de flujo molar y másico de  $H_2S(g)$  en el proceso de purificación de biogás empleando membranas según el modelo fenomenológico

Membranas	Masa de ZnO(s) (g)	Dpc (mm)	$N_{Kn}$ (-)	$N_A \cdot 10^{11}$ (kmol/m <sup>2</sup> ·s)	$W_A \cdot 10^9$ (kg/m <sup>2</sup> ·s)
Vítrea	3,16	< 0,067	0,0015	5,52	1,88
Zeolita natural cubana	2,37	< 0,067	0,0099	5,78	1,97

Como se observa en la tabla 3.13, en ambas membranas, tiene lugar la difusión molecular de gases o de Fick, ya que el número de Knudsen ( $N_{Kn}$ ) es menor que 0,01 (Ortega y col., 2016). Este resultado se considera un **aporte** de la investigación y por tanto, el cálculo de la densidad de flujo molar de  $H_2S(g)$  se realiza a partir de la ecuación 2.29, según las consideraciones expuestas en el epígrafe 2.4 y tomando los valores de difusividad efectiva del  $H_2S(g)$  en las membranas, que aparecen en la tabla 3.8.

En la tabla 3.13 se observa que los valores de densidad de flujo molar y másico de  $H_2S(g)$  en el proceso de purificación de biogás, empleando membranas vítreas y de zeolita natural cubana son similares. No obstante, en la membrana vítrea se alcanzan resultados ligeramente superiores, a los de la membrana de zeolita natural cubana, lo que está en correspondencia con las características estructurales y con la diferencia entre el espesor de ambas membranas, según se reporta en el epígrafe 3.1. Este comportamiento coincide totalmente con los resultados expuestos en el epígrafe 3.3.

### 3.4.2. Resultados experimentales

Con el propósito de conocer la densidad de flujo molar y másico de  $H_2S(g)$  a partir de los resultados experimentales, se emplean las ecuaciones que aparecen en el epígrafe 2.5. Teniendo en cuenta que la transferencia de masa ocurre en un sólido poroso, a continuación se reportan los resultados del área de transferencia de las membranas seleccionadas para continuar realizando el proceso de purificación de biogás, conociendo las características estructurales, considerando que la esfericidad de las partículas es 0,65 (McCabe y col., 1998), los valores de porosidad expuestos en la tabla 3.4 y el volumen de las membranas vítreas y de zeolita natural cubana es  $1,277 \cdot 10^{-5} m^3$  y  $1,377 \cdot 10^{-5} m^3$ , respectivamente.

En la tabla 3.14 se observan los valores promedios del área de transferencia para ambos tipos de membranas y los resultados de los cálculos intermedios realizados para obtener dichos valores se reportan en la tabla A.10 de los anexos.

Tabla 3.14. Área de transferencia de las membranas

Membranas	Masa de ZnO(s) (g)	Dpc (mm)	$a_s \cdot 10^{-6}$ ( $m^{-1}$ )	Ap ( $m^2$ )
Vítrea	3,16	< 0,067	0,0015	5,52
Zeolita natural cubana	2,37	< 0,067	0,0099	5,78

Como se aprecia en la tabla 3.14, el área de transferencia de la membrana vítrea es similar al de la membrana de zeolita natural cubana. Este comportamiento

se debe a que la porosidad de ambas membranas es similar y por tanto, es de esperar que el área superficial específica del medio poroso ( $a_s$ ) y el área de transferencia de las membranas lo sean también.

Por tanto, conociendo el área de transferencia que ofrecen las membranas, se realiza el cálculo de la densidad de flujo molar y másico de  $H_2S(g)$  según los resultados experimentales para el flujo de operación 15 L/h, empleando las ecuaciones 2.30 y 2.31. En la tabla 3.15 se observan los parámetros que son constantes durante la purificación de biogás: fracción volumétrica de  $H_2S(g)$  inicial ( $x_{Ai}$ ), flujo volumétrico inicial de  $H_2S(g)$  ( $Q(H_2S)_i$ ), relación densidad/masa molar de  $H_2S(g)$  ( $d(H_2S)/M(H_2S)$ ) y flujo molar de  $H_2S(g)$  inicial ( $n_{Ai}$ ).

Tabla 3.15. Parámetros constantes en la purificación de biogás

Parámetros	Valor	Parámetros	Valor
$x_{Ai}$ (-)	0,0178	$d(H_2S)/M(H_2S)$	0,02076
$Q(H_2S)_i$ ( $m^3/s$ ) (15 L/h)	$7,417 \cdot 10^{-8}$	$n_{Ai}$ ( $kmol/s$ ) (15 L/h)	$1,540 \cdot 10^{-9}$

Después de efectuar la purificación de biogás empleando las membranas vítreas y de zeolita natural cubana, se obtienen los valores promedio de densidad de flujo molar y másico de  $H_2S(g)$  según los resultados experimentales ( $N_{Aexp}$ ), que se reportan en la tabla 3.16 y en la tabla A.11 de los anexos, donde se muestran los resultados de los cálculos intermedios para ambas membranas.

Tabla 3.16. Valores promedios de densidad de flujo molar y másico de  $H_2S(g)$  en el proceso de purificación de biogás empleando membranas según los resultados experimentales

Membranas	Masa de ZnO(s) (g)	Dpc (mm)	$N_A \cdot 10^{11}$ ( $kmol/m^2 \cdot s$ )	$W_A \cdot 10^9$ ( $kg/m^2 \cdot s$ )
Vítrea	3,16	< 0,067	5,83	1,98
Zeolita natural cubana	2,37	< 0,067	5,68	1,93

Los valores promedios de densidad de flujo molar y másico de  $H_2S(g)$  en el proceso de purificación de biogás empleando membranas vítreas y de zeolita

natural cubana, según los resultados experimentales que se reportan en la tabla 3.16, tienen un comportamiento similar para ambos tipos de membranas, lo cual está en correspondencia con los resultados de remoción de  $H_2S(g)$  que se exponen en el epígrafe 3.3 y con la diferencia entre el área de transferencia de ambas membranas.

### 3.4.3. Comparación de la densidad de flujo molar de $H_2S(g)$ según el modelo fenomenológico y los resultados experimentales

A partir de los resultados que se exponen en los subepígrafes 3.4.1 y 3.4.2 se obtienen los valores promedios de la densidad de flujo molar y másico de  $H_2S(g)$ , empleando la membrana vítrea con 3,16 g de  $ZnO(s)$  y diámetro de partículas de carbón vegetal menor que 0,067 mm y de zeolita natural cubana, con 2,37 g de  $ZnO(s)$  e igual diámetro de partículas de carbón vegetal, para un flujo de operación de 15 L/h, condiciones que fueron seleccionadas para la operación del sistema de purificación de biogás. En la tabla 3.17 se reportan estos valores y el error relativo existente entre los mismos.

Tabla 3.17. Comparación de los valores promedios de la densidad de flujo molar y másico de  $H_2S(g)$  según el modelo fenomenológico y los resultados experimentales en la purificación de biogás

Membranas	$N_A \cdot 10^{11}$ (kmol/m <sup>2</sup> ·s)			$W_A \cdot 10^9$ (kg/m <sup>2</sup> ·s)		
	Modelo fenomenológico	Resultados experimentales	% Error	Modelo fenomenológico	Resultados experimentales	% Error
Vítrea	5,52	5,83	5,62	1,88	1,98	5,32
Zeolita natural cubana	5,78	5,68	1,73	1,97	1,93	2,03

Se observa en la tabla 3.17 que en ambos tipos de membranas el modelo fenomenológico es válido, aunque se ajusta mejor a los resultados experimentales, en el caso de las membranas de zeolita natural cubana. Después

de calcular el porcentaje de error menor que 10%, los resultados se consideran adecuados, debido a la complejidad de los fenómenos de adsorción que se manifiestan en el proceso de remoción de  $H_2S(g)$  y a los errores que pudieron existir en la medición de  $H_2S(g)$ , tales como el llenado de las bolsas y la saturación de los sensores.

Además, en la figura C.13 de los anexos se presenta la comparación de la remoción de  $H_2S(g)$  según los resultados experimentales, los modelos estadísticos y fenomenológicos para ambas membranas. En la misma se observa que los resultados del modelo fenomenológico se corresponden con los experimentales y en el modelo estadístico, la diferencia en el comportamiento se debe a que este modelo no considera todos los procesos que intervienen en la remoción de  $H_2S(g)$  para la membrana de zeolita natural cubana.

### **3.5. Tratamiento de las membranas al concluir el tiempo de operación**

#### *3.5.1. Tiempo de operación de las membranas*

Con el propósito de conocer el tiempo de operación de la membrana vítrea y de zeolita natural cubana, empleadas en la purificación de biogás, se realiza un estudio de nueve membranas de cada tipo, efectuando diariamente tres mediciones de la composición final de  $H_2S(g)$  en el biogás, hasta que este alcanza el LMP para el  $H_2S(g)$ , según la norma vigente de referencia (NOM-137-SEMAR-NAT-2003, 2003). En las figuras 3.14 y 3.15 respectivamente, se observa el comportamiento de la composición final promedio de  $H_2S(g)$  con respecto al tiempo, para las membranas vítreas y de zeolita natural cubana empleadas en la purificación de biogás. En ambas se muestra que con el tiempo la composición final promedio de  $H_2S(g)$  va aumentando, indicando que las membranas vítreas con 3,16 g de  $ZnO(s)$  y el menor diámetro de las partículas de carbón vegetal tienen un tiempo de operación de 91 días y en cambio, en las membranas de zeolita natural cubana con 2,37 g de  $ZnO(s)$  y el menor diámetro de las partículas de carbón vegetal el tiempo de operación es de 103 días, ligeramente superior al de las membranas vítreas.

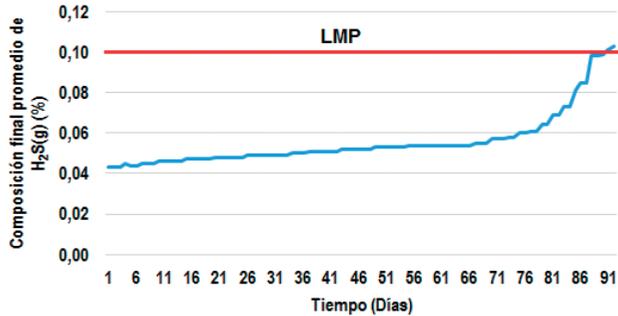


Figura 3.14. Comportamiento de la composición final promedio de H<sub>2</sub>S(g) en el biogás con respecto al tiempo, empleando las membranas vítreas

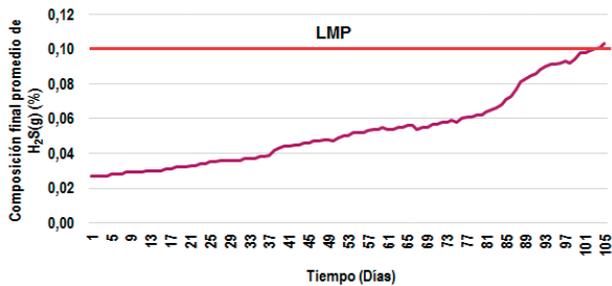


Figura 3.15. Comportamiento de la composición final promedio de H<sub>2</sub>S(g) en el biogás con respecto al tiempo, empleando las membranas de zeolita natural cubana

Este comportamiento está relacionado con las propiedades de la zeolita como material adsorbente, ya que la remoción de H<sub>2</sub>S(g) se atribuye a la ocurrencia de dos fenómenos: la adsorción física y química en las membranas de zeolita natural cubana, mientras que en las vítreas solamente ocurre la adsorción química, como se explica en el epígrafe 3.3. La autora considera este tiempo de operación, como el tiempo de agotamiento de ambas membranas, teniendo en cuenta que el biogás a partir de ese momento, deja de cumplir con el LMP para el H<sub>2</sub>S(g) (0,1%), que establece la norma vigente de referencia (NOM-137-SEMARNAT-2003, 2003).

Además, en la figura C.14 (a y b) de los anexos se observa la variación con respecto al tiempo de la masa de  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  que se remueve por cada gramo de vidrio o zeolita natural cubana más  $\text{ZnO}(\text{s})$  que se emplea en la síntesis de estas membranas, respectivamente. En la figura C.15 (a y b) de los anexos, la variación del volumen de  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  que se remueve por cada  $\text{m}^3$  de membrana vítrea o de zeolita natural cubana con el tiempo, respectivamente y por último, en la figura C.16 (a y b) de los anexos se observa la variación de la masa de  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  que se remueve por  $\text{m}^3$  de biogás tratado en una hora empleando cada tipo de membrana. En todos los casos, se aprecia una disminución de los parámetros considerados con respecto al tiempo, indicando que ha disminuido la capacidad de ambas membranas en la remoción de  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ .

### *3.5.2. Composición química, características de las membranas al concluir el tiempo de operación*

Al transcurrir 60 días de la purificación de biogás se procede a determinar la composición química de tres membranas de cada tipo mediante difracción de rayos X. En las figuras 3.16 y 3.17 se muestra el resultado para una membrana vítrea con 3,16 g de  $\text{ZnO}(\text{s})$  y menor diámetro de partículas de carbón vegetal y una membrana de zeolita natural cubana con 2,37 g de  $\text{ZnO}(\text{s})$  y menor diámetro de partículas de carbón vegetal; respectivamente. En ambas se observa la formación de sulfuro de zinc ( $\text{ZnS}(\text{s})$ ). Esto evidencia la ocurrencia de la reacción química que se representa en la ecuación 3.2, con lo cual se corroboran los resultados que se plantean en el subepígrafe 3.3.1, atribuyendo en este caso la remoción de  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  a la adsorción con reacción química, debido a la presencia del  $\text{ZnO}(\text{s})$  en las membranas sintetizadas. Estos resultados indican que al concluir el tiempo de operación de las membranas, será aún mayor la presencia del  $\text{ZnS}(\text{s})$  en las mismas.

Después de conocer el tiempo de operación y la composición química de las membranas vítreas y de zeolita natural cubana empleadas en la purificación de biogás, se determina el comportamiento de las características estructurales y funcionales de las membranas.

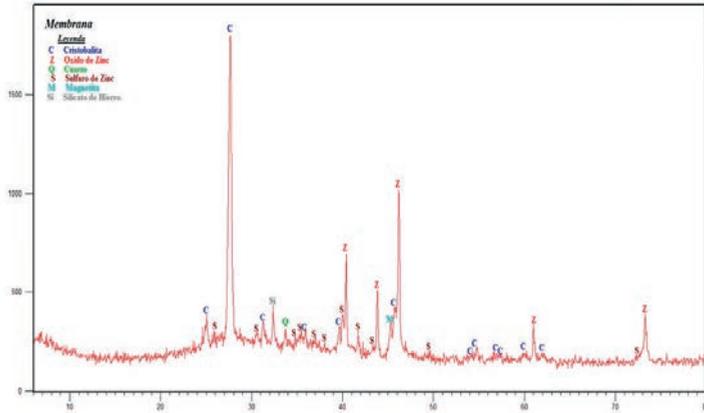


Figura 3.16. Difracción de rayos X efectuada a la membrana vítrea con 3,16 g de ZnO(s)

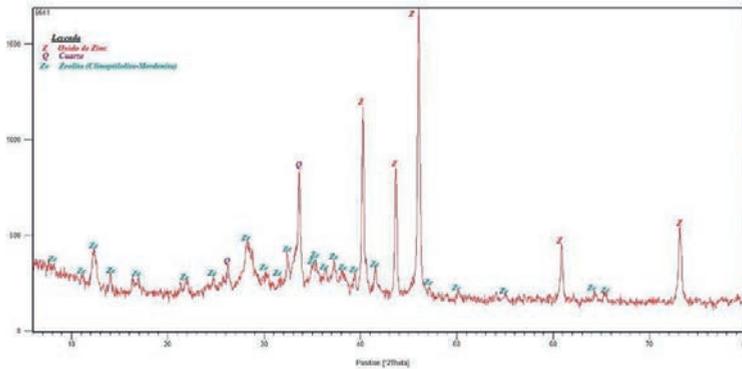


Figura 3.17. Difracción de rayos X efectuada a la membrana de zeolita natural cubana con 2,37 g de ZnO(s)

En las tablas 3.18 y 3.19 se reporta la variación de las características estructurales y funcionales, de seis membranas de cada tipo después de tres meses de trabajo ininterrumpido.

Tabla 3.18. Variación de las características estructurales de las membranas al concluir el tiempo de operación

Membranas	$\varepsilon_i$ (-)	$\varepsilon_f$ (-)	%Variación	$\tau_i$ (-)	$\tau_f$ (-)	%Variación
Vítreas	0,3482	0,2079	40,28	2,87	3,20	67,48
Zeolita natural cubana	0,3681	0,2099	42,96	2,72	3,12	75,37

$\varepsilon_i$ : Porosidad inicial de las membranas

$\varepsilon_f$ : Porosidad final de las membranas

$\tau_i$ : Tortuosidad inicial de las membranas

$\tau_f$ : Tortuosidad final de las membranas

Como se puede observar en la tabla 3.18 hay variación de las dos características estructurales estudiadas en las membranas vítreas y de zeolita natural cubana. Los porcentajes de variación para ambos tipos de membranas son superiores al 40% y para las de zeolita natural cubana resultaron mayores que los correspondientes a las vítreas. Este comportamiento es el esperado, ya que con la membrana de zeolita natural cubana se alcanza mayor porcentaje de remoción de  $H_2S(g)$  que con la membrana vítrea y es de esperar que sea mayor la cantidad de  $ZnS(s)$  formada, además de la adsorción del  $H_2S(g)$  en la superficie de los poros de la membrana de zeolita natural cubana, ocurre simultáneamente el proceso de adsorción con reacción química que se representa en la ecuación 3.2.

En la tabla 3.19 se observa la variación de las características funcionales de las membranas al concluir el proceso de purificación en el tiempo estudiado. En ella se muestra que la variación de las mismas es mayor en las membranas de zeolita natural cubana, lo que está en correspondencia con las variaciones de las características estructurales.

Después de identificar formación de  $ZnS(s)$  en las membranas y de conocer la variación de las características estructurales y funcionales en las mismas y teniendo en cuenta que de continuar utilizando estas membranas en la purificación de biogás, no se cumpliría con el LMP para el  $H_2S(g)$  que establece la norma vigente de referencia (NOM-137-SEMARNAT-2003, 2003), se decide detener la purificación de biogás con dichas membranas y proponer el tratamiento para su

limpieza, con el objetivo de tenerlas en condiciones para que puedan ser empleadas en diferentes fines.

### 3.5.3. Tratamiento de limpieza con aire

El tratamiento de limpieza con aire que se representa en la figura 2.4, se efectúa para nueve membranas de cada tipo al concluir los tres meses de operación. Al transcurrir siete horas del proceso de limpieza con aire para las membranas vítreas con 3,16 g de ZnO(s), la caída de presión ( $\Delta P$ ) se mantiene constante (figura 3.18) y se detiene el tratamiento de limpieza. Además, la remoción de los sólidos ocluidos en los poros de las membranas vítreas empleadas en la purificación de biogás se comprueba al comparar la masa promedio de las membranas vítreas antes (17,2134 g) y después del tratamiento de limpieza con aire (16,4125 g), evidenciando su disminución.

Para las membranas de zeolita natural cubana con 2,37 g de ZnO(s), la caída de presión ( $\Delta P$ ) varía hasta que transcurren siete horas del proceso de limpieza con aire, tiempo a partir del cual se mantiene constante (figura 3.19).

También en las membranas de zeolita natural cubana, la remoción de los sólidos ocluidos en los poros, se comprueba al comparar el valor promedio de la masa de las membranas de zeolita natural cubana al iniciar (19,8156 g) y concluir (19,2047 g) el tratamiento de limpieza con aire.

Este tratamiento para ambos tipos de membranas, muestra resultados satisfactorios ya que al concluir, la caída de presión está próxima al valor antes de iniciar el proceso de purificación de biogás, 2 098,57 Pa para las membranas vítreas y 2 108,37 Pa, para las de zeolita natural cubana.

Tabla 3.19. Variación de las características funcionales de las membranas al concluir el proceso de purificación de biogás

Membranas	$k_i \cdot 10^{16}$ ( $m^2$ )	$k_f \cdot 10^{16}$ ( $m^2$ )	%Variación	$D_{\text{efi}} \cdot 10^6$ ( $m^2/s$ )	$D_{\text{eff}} \cdot 10^7$ ( $m^2/s$ )	%Variación
Vítreas	4,17	2,57	38,37	2,87	8,39	64,35
Zeolita natural cubana	5,67	3,54	37,57	2,72	8,55	67,49

- $k_i$ : Permeabilidad inicial de las membranas ( $m^2$ )
- $k_f$ : Permeabilidad final de las membranas ( $m^2$ )
- $D_{efi}$ : Difusividad efectiva inicial del  $H_2S(g)$  en las membranas ( $m^2/s$ )
- $D_{eff}$ : Difusividad efectiva final del  $H_2S(g)$  en las membranas ( $m^2/s$ )

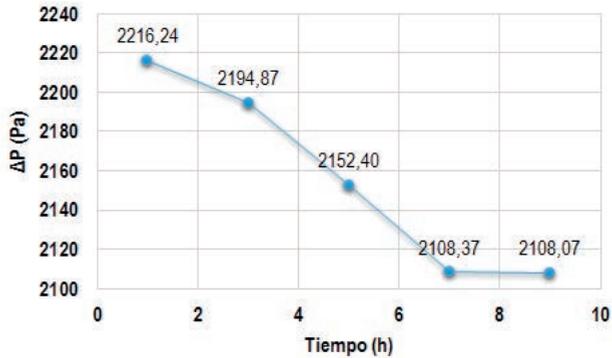


Figura 3.18. Resultados del tratamiento de limpieza con aire para la membrana vítrea de 3,16 g de ZnO(s)

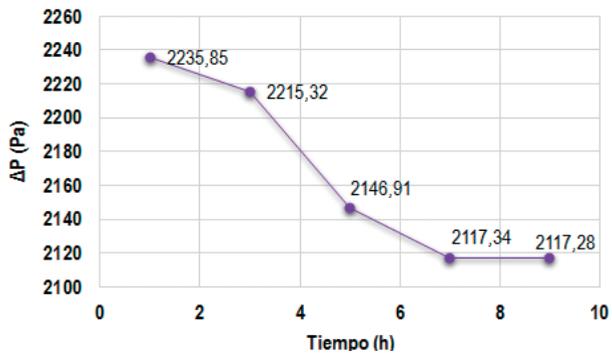


Figura 3.19. Resultados del tratamiento de limpieza con aire para la membrana de zeolita natural cubana de 2,37 g de ZnO(s)

Durante la limpieza de las membranas vítreas y de zeolita natural cubana, se propone recuperar el ZnS(s), el cual puede ser empleado como pigmento blanco

en pinturas, lacas, papel y plástico (Sachtleben, 2014). Además, una vez eliminado el ZnS(s) las membranas vítreas podrían utilizarse en la industria de la cerámica o como materia prima para sustituir el feldespato de uso tradicional para la producción de vidrios sódico-cálcicos, con lo cual se mejorarían algunas de sus propiedades físicas y químicas (Jordán, 2007) y las membranas de zeolita natural cubana como abono en la agricultura.

### 3.6. Propuesta del sistema de purificación de 1,4 m<sup>3</sup> de biogás diario

Partiendo del impacto social, sobre el medio ambiente y los materiales de construcción que trae consigo la purificación de biogás, así como de los diferentes aspectos reportados en la literatura consultada (Berstad, 2012), se realiza una propuesta para tratar mayor cantidad de biogás. En la figura 3.20 se muestran los equipos y las etapas propuestas para la purificación de biogás.

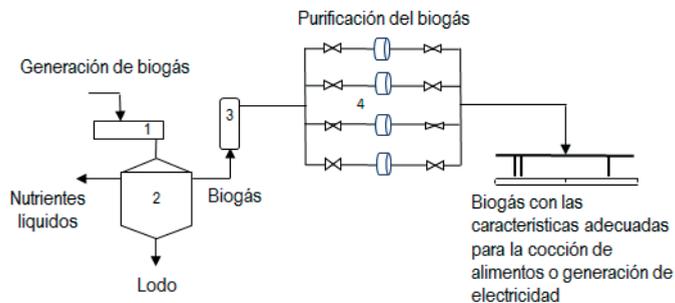


Figura 3.20. Esquema del proceso para la purificación de 1,4 m<sup>3</sup> de biogás diario

Este tratamiento requiere de cuatro membranas con sus soportes y ocho válvulas y podría ser empleado por pequeños agricultores para la purificación de biogás que generan en su propio terreno, a partir de conocer que de los biodigestores más pequeños (4 m<sup>3</sup>) en Cuba se obtienen 1,4 m<sup>3</sup> de biogás por día (Sosa y col., 2014).

### 3.7. Valoración económica

A partir de las consideraciones expuestas en el epígrafe 2.7 y del esquema tecnológico que se muestra en la figura 3.20, se procede a calcular el costo anual del proceso de purificación de  $1,4 \text{ m}^3$  de biogás diario, empleando las membranas vítreas y de zeolita natural cubana. Para ello, se determinan el costo de producción de las membranas y el costo de los materiales necesarios para efectuar la purificación de biogás. Además, se calculan los ahorros asociados al proceso de purificación y el impacto positivo sobre el medio ambiente que implica la obtención y purificación de biogás.

#### 3.7.1. Costo de producción de las membranas vítreas y de zeolita natural cubana

El cálculo del costo de producción de las membranas vítreas y de zeolita natural cubana se realiza con el propósito de obtener el costo unitario de producción por área de las membranas. El análisis se efectúa para un lote de 10 membranas, a partir de la ecuación 2.39 donde se muestra la expresión para el cálculo del costo de producción de las membranas a partir del costo de las materias primas, de las facilidades auxiliares y el de la transportación de las materias primas.

#### Costo de las materias primas

Para conocer el costo de las materias primas utilizadas en la síntesis de las membranas vítreas (Mv) con 3,16 g de  $\text{ZnO(s)}$  y de zeolita natural cubana (Mz) con 2,37 g de  $\text{ZnO(s)}$ , se emplea la ecuación 2.40 considerando la información que ofrecen las tablas 2.1 y 2.2 sobre la composición de estas membranas y los valores que se reportan en la tabla 3.20 para el costo unitario de las materias primas. Además, se evidencia que en un lote de las membranas vítreas con 3,16 g de  $\text{ZnO(s)}$ , el costo de las materias primas es superior al de las membranas de zeolita natural cubana con 2,37 g de  $\text{ZnO(s)}$ . Este resultado es un aspecto más a considerar, que favorece el empleo de las membranas de zeolita natural cubana con respecto a las vítreas en la purificación de biogás, ya que para eliminar del biogás prácticamente la misma cantidad de  $\text{H}_2\text{S(g)}$ , las membranas vítreas requieren mayor cantidad de  $\text{ZnO(s)}$ , con lo cual se encarece el proceso.

Tabla 3.20. Costo de las materias primas para la síntesis de un lote de membranas vítreas y de zeolita natural cubana

Materias primas	Costo unitario (CUC/g - CUC/L)	Cantidad utilizada (g o L)		Costo (CUC)	
		Mv	Mz	Mv	Mz
Vidrio de borosilicato	-	126,30	-	-	-
Zeolita Tasajera	-	-	158,40	-	-
Carbón vegetal	-	42,10	10,00	-	-
Etilenglicol	21,00	0,03	0,03	0,63	0,63
Óxido de zinc	0,05	31,60	23,70	1,58	1,19
<b>Total</b>				<b>2,21</b>	<b>1,82</b>

Fuente: Costos obtenidos de (Bárceñas, 2014), los cuales fueron actualizados para el 2016.

### Costo de las facilidades auxiliares

El costo de las facilidades auxiliares se determina a partir de la ecuación 2.41, conociendo la energía que consumen los equipos que se emplean en la síntesis de las membranas vítreas y de zeolita natural cubana, según el epígrafe 2.1.2. En la tabla A.12 de los anexos se reporta el costo de la energía consumida por los equipos y las luminarias de los locales, a partir del tiempo de operación y los datos brindados por el fabricante de cada equipo, siendo de **2,31 CUP** para un lote de membranas vítreas y de **1,75 CUP** para un lote de membranas de zeolita natural cubana. La diferencia entre ambos valores se debe a que los tiempos de operación del molino y la mufía son diferentes en la síntesis de ambos tipos de membranas.

### Costo de transportación de las materias primas

El costo de transportación de las materias primas se reporta en la tabla 3.21 y se obtiene a partir de la expresión 2.42, considerando que el vidrio de borosilicato proviene de la Unidad Empresarial de Base “Vidrios Lisa” y la zeolita natural cubana y el carbón vegetal proceden del CIPIMM y todos se trasladan hacia la Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría” Cujae.

Tabla 3.21. Costo de transportación de las materias primas

Materias primas	Distancia (km)	Costo (CUC)
Vidrio de borosilicato	15	1,38
Zeolita natural cubana	12	0,92
Carbón vegetal	12	0,92

A partir de los resultados que brinda la tabla 3.21 se obtiene que el costo de transportación de las materias primas que se emplean en la síntesis de las membranas vítreas es **2,30 CUC** y el de las materias primas que se emplean en la síntesis de las membranas de zeolita natural cubana es **1,84 CUC**.

### Costo de producción unitario

Por tanto, según la ecuación 2.39 y tomando en cuenta el criterio de contravalor monetario donde 1 CUP= 1 CUC, en la tabla 3.22 se resumen los resultados anteriores y se reporta el costo de producción de un lote de membranas vítreas y de zeolita natural cubana.

Tabla 3.22. Costo de producción de un lote de membranas vítreas y de zeolita natural cubana

Membranas	Costo materias primas (\$)	Costo facilidades auxiliares (\$)	Costo transportación (\$)	Costo de producción (\$)
Vítreas	2,21	2,31	2,30	<b>6,82</b>
Zeolita natural cubana	1,82	1,75	1,84	<b>5,41</b>

Si cada lote está formado por diez membranas, el costo unitario de producción de las membranas vítreas es \$ 0,68 y el de las membranas de zeolita natural cubana es \$ 0,54. En la literatura (Gorgojo, 2010) se reporta el costo unitario de producción de membranas inorgánicas de materiales macroporosos, las cuales se utilizan para separar mezclas gaseosas con un alto grado de selectividad donde su valor está alrededor de 2 700 \$/m<sup>2</sup>. Conociendo que las membranas vítreas y de

zeolita natural cubana conformadas a escala de laboratorio tienen un área 0,002 m<sup>2</sup>, se puede comparar el costo unitario de producción de las membranas vítreas (341 \$/m<sup>2</sup>) y de zeolita natural cubana (270 \$/m<sup>2</sup>), con respecto a las reportadas por (Gorgojo, 2010). Por tanto, las membranas vítreas y de zeolita natural cubana que se obtienen en este trabajo tienen un costo 8 y 10 veces inferior, respectivamente, al precio de las membranas macroporosas disponibles en el mercado internacional.

De lo anterior se puede afirmar que las membranas obtenidas ofrecen ventajas económicas. Es importante señalar que para un resultado más completo y preciso se deben añadir otros costos como los de distribución, mano de obra, entre otros. No obstante, la propuesta que aquí se presenta tiene un costo de producción menor que el precio de las membranas empleadas hasta el momento a nivel internacional para estos fines; por lo que se considera una opción atractiva desde el punto de vista económico, considerando además que es una alternativa de factura nacional.

### *3.7.2. Costo de los materiales necesarios para el proceso de purificación de biogás*

Después de conocer el costo de producción de las membranas vítreas y de zeolita natural cubana, se realiza el cálculo del costo de los materiales necesarios para el proceso de purificación de biogás, considerando que el biodigestor de capacidad de 4 m<sup>3</sup> disponible en Cuba genera 1,4 m<sup>3</sup> de biogás por día, según datos suministrados por el Centro Nacional de Promoción y Desarrollo del Biogás (Díaz, 2013).

El cálculo del costo de los materiales necesarios para el proceso de purificación del biogás se efectúa con el propósito de conocer la inversión que es necesaria realizar para instalar el sistema de purificación de biogás, a partir del esquema tecnológico que se ilustra en la figura 3.20 y teniendo en cuenta que el sistema de tratamiento es similar al reportado en la literatura consultada (Fabelo y col., 2005). Considerando que el costo de adquisición de cada una de las membranas pudiera estimarse como un 30% superior al costo de producción de las mismas (Fernández y col., 2013), cada membrana vítrea y de zeolita natural cubana se podría adquirir a un precio de \$ 0,88 y \$ 0,70; respectivamente. Además, en la tabla 3.23 se reporta el costo de adquisición de las membranas, los soportes de las

membranas, las bolsas de nailon para el almacenamiento del biogás y las válvulas necesarias para el sistema de purificación.

Tabla 3.23. Costo de adquisición del equipamiento, materiales y accesorios

Equipo o material	Cantidad	CAET <sub>unitario</sub> (\$)	CAET <sub>total</sub> (\$)
Membrana Vítreas	16	0,88	14,08
Membrana Zeolita natural cubana	16	0,70	11,20
Soporte para membranas	5	1,46	7,30
Bolsas de nailon (1,5 m <sup>3</sup> )	5	0,45	2,25
Válvulas	8	0,92	7,36

Teniendo en cuenta que es un estudio de prefactibilidad en la fase preinversión, donde aún no se dispone de toda la información necesaria, se estiman dichos costos con  $\pm 30\%$  de precisión con respecto a los valores que se reportan en la tabla 3.22, siendo posible determinar que el costo de los materiales necesarios para el proceso de purificación de biogás empleando las membranas vítreas y de zeolita natural cubana, es de **30,99 \$/año** y **28,11 \$/año**, respectivamente. Por tanto, para un biodigestor que genera 1,4 m<sup>3</sup> de biogás diario (511 m<sup>3</sup>/año), el costo de purificación de cada m<sup>3</sup> de biogás, es de **\$ 0,06** cuando se emplean las membranas vítreas y de **\$ 0,05**, cuando se emplean las membranas de zeolita natural cubana.

Los resultados anteriores permiten comparar el costo del proceso de purificación de biogás empleando membranas con otros métodos de purificación que se reportan en la literatura consultada (Llaneza, 2010). Por ejemplo, el proceso de purificación de 1 m<sup>3</sup> de biogás empleando las membranas es 48% más barato que el método de purificación por lavado.

El empleo del biogás como fuente de energía se va incrementando cada vez en el mundo dado sus potencialidades. En Cuba, continúa creciendo su uso en la cocción de los alimentos y la generación de electricidad (Sosa y col., 2014), dando respuesta a las legislaciones cubanas vigentes (Ley No. 81, 1997); (Norma

Cubana 27, 2012), donde se establece que el tratamiento de los residuos porcinos es de obligatorio cumplimiento.

Conociendo a partir de la literatura consultada (Díaz, 2013), que 1 m<sup>3</sup> de biogás representa la generación de 1,8 kWh de electricidad, el ahorro de 0,60 L de gasolina, 0,45 kg de diesel, 1,33 kg de madera, 0,07 kg de carbón o 0,33 m<sup>3</sup> de gas licuado; entonces al purificar 1,4 m<sup>3</sup> de biogás por día, se proporcionarían ingresos por concepto de ahorro de otras fuentes de energía al disponer del biogás en condiciones de ser utilizado según se reporta en la tabla 3.24.

Tabla 3.24. Ahorro de otras fuentes de energía al disponer de 1,4 m<sup>3</sup> de biogás purificado diariamente

Fuentes de energía	Ahorro diario	Ahorro anual
Electricidad (kW·h)	2,52	919,80
Gasolina motor (L)	0,84	306,60
Diesel (kg)	0,65	237,25
Madera (kg)	1,86	678,90
Carbón (kg)	0,1	36,50
Gas licuado (m <sup>3</sup> )	0,46	167,90

Además, una vez efectuado el tratamiento de limpieza, el empleo de las membranas vítreas y de zeolita natural cubana en la agricultura, la industria cerámica y de pinturas, constituye un valor agregado de la propuesta que se realiza en este trabajo.

Asimismo, con la purificación de 511 m<sup>3</sup> de biogás en un año, según datos del Grupo Nacional de Biogás (Díaz, 2013), se dejarían de emitir 3,83 toneladas de CO<sub>2</sub>(g), se ahorrarían 0,24 toneladas de petróleo y se obtendrían 2,56 toneladas de abono orgánico y por tanto, disminuiría la carga contaminante que se emitiría al medio ambiente. Razones que demuestran la importancia que tiene la temática que aborda el presente trabajo, pues contribuye a purificar biogás por un método de factura nacional que se basa en el empleo de desechos vítreos que se generan en la Unidad Empresarial de Base “Vidrios Lisa”, disminuyendo el impacto ambiental negativo sobre el medio ambiente que provoca la actividad del

hombre. Así como también, el empleo de un producto natural para la síntesis de las membranas, contribuye a que países en vías de desarrollo como Cuba, dispongan de un método con ventajas económicas para la purificación de biogás.

### 3.8. Conclusiones parciales

1. El procedimiento para la síntesis de las membranas de zeolita natural cubana consiste en: moler y tamizar las materias primas hasta obtener el diámetro de partícula deseado; pesar y mezclar las materias primas que la componen, adicionando el etilenglicol; prensar la mezcla obtenida; colocar la mezcla prensada en el horno; realizar el tratamiento térmico establecido en este trabajo (aumentar la temperatura hasta 450 y 500°C, en las que se mantienen por 10 minutos en cada una, se llevan a 550°C donde permanecen 90 minutos, luego sin abrir el horno, se dejan enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente) y extraer las membranas del horno.
2. La caracterización estructural de las membranas de zeolita natural cubana y funcional de ambos tipos de membranas, permitió determinar el radio de los poros ( $2,68\text{-}36,70 \cdot 10^{-6}$  m), porosidad entre 0,3678 y 0,6211, tortuosidad entre 1,61 y 2,72, permeabilidad entre  $4,17 \cdot 10^{-16}$  m<sup>2</sup> y  $196 \cdot 10^{-16}$  m<sup>2</sup> y difusividad efectiva del H<sub>2</sub>S(g) en las membranas entre  $2,62 \cdot 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s y  $7,48 \cdot 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s; comprobando la variación de estas características con respecto a la masa de ZnO(s) y el diámetro de las partículas de carbón vegetal empleados en la síntesis de las membranas.
3. Al emplear las membranas vítreas en la purificación de biogás se alcanzan porcentajes de remoción de H<sub>2</sub>S(g) entre 0 y 98,87% y de 1,43 hasta 99,69% cuando se emplean las membranas de zeolita natural cubana, influyendo significativamente en dicho proceso la masa de ZnO(s), el flujo de operación y el diámetro de las partículas de carbón vegetal, removiendo a su vez CO<sub>2</sub>(g) y manteniéndose prácticamente la misma cantidad de CH<sub>4</sub>(g) en el biogás.
4. La desulfuración del biogás empleando membranas vítreas ocurre mediante un proceso de adsorción química y en las membranas de zeolita natural cubana por medio de adsorción química y física.

5. De las condiciones estudiadas para efectuar la purificación de biogás las mejores son: flujo de operación de 15 L/h, membranas vítreas y de zeolita natural cubana con 3,16 g y 2,37 g de ZnO(s); respectivamente y diámetro de partículas de carbón vegetal menor que 0,067 mm.
6. Al comparar los valores de la densidad de flujo molar de  $H_2S(g)$  obtenidos a partir de los resultados experimentales con los del modelo fenomenológico, a partir de la ley de Fick, se puede afirmar que este describe con un error inferior al 10% los procesos que permiten la remoción de  $H_2S(g)$  empleando membranas vítreas y de zeolita natural cubana.
7. Las membranas vítreas y de zeolita natural cubana tienen un tiempo de operación de 91 y 103 días, respectivamente, para la purificación de biogás y al concluir este, las características estructurales y funcionales, varían en más de un 30%, seleccionándose el tratamiento de limpieza con aire, para la eliminación de los sólidos formados durante el proceso de remoción de  $H_2S(g)$  y definir la disposición final de las membranas.
8. El empleo de 16 membranas vítreas o de zeolita natural cubana en un año, permitirá la purificación de 1,4 m<sup>3</sup> de biogás diario, siendo el costo del proceso de purificación de biogás igual a 0,06 \$/m<sup>3</sup> y 0,05 \$/m<sup>3</sup>, respectivamente.

## 4. CONCLUSIONES

1. Las membranas de zeolita natural cubana se obtienen: moliendo, tamizando, pesando y mezclando las materias primas, adicionándole etilenglicol; prensando la mezcla y colocándola en el horno donde se realiza el tratamiento térmico aumentando la temperatura hasta 450 y 500°C, en las que se mantienen por 10 minutos, llevándolas a 550°C donde permanecen 90 minutos y continuando en el interior del equipo hasta alcanzar la temperatura ambiente.
2. Las membranas de zeolita natural cubana son macroporosas con radio de poros entre 2,68 y  $2,73 \cdot 10^{-6}$  m, porosidad entre 0,3678 y 0,3705, tortuosidad entre 2,70 y 2,72, permeabilidad entre 5,48 y  $7,29 \cdot 10^{-16}$  m<sup>2</sup> y difusividad efectiva entre 2,62 y  $2,66 \cdot 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s, en función de su composición.
3. Las membranas vítreas con 3,16 g y las de zeolita natural cubana con 2,37 g de ZnO(s) y el menor diámetro de las partículas de carbón vegetal, permiten purificar el biogás cumpliendo la norma vigente de referencia para el H<sub>2</sub>S(g) que lo contiene.
4. La transferencia de masa en las membranas vítreas y de zeolita natural cubana, ocurre mediante el mecanismo de difusión de Fick, siendo la densidad de flujo molar de H<sub>2</sub>S(g) igual a  $5,52 \cdot 10^{-11}$  kmol/m<sup>2</sup>s y  $5,78 \cdot 10^{-11}$  kmol/m<sup>2</sup>s, respectivamente.

5. Se propone un procedimiento de limpieza con aire para las membranas vítreas y de zeolita natural cubana, empleadas en la purificación de biogás a un flujo de 30 L/h durante un tiempo de siete horas.
6. El costo de purificación de 1,4 m<sup>3</sup> de biogás diario, empleando las membranas vítreas y de zeolita natural cubana es 0,08 \$ y 0,07 \$, respectivamente.

## 5. RECOMENDACIONES

1. Realizar el escalado de las membranas vítreas y de zeolita natural cubana estudiadas, para analizar las características estructurales y funcionales, así como el comportamiento en la purificación de 18 m<sup>3</sup> de biogás diario.
2. Simular el proceso de purificación de biogás empleando membranas en otras condiciones de operación.

## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABU-EIN, S. Numerical and analytical study of exhaust gases flow in porous media with applications to diesel particulate filters. *American J. of Engineering and Applied Sciences*, 2, 1, 70-75, 2009.
2. AL-AMOUDI, D.; LOVITT, R. W. Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency. *Journal of Membrane Science*, 303, 4-28, 2007.
3. ÁLVAREZ, A. R.; SOLÍS, J. A.; DURÁN, C. Coeficientes de difusividad aparente durante la extracción de aceite de almendras de zapote mamey. *Tecnol. Ciencia Ed. IMIQ*, 16, 1, 20-27, 2001.
4. BAERLOCHER, C.; MEIER, W. M.; OLSON, D. H. Atlas of zeolite framework types. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2002.
5. BAKER, R. W. Future directions of membrane gas separation technology. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1393-1411, 2002.
6. BÁRCENAS, L. Obtención de placas vítreas filtrantes bactericidas. Trabajo de diploma para optar por el título de Ingeniero Químico. Centro de Estudios de Ingeniería de Procesos, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría” Cujae, La Habana, Cuba, 2009.
7. BÁRCENAS, L. Obtención de membranas vítreas para tratamientos de residuales líquidos. Tesis de maestría para optar por el título de Máster en Análisis

- y Control de Procesos. Centro de Estudios de Ingeniería de Procesos, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría” Cujae, La Habana, Cuba, 2014.
8. BASU, S.; KHAN, A. L.; CANO, A.; LIU, CH.; VANKELECOM, I. Membrane-based technologies for biogas separations. *Chem. Soc. Rev.*, 39, 750-768, 2010.
  9. BATTERSBY, S.; TASAKI, T.; SMART, S.; LADEWIG, B.; LIU, S.; DUKE, M. C.; RUDOLPH, V.; DINIZ DA COSTA, J. C. Performance of cobalt silica membranes in gas mixture separation. *J. Membr. Sci.*, 329, 91–98, 2009.
  10. BEIL, M.; HOFFSTEDTE, U. Guidelines for the implementation and operation of biogas upgrading systems. BIOGASMAX – Integrated Project. No. 019795, 2010. Disponible en: [www.biogasmax.eu](http://www.biogasmax.eu) Visitado el 11 de diciembre de 2014.
  11. BENAVENTE, D.; BERNABÉU, A. M.; CAÑAVERAS, J. C. Estudio de las propiedades físicas de las rocas. *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*, 12, 1, 62-68, 2004.
  12. BENÍTEZ, J. Principles and modern applications of mass transfer operations. 2nd Edition, John Wiley and Sons, Inc. Publications, Estados Unidos, 2002.
  13. BENITO, J. M.; CONESA, A.; RODRÍGUEZ, M. A. Membranas cerámicas. Tipos, métodos de obtención y caracterización. *Bol. Soc. Esp. Cerám. V.*, 43, 5, 829-842, 2004.
  14. BERG, A. Numerical and experimental study of the fluid flow in porous medium in charging process of stratified thermal storage tank. Master of Science Thesis. Division of Applied Thermodynamics and Refrigeration. KTH School of Industrial Engineering and Management, Estocolmo, Suecia, 2013.
  15. BERSTAD, E. Testing and optimization of PVAm/PVA blend membranes for biogas upgrading. Department of Chemical Engineering. Norwegian University of Science and Technology. Norwegian, 2012.
  16. BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. Fenómenos de transporte. 2da Edición. Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Wisconsin. Estados Unidos. Editorial Reverté S.A., España, 2007.

17. BOWEN, T. C.; NOBLE, R. D.; FALCONER, J. L. Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes. *Journal of Membrane Science*, 245, 1-33, 2004.
18. BUDIYONO, T.; DJOKO, T.; FAUZI, A.; NYOMAN I.; JOHARI, S. Synthesis and characterization of polyimide-zeolite mixed matrix membrane for biogas purification. *Reaktor*, 12, 4, 245-252, 2009.
19. CALVO, J. I.; PALACIO, L.; PRÁDANOS, P.; MARTÍN, A.; MARTÍNEZ, F.; HERNÁNDEZ, A. Estudio estructural de membranas cyclopore de microfiltración. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 39, 4, 520-524, 2000.
20. CASIS, N.; FIDALGO, M. M.; RAVAINÉ, S.; ESTENOZ, D. A. Elaboración de membranas porosas a partir de cristales coloidales. *Información Tecnológica*, 21, 1, 3-8, 2010.
21. CEPERO, L.; SAVRAN, V.; BLANCO, D.; DÍAZ-PIÑÓN, M. R.; SUÁREZ, J.; PALACIOS, A. Producción de biogás y bioabonos a partir de efluentes de biodigestores. *Pastos y Forrajes*, 35, 2, 219-226, 2012.
22. COLECTIVO DE AUTORES. Riesgo químico-accidentes graves: sulfuro de hidrógeno. Informe técnico, Murcia, España, 2007.
23. COLECTIVO DE AUTORES. Hoja de seguridad XIX. Sulfuro de hidrógeno, 2012. Disponible en: <http://www.quimica.unam.mx/IMG/pdf/19sulfuroh.pdf> Visitado el 24 de junio de 2014.
24. COLLAZO, M. ¿Qué es el biogás? Temáticas, 2010. Disponible en: <http://www.altercexa.eu/images/archivos/areas/tematicas/biogas> Visitado el 10 de junio de 2014.
25. CORONAS, J.; SANTAMARÍA, J. Catalytic reactors based on porous ceramic membranes. *Catalysis Today*, 51, 3-4, 377, 1999.
26. CRESPO, A. Modelos fenomenológicos que describen el proceso de purificación de biogás empleando membranas vítreas y de zeolita natural. Trabajo de diploma para optar por el título de Ingeniero Químico. Departamento de Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de La Habana "José Antonio Echeverría" Cujae, La Habana, Cuba, 2015.
27. CUESTA, M. J.; MARTÍN, F.; VICENTE, G.; VILLAR, S. Situación actual de la producción de biogás y de su aprovechamiento. Informe de Vigilancia Tecnológica. España, 2010.

28. CURTIS, M. E.; AMBROSE, R.; SONDERGELD, C. H.; RAI, C. S. Transmission and scanning electron microscopy investigation of pore connectivity of gas shales on the nanoscale. Paper SPE 144391. Presented at the North American Unconventional Gas Conference and Exhibition Held in Woodlands. Texas, Estados Unidos, 14-16 de junio, 2011.
29. DÍAZ, L. Biogás: Potencialmente Cuba supera los cuatrocientos millones de metros cúbicos anuales. OnCuba, 2013. Disponible en: <http://www.on-cubamagazine.com/economia-negocios/biogas-potencialmente-cuba-supera-los-cuatrocientos-millones-de-metros-cubicos-anuales/> Visitado el 18 de enero de 2016.
30. DÍAZ-PIÑÓN, M. Eliminación del sulfuro de hidrógeno en el biogás. Cubasolar, 2013. Disponible en: <http://www.cubasolar.cu/biblioteca/energia/Energia41/HTML/Articulo05.htm> Visitado el 10 de mayo de 2014.
31. EL KINANI, H.; YAHYAOUIAZAMI, I.; RAFIQ, M.; RODRÍGUEZ, E.; BENAVENTE, J. Caracterización estructural y electroquímica de una membrana compuesta de TiO<sub>2</sub> y de su soporte poroso basado en arcillas naturales. *Bol. Soc. Esp. Cerám. V.*, 43, 1, 38-41, 2004.
32. ESCOBAR MATERIAS PRIMAS E.I.R.L. Empresas Mil bolsas.cl, Chile, 2016. Disponible en: <http://www.materiasprimasescobar.cl/> Visitado el 12 de enero de 2016.
33. ESCOLÁSTICO, S. Membranas de separación de gases basadas en conductores iónicos mixtos y sus aplicaciones en catálisis. Tesis de doctorado en el programa de Química de la Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de Química, Instituto de Tecnología Química, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España, 2012.
34. ESTEVES, I.; LOPES, M.; NUNES, P.; MOTA, J. Adsorption of natural gas and biogas components on activated carbon. *Separation and Purification Technology*, 62, 281-296, 2008.
35. FABELO, J. A.; GONZÁLEZ, V.; CURBELO, A.; BELLO, Y. Diseño de una planta de producción de biogás. *Centro Azúcar*, 32, 1, 50-56, 2005.
36. FAUCHEUX, V.; AUDIER, M.; RAPENNE, L.; PIGNARD, S. Fabrication of thin and dense nanocrystalline membranes on porous substrates. *Journal of Materials Processing Technology*, 204, 248-254, 2008.

37. FERNÁNDEZ, E. Metodología de bajo costo para disminuir la concentración de  $H_2S(g)$  en el biogás. Tesis para optar por el título de Doctor en Ciencias Técnicas. Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría” Cujae, La Habana, Cuba, 1999.
38. FERNÁNDEZ, E.; RODRÍGUEZ, S.; FRANCO, R.; MARRERO, J.; ORTEGA, L.; BÁRCENAS, L. Proceso de purificación de gas natural. Estudio de un caso. Monografía, ISBN: 978-959-261-446-8. Facultad de Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría” Cujae, La Habana, Cuba, 2013.
39. FERNÁNDEZ, E. Procedimiento para la purificación de biogás. Oficina Cubana de la Propiedad Intelectual. Patente cubana No. 23 003, 2004.
40. FERON, P. H.; JANSEN, A. E.  $CO_2$  separation with polyolefin membranes contactors and dedicated absorption liquids: performance and prospects. *Separation and Purification Technology*, 27, 231-242, 2002.
41. FICHA INTERNACIONAL DE SEGURIDAD QUÍMICA. Sulfuro de hidrógeno, ICSC 0165, 2012. Disponible en: <http://www.insht.es/Insh-tWeb/contenidos/nps0165.pdf> Visitado el 26 de febrero de 2013.
42. FIEVET, P.; SZYMCZYK, A.; SBAI, M. Tangential streaming potential as a tool in the characterization of microporous membranes. *Desalination*, 199, 18-19, 2006.
43. FIROUZI, M.; NEZHAD, M.; TSOTSIS, T.; SAHIMI, M. Molecular dynamics simulations of transport and separation of carbon dioxide-alkane mixtures in carbon nanopores. *J. Chem. Phys.*, 120, 7, 8172, 2004.
44. FIROUZI, M.; ALNOAIMI, K.; KOVSCEK, A.; WILCOX, J. Klinkenberg effect on predicting and measuring helium permeability in gas shales. *International Journal of Coal Geology*, 123, 62-68, 2014.
45. FIROUZI, M.; WILCOX, J. Molecular modeling of carbon dioxide transport and storage in porous carbon-based materials. *Microporous Mesoporous Mater.*, 158, 195-203, 2012.
46. FRANCESCO, M.; ARATO, E.; COSTA, P. Transport phenomena in membranes for PEMFC applications: an analytical approach to the calculation of membrane resistance. *Journal of Power Sources*, 132, 127-134, 2004.

47. FREEMAN, B.; YAMPOLSKI, Y.; PINNAU, I. *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separations*. Editorial Wiley, 2008.
48. FUNKE, H. H.; TOKAY, B.; ZHOU, R.; PING, E. W.; ZHANG, Y.; FALCONER, J. L.; NOBLE, R. D. Spatially resolved gas permeation through SAPO-34 membranes. *J. Membr. Sci.*, 409–410, 212–221, 2012.
49. GARCÍA, J. A. Caracterización hidrodinámica y fenomenológica de membranas selectivas. Tesis para optar por el grado de Doctor en Física. Departamento de Física, Universidad de Murcia, España, 2009.
50. GARCÍA, A.; GÓMEZ, D.; LÓPEZ, A. B.; NAVAZA, J. M. Permeabilidad de gases en membranas de Zeolita ZSM-5. *Afinidad LXX*, 561, Enero-Marzo, 2013.
51. GASCÓN, J.; KAPTEIJN, F.; ZORNOZA, B.; SEBASTIÁN, V.; CASADO, C.; CORONAS, J. Practical approach zeolitic membranes and coatings: State of the art, opportunities, barriers, and future perspectives. *Chemistry of Materials*, 24, 2829-2844, 2012.
52. GEANKOPLIS, C. J. *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. 3ra edición, Compañía Editorial Continental S.A., Universidad de Minnesota, México, 1998.
53. GEANKOPLIS, C. J. *Transport processes and separation process principles*. 4ta edición, New Jersey: Pearson Education Inc., Estados Unidos, 2003.
54. GONZÁLEZ, Y. Caracterización físico química de placas vítreas empleadas en el tratamiento terciario de residuales líquidos. Trabajo de diploma para optar por el título de Ingeniero Químico. Centro de Estudios de Ingeniería de Procesos, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría” Cujae, La Habana, Cuba, 2014.
55. GORGOJO, A. Desarrollo de materiales laminares porosos para preparación de membranas híbridas. Universidad de Zaragoza, España, 2010. Disponible en: <http://www.zaguan.unizar.es/record/5730> Visitado el 4 de marzo de 2014.
56. GRUPO LENNTECH. *Water Treatment Solutions*, Tecnología de membranas, 2011. Disponible en: <http://www.lenntech.es/tecnologia-de-membrana.htm>. Visitado el 23 de marzo de 2013.

57. GUARDADO, J. A. Tecnología del biogás, 2011. Disponible en: <http://www.cubsolar.cu/biblioteca/energia/Energia34/articulo03.htm>. Visitado el 24 de junio de 2014.
58. GUERRERO, L. Energías renovables, 2012. Disponible en: [http://vida-verde.about.com/Energias\\_renovables/Guia\\_de\\_about.com](http://vida-verde.about.com/Energias_renovables/Guia_de_about.com) Visitado el 10 de marzo de 2013.
59. GUMP, C. J.; TUAN, V. A.; NOBLE, R. D.; FALCONER, J. L. Aromatic permeation through crystalline molecular sieve membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 565, 2001.
60. GUTIÉRREZ, M. A. Predicción de difusividades efectivas para sistemas de dos fases y microestructura compleja. Tesis para optar por el grado de Maestro en Ciencias (Ingeniería Química). División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, México, 2010.
61. HADJICONSTANTINO, N. G. The limits of Navier-Stokes theory and kinetic extensions for describing small-scale gaseous hydrodynamics. *Phys. Fluids* 18, 111 301-111 319, 2006.
62. HARASIMOWICZ, P.; ORLUK, P.; ZAKRZEWSKA, G.; CHMIELEWSKI, A. G. Application of polyimide membranes for biogas purification and enrichment. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 3, 698 – 702, 2007.
63. HERNÁNDEZ, A.; CALVO, J. I.; PRÁDANOS, P.; PALACIO, L. Membranas cerámicas y su utilidad en procesos de separación. *Bol. Soc. Esp. Cerám.* V, 38, 3, 185-192, 1999.
64. HERNÁNDEZ, M. G.; SALINAS, E.; GÓMEZ, S.; ROA, J. A.; RODRÍGUEZ, R. F. Membranas zeolíticas y sus principales aplicaciones. *Materiales Avanzados*, 18, 9-18, 2012.
65. HERRERO, A. Desarrollo de membranas poliméricas con propiedades anti-fouling. Tesis de doctorado. Departamento de Ciencias e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, Universidad Carlos III de Madrid, Madrid, España, 2007.
66. HORACIO, R. Caracterización de medios porosos y procesos percolativos y de transporte. Tesis para optar por el grado de Doctor en Física. Departamento de Física. Universidad Nacional de San Luis, San Luis, Argentina, 2004.

67. HORIKAWA, M. S.; ROSSI, F.; GIMENES, M. L.; COSTA, C. M.; DA SILVA, M. G. Chemical absorption of  $H_2S$  for biogas purification. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 21, 3, 415-422, 2004.
68. JAVADPOUR, F.; FISHER, D. Nanoscale gas flow in shale gas sediments. *J. Can. Petrol. Technol.*, 46, 10, 2007.
69. JI, G.; WANG, G.; HOOMAN, K.; BHATIA, S.; DINIZ DA COSTA, J. C. Simulation of binary gas separation through multi-tube molecular sieving membranes at high temperatures. *Chemical Engineering Journal*, 218, 394-404, 2013.
70. JIANG, Q.; FARAJI, S.; SLADE, D. A.; STAGG-WILLIAMS, S. M. A review of mixed ionic and electronic conducting ceramic membranes as oxygen sources for high-temperature reactors. Chapter 11, S. Ted Oyama and Susan M. Stagg-Williams Editor(s). *Membrane Science and Technology*, Elsevier, Vol. 14, 2011.
71. JIANG, X.; YAN, R.; HWA, J. Transient-state biodegradation behavior of a horizontal biotrickling filter in co-treating gaseous  $H_2S$  and  $NH_3$ . *App. Microbiol. Biotechnol.*, 81, 969-975, 2009.
72. JORDÁN, R. Utilización de aluminosilicatos cubanos no tradicionales en la fabricación de vidrio sódico - cálcico. Tesis de doctorado. Instituto de Ciencia y Tecnología, Universidad de La Habana, La Habana, Cuba, 2005.
73. JORDÁN, R. Estudio de las transformaciones térmicas en la elaboración de un vidrio sódico-cálcico para envases con zeolita natural cubana. *Ingeniería y Ciencia*, 3, 91-105, 2007. Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=83530605> Visitado el 23 de marzo de 2014.
74. KAPDI, S. S.; VIJAY, V. K.; RAJESH, S. K.; PRASAD, R. Biogas scrubbing, compression and storage: perspective and prospectus in Indian context. *Renew Energy*, 30, 1195-1202, 2005.
75. KRISHNA, R.; VAN BATEN, J. M. Kinetic Monte Carlo simulations of the loading dependence of diffusion in zeolites. *Chem. Eng. Technol.*, 28, 2, 160-167, 2005.
76. KUSWORO, T. D.; ISMAIL, A. F.; MUSTAFA, A.; MATSUURA, T. Dependence of membrane morphology and performance on preparation

- conditions: The shear rate effect in membrane casting. *Sep. Purif. Technol.*, 61, 249-257, 2007.
77. LETHAM, E. A. Matrix permeability measurements of gas shales: gas slippage and adsorption as sources of systematic error. Thesis submitted in partial fulfillment of Bachelor of Science (Honours). The Faculty of Science, Geological Science, The University of British Columbia, Vancouver, 2011.
  78. LEVENSPIEL, O. Ingeniería de las reacciones químicas. Editorial Reverté S.A., ISBN 84-291-7325-0. Estado de Oregón, Estados Unidos, 1999.
  79. LEY NO. 81 DEL MEDIO AMBIENTE. Gaceta Oficial de la República de Cuba. Edición Extraordinaria, 39 p., La Habana, Cuba, 1997.
  80. LI, S.; JIN, W.; HUANG, P.; XU, N.; SHI, J.; LIN, Y. S. Tubular lanthanum cobalite perovskite type membrane for oxygen permeation. *Journal of Membrane Science*, 166, 51-61, 2000.
  81. LI, Y.; CHUNG, H. M.; KULPRATHIPANJA, T. S. Effects of novel silane modification of zeolite surface on polymer chain rigidification and partial pore blockage in Polyethersulfone (PES)-Zeolite a mixed matrix membranes. *Journal of Membrane Science*, 275, 17-28, 2006.
  82. LIANG, F.; JIANG, H.; SCHIESTEL, T.; CARO, J. High-purity oxygen production from air using perovskite hollow fiber membranes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49, 9377-9384, 2010.
  83. LIN, W. H.; CHUNG, T. S. Gas permeability, diffusivity, solubility and aging characteristics of 6FDA-durene polyimide membranes. *Journal of Membrane Science*, 186, 183-193, 2001.
  84. LLANEZA, H. Estudio de viabilidad de sistemas de purificación y aprovechamiento de biogás. PSE PROBIOGAS. Desarrollo de sistemas sostenibles de producción y uso de biogás agroindustrial en España. España, 2010.
  85. LOGAN, B. E. Environmental transport processes. John Wiley and Sons, Inc. ISBN: 0-471-18871-9, Estados Unidos, 1999.
  86. LÓPEZ, J. J. Estudio de la transferencia de energía, masa y cantidad de movimiento en sistemas fluido-medio poroso. Tesis de doctorado. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, Iztapalapa, México, 2005.
  87. LORENZO, Y.; VALDÉS, A.; DOMENECH, F.; ROJAS, L.; ENG, F. Cálculos técnicos en el diseño de una planta de biogás. Caso de estudio

- “Tratamiento de vinazas de destilerías en reactores UASB”. *ICIDCA sobre los derivados de la caña de azúcar*, 48, 2, 29-34, 2014.
88. MACANÁS, J. Desarrollo de nuevas membranas compuestas para la separación de iones metálicos y aplicaciones electroquímicas. Tesis para optar por el grado de Doctor en Ciencias Químicas. Departamento de Química, Universidad Autónoma de Barcelona, Barcelona, España, 2006.
89. MAKARUK, A.; MILTNER, M.; HARASEK, M. Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas substitute. *Separation and Purification Technology*, 74, 1, 83-92, 2010.
90. MARCHESI, J.; ALMANDOZ, C.; AMARAL, M.; CALVO, J. I.; PRÁDANOS, P.; HERNÁNDEZ, A. Fabricación y caracterización de membranas cerámicas tubulares para microfiltración. *Bol. Soc. Esp. Cerám. V.*, 32, 2, 215-219, 2000.
91. MARTÍN, I.; FONT, R. Tema 4. Transporte de cantidad de movimiento sólido-fluido. Mecánica de fluidos. Universidad de Alicante, Alicante, España, 2011.
92. MATSUMOTO, H.; KONOSU, Y.; KIMURA, N.; MINAGAWA, M.; TANIOKA, A. Membrane potential across reverse osmosis membranes under pressure gradient. *J. Colloid, Interface Sci.*, 10, 1016, 2007.
93. MCCABE, W.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. Operaciones Unitarias en Ingeniería Química. 4ta edición, Editorial McGraw-Hill, España, 1998.
94. MCLEARY, E. E.; JANSEN, J. C.; KAPTEIJN, F. Zeolite based films, membranes and membrane reactors: Progress and prospects. *Microporous and Mesoporous Materials*, 90, 198-220, 2006.
95. MÉNDEZ, J.; MENDOZA, R. SiO<sub>2</sub> membranes by sol-gel process. *Silicon Chemistry*, 3, 59-64, 2006.
96. MINTOVA, S.; MO, S.; BEIN, T. Nanosized AlPO<sub>4</sub>-5 molecular sieves and ultrathin films prepared by microwave synthesis. *Chem. Mater.*, 10, 1, 4 030, 1998.
97. MORERO, B. Comparación de diferentes soluciones de aminas para la purificación del biogás. *Revista Avances, Energías Renovables y Medio Ambiente*, 15, 91-102, 2011.
98. MORERO, B.; CAMPANELLA, E. A. Simulación del proceso de absorción química con soluciones de aminas para la purificación de biogás. *Información Tecnológica*, 24, 1, 25-32, 2013.

99. MORIGAMI, Y.; KONDO, M.; ABE, J.; KITA, H.; OKAMOTO, K. The first large scale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane. *Sep. Pur. Tech.*, 25, 251, 2001.
100. MULDER, M. Basic principles of membrane technology. 2da Edición, Kluwer Academic Publishers, ISBN: 0-7923-4248-8, The Netherlands, 2004.
101. MURAD, M.; FENG, X.; DOUGLAS, P.; CROISSET, E. A new numerical approach for a detailed multicomponent gas separation membrane model and AspenPlus simulation. *Chem. Eng. Technol.*, 28, 7, 773-782, 2005.
102. MYINT, S. W.; DAUD, R. W.; MOHAMED, A. B.; KADHUM, A. M. H. Temperature-dependence diffusion coefficient of soluble substances during ethanol extractions of clove. *JAOCS*, 73, 5, 603-610, 1996.
103. NASZÁLYI, L. Y COL. Sol – gel – derived mesoporous SiO<sub>2</sub>/ZnO active coating and development of multifunctional ceramic membranes. Separation and Purification Technology, 2007.
104. NAWBI, M. Changing feed conditions push Egyptian gas plant to upgrade CO<sub>2</sub> membrane system. *Oil and gas Journal*, 106, 26, 68-74, 2008.
105. NOM-137-SEMARNAT-2003. Contaminación atmosférica. –Plantas desulfuradoras de gas y condensados amargos-. Control de emisiones de compuestos de azufre, Norma Oficial Mexicana, México, 2003.
106. NORMA CUBANA 27. 2012. Vertimiento de aguas residuales a las aguas terrestres y al alcantarillado. Especificaciones Vigentes desde 1999, 11 p., Cuba, 2012.
107. ORTEGA, L.; GZEGOZEWSKI, M.; RODRÍGUEZ, S.; FERNÁNDEZ, E. Purificación de biogás empleando membranas vítreas y zeolita natural. III Congreso Internacional de Ingeniería Química, Biotecnológica y Alimentaria. 17 Convención Científica de Ingeniería y Arquitectura. Palacio de las Convenciones, La Habana, Cuba, 2014.
108. ORTEGA, L.; RODRÍGUEZ, S.; FERNÁNDEZ, E.; BÁRCENAS, L. Principales métodos para la desulfuración del biogás. *Revista de Ingeniería Hidráulica y Ambiental*, XXXVI, 1, 45-56, 2015.

109. ORTEGA, L.; RODRÍGUEZ, S.; FERNÁNDEZ, E.; MARTÍNEZ, Y.; CRESPO, A.; VIERA, Y. Membranas vítreas empleadas en la purificación de biogás. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 55, 24-28, 2016.
110. OSHA. Hydrogen sulfide fact sheet. Us Department of Labor. Estados Unidos, 2005.
111. PALACIO, L.; PRÁDANOS, P.; CALVO, J. I.; HERNÁNDEZ, A.; ALMANDOZ, C.; AMARAL, M.; MARCHESE, J. Estudio de la distribución de poros activos y totales en membranas cerámicas planas de microfiltración. *Bol. Soc. Esp. Cerám. V.*, 39, 3, 217-222, 2000.
112. PALACIO, L. Procesos de separación: membranas en el día a día. *Revista de Ciencias*, 4, 5-10, 2014.
113. PERRY, R. H. Y COL. Chemical Engineer's Handbook. 7ma Edición, McGraw-Hill, Estados Unidos, 1999.
114. PICHES, R. Mercado petrolero y tendencias energéticas en un contexto de crisis global (2008-2010). Crisis económica y financiera global: interpretaciones e impactos. Editorial de Ciencias Sociales, ISBN 978-959-06-1340-1, p. 288 – 305. La Habana, Cuba, 2011.
115. PIERA, E.; TÉLLEZ, C.; CORONAS, J.; MENÉNDEZ, M.; SANTAMARÍA, J. Use of zeolite membrane reactors for selectivity enhancement: application to the liquid phase oligomerization of i-butene. *Catalysis Today*, 67, 127, 2001.
116. PIERA, E.; BRENNINKMEIJER, C. A.; SANTAMARÍA, J.; CORONAS, J. Separation of traces of CO<sub>2</sub> from air using MFI-type zeolite membranes. *J. Membr. Sci.*, 201, 229, 2002.
117. PING, E.W.; ZHOU, R.; FUNKE, H. H.; FALCONER, J. L.; NOBLE, R. D. Seeded-gel synthesis of SAPO-34 single channel and monolith membranes, for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separations. *J. Membr. Sci.*, 415-416, 770-775, 2012.
118. POLEZHAEV, Y.V. Porous medium, Thermopedia, 2011. Disponible en: <http://www.thermopedia.com/content/1047> Visitado el 19 de noviembre de 2012.
119. POREX. Advanced porous materials, 2016. Disponible en: <http://www.porex.com/es/technologies/applications/media-support/> Visitado el 19 de enero de 2016.

120. PRÁDANOS, P.; PALACIO, L.; HERNÁNDEZ, A.; VILASECA, M.; CORONAS, J. Estudio mediante afm de estructuras de silicalita para la separación de gases. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 43, 1, 19-22, 2004.
121. RAMASUBRAMANIAN, K.; HO, W. S. Recent developments on membranes for post-combustion carbon capture. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 1, 47-54, 2011.
122. REBOLLAR, G.; CARRETIER, E.; MOULIN, P. Aplicaciones de la permeación de vapor: El tratamiento de compuestos orgánicos volátiles de origen antropogénico. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 9, 67-77, 2010.
123. RODRÍGUEZ, S. Alternativas de desulfuración de efluentes gaseosos basadas en métodos biológicos. Tesis para optar por el título de Doctor en Ciencias Técnicas. Centro de Estudios de Ingeniería de Procesos, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de La Habana "José Antonio Echeverría" Cujae, La Habana, Cuba, 2009.
124. RODRÍGUEZ, S.; FERNÁNDEZ, E.; ORTEGA, L. Membranas filtrantes de zeolita natural cubana para la purificación de biogás. Patente solicitada No. 142-2014. Oficina Cubana de la Propiedad Intelectual, La Habana, Cuba, 2014.
125. ROMERO, V.; PELÁEZ, L.; VÁZQUEZ, M. I.; BENAVENTE, J. Electrochemical characterization of an ultrafiltration regenerated cellulose/polypropylene supported membrane. *Desalin. Water Treat.*, 27, 159-166, 2011.
126. ROMERO, V.; VÁZQUEZ, M. I.; BENAVENTE, J. Study of ionic and diffusive transport through a regenerated cellulose nanoporous membrane. *J. Membr. Sci.*, 433, 152-159, 2013.
127. ROZAS, R. E. Permeabilidad de medios porosos: experimentos numéricos y teoría. Tesis para optar al grado de Máster en Ciencias de la Ingeniería con Mención en Ingeniería Química, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción, Concepción, Chile, 2002.
128. SACHTLIBEN. Sachtolith Series. Sulfuro de zinc. Ficha de datos de seguridad. Comunidad Europea, 2014.
129. SAHIMI, M.; TSOTSIS, T. Molecular pore network models of nanoporous materials. *Physica B.*, 338, 291-297, 2003.

130. SALAZAR, J. L. Evaluación de la eliminación de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S por endulzamiento de biogás usando soluciones acuosas de alcanolaminas. Tesis en opción al título de Licenciado en Física Aplicada. Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann – Tacna, Perú, 2012.
131. SÁNCHEZ, E.; MESTRE, S.; PÉREZ-HERRANZ, V.; GARCÍA-GABALDÓN, M. Síntesis de membranas cerámicas para la regeneración de baños de cromado agotados. *Bol. Soc. Esp. Cerám.* V., 44, 6, 409-414, 2005.
132. SÁNCHEZ, F. J. Ley de Darcy. Conductividad hidráulica. Departamento de Geología, Universidad de Salamanca, España, 2011. Disponible en: <http://web.usal.es/javisan/hidro> Visitado el 2 de abril de 2015.
133. SILVA, F. J. Membranas asimétricas de fibra hueca en el proceso de deshidratación del gas natural. Tesis de maestría en Ingeniería de Gas. Facultad de Ingeniería, Universidad de Zulia, República Bolivariana de Venezuela, 2006.
134. SILVESTRE, J. Y COL. Nuevos materiales de carbón para la captura del CO<sub>2</sub>(g). Boletín del Grupo Español del Carbón, 2012. Disponible en: <http://www.gecarbon.com> Visitado el 20 de septiembre de 2013.
135. SIMEX. Soluciones Hidráulicas Integrales. Lista de precios, México, 2015. Disponible en: <http://sigmaflow.mx/listas-de-precios/> Visitado el 12 de enero de 2016.
136. SING, K.; SCHÜTH, F. Handbooks of porous solids. Vol. 1. Editorial Wiley-VCH. ISBN: 3-527-30246-8, Alemania, 2002.
137. SIRKAR, K. K. Membranes, phase interfaces, and separations: novel techniques and membranes – An overview. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47, 5250-5266, 2008.
138. SONDERGELD, C. H.; AMBROSE, R. H.; RAI, C. S.; MONCRIEFF, J. Microstructural studies of gas shales. Paper SPE 131771. Presented at the SPE Unconventional Gas Conference Held in Pittsburgh, Pennsylvania, Estados Unidos, 23-25 de febrero, 2010.
139. SOSA, R.; DÍAZ, Y. M.; CRUZ, T.; DE LA FUENTE, J. L. Diversificación y perspectivas de la digestión anaerobia en la porcicultura cubana. *Revista Cubana de Ciencia Agrícola*, 48, 1, 67-72, 2014.
140. SOTTO, A. Aplicación de la tecnología de membranas de nanofiltración y ósmosis inversa para el tratamiento de disoluciones acuosas de compuestos

- fenólicos y ácidos carboxílicos. Tesis doctoral. Departamento de Tecnología Química y Ambiental, Universidad Rey Juan Carlos, Madrid, España, 2008.
141. STERN, J. H. Upgrading low-quality natural gas with  $H_2S$  and  $CO_2$  selective polymer membranes. *Journal of Membrane Science*, 15, 8512, 2008.
  142. TANG, Z. Y OTROS DIEZ AUTORES. UV-Cured poly (vinyl alcohol) ultrafiltration nanofibrous membrane based on electrospun nanofiber scaffolds. *Journal of Membrane Science*, 328, 1-5, 2009.
  143. TER MAAT, H.; HOGENDOORN, J. A.; VERSTEEG, G. F. The removal of hydrogen sulfide from gas streams using an aqueous metal sulfate absorbent. *Separation and Purification Technology*, 43, 183–197, 2005.
  144. TORRES, T. L.; MORA, C. E. Aplicación de la microscopía electrónica de barrido en la evaluación de dos materias primas cosméticas como restauradoras de la cutícula capilar. *Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm.*, 39, 1, 5-20, 2010.
  145. TREYBAL, R. Operaciones con transferencia de masa. Editorial McGraw-Hill, New York, Estados Unidos, 2001.
  146. TRUONG, L. V.; ABATZOGLOU, N. A  $H_2S$  reactive adsorption process for the purification of biogas prior to its use as a bioenergy vector. *Biomass and Bioenergy*, 29, 142-151, 2005.
  147. VAFAI, K. Handbook of porous media. Marcel Dekker Inc, New York, Estados Unidos, 2000.
  148. VAINROT, N.; EISEN, M. S.; SEMITA, R. Membranes in desalation and water treatment. *MRS Bolletín*, 33, 16-20, 2008.
  149. VALDÉS, F. J.; OCHOA, J. A.; SALINAS, E.; GÓMEZ, S.; HERNÁNDEZ, M. G. Upscaled model for dispersive mass transfer in a tubular porous membrane separator. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 13, 1, 237-257, 2014.
  150. VARNERO, M.; CARÚ, M.; GALLEGUILLOS, K.; ACHONDO, P. Tecnologías disponibles para la purificación de biogás usado en la generación eléctrica. *Información Tecnológica*, 23, 2, 31-40, 2012.
  151. VIERA, Y. Caracterización físico-química de membranas vítreas y de zeolita natural empleadas en el tratamiento de efluentes. Trabajo de diploma para optar por el título de Ingeniero Químico. Centro de Estudios de Ingeniería

- de Procesos, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría” Cujae, La Habana, Cuba, 2015.
152. VIJAYA, M.; RAMANA, I.; MADAN, K.; RAVI, C. Microstructure study of high performance concrete containing supplementary cementing materials. *Int. J. Adv. Sci. Tech. Res.*, 5, 2, 435-444, 2012.
  153. VÍQUEZ, J. Remoción del sulfuro de hidrógeno en el biogás. *ECAG Informa*, 53, 1, 16-21, 2010.
  154. WAN, Y. S.; CHAU, J. L.; GAVRILIDIS, A.; YEUNG, K. L. Design and fabrication of zeolite-based microreactors and membrane microseparators. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 42, 157, 2001.
  155. WANG, H.; CONG, Y.; YANG, W. Investigation on the partial oxidation of methane to syngas in a tubular  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  membrane reactor. *Catalysis Today*, 82, 157-166, 2003.
  156. WANG, H.; WANG, R.; TEE, D.; YANG, W. Experimental and modeling studies on  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) tubular membranes for air separation. *Journal of Membrane Science*, 243-405-415, 2004.
  157. WEBB, W. Gas transport in porous media. Vol. 20, ISBN 13978-1-4020-3962-1, Editorial Springer, Holanda, 2006.
  158. WEILAND, P. Biogas production: current state and perspectives. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 85, 849-860, 2010.
  159. XU, L.; SAHIMI, M.; TSOTSIS, T. Nonequilibrium molecular dynamics simulations of transport and separation of gas mixtures in nanoporous materials. *Phys. Rev. E.*, 62, 6 942, 2000.
  160. YOUNGSUKKASEM, S.; BARGHI, H.; RAKSHIT, S. K.; TAHERZADEH, M. J. Rapid biogas production by compact multilayer membrane bioreactor: Efficiency of synthetic polymeric membranes. *Energies*, 6, 6211-6224, 2013.
  161. ZAPATA, J. E. Efecto de limpieza química en la permeabilidad de membranas cerámicas de ultrafiltración. Tesis de doctorado. Instituto de Biotecnología, Universidad de Granada, Granada, España, 2006.
  162. ZENG, Z.; GRIGG, R. A criterion for non-Darcy flow in porous media. *Transport in Porous Media*, 63, 57-69, 2006.

163. ZHAO, Q.; LEONHARDT, E.; MACCONNELL, C.; FREAR, C.; CHEN, S. Purification technologies for biogas generated by anaerobic digestion. CSANR Research Report 2010-001, Climate Friendly Farming, 2010.
164. ZHU, X.; SUN, S.; HE, Y.; CONG, Y.; YANG, W. New concept on air separation. *Journal of Membrane Science*, 323, 221-224, 2008.

## 7. PRODUCCIÓN CIENTÍFICA DE LA AUTORA RELACIONADA CON EL TEMA

### **Publicación en revistas**

- L. ORTEGA, S. RODRÍGUEZ, E. FERNÁNDEZ, L. BÁRCENAS. Principales métodos para la desulfuración del biogás. *Revista Ingeniería Hidráulica y Ambiental*. Scielo, ISSN 1815-591X, Vol. XXXVI, No. 1, Ene-Abr, p. 45-56, 2015.
- L. ORTEGA, S. RODRÍGUEZ, E. FERNÁNDEZ, Y. MARTÍNEZ, A. CRESPO, Y. VIERA. Membranas vítreas empleadas en la purificación de biogás. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. Web of Science (Thomson-Reuters), ISSN 0366-3175. Vol. 55, No. 1, p. 24-28, 2016.
- L. ORTEGA, K. PONCE, S. RODRÍGUEZ, E. FERNÁNDEZ, L. BÁRCENAS. Características funcionales de membranas vítreas empleadas en la purificación de biogás. *Revista Ingeniería Hidráulica y Ambiental*. Scielo, ISSN 1815-591X, Vol. XXXVII, No. 2, May-Ago, p. 57-67, 2016.

### **Monografías**

- PROCESO DE PURIFICACIÓN DE GAS NATURAL. Estudio de un caso. Monografía ISBN: 978-959-261-446-8, Cuba, Noviembre 2013. (Coautora)

### **Participación en eventos**

- ORTEGA, L.; GZEGOZEWSKI, M.; RODRÍGUEZ, S.; FERNÁNDEZ, E. Purificación de biogás empleando membranas vítreas y zeolita natural. III

- Congreso Internacional de Ingeniería Química, Biotecnológica y Alimentaria (III CIIQBA 2014). Póster. Cuba, Noviembre 2014.
- FERNÁNDEZ, E.; ORTEGA, L.; RODRÍGUEZ, S.; HERNÁNDEZ, A. Purificación de biogás empleando torres rellenas de zeolita natural. VIII Simposio Universitario Iberoamericano sobre Medio Ambiente (VIII SUIMA 2014). Póster. Cuba, Noviembre 2014.
- ORTEGA, L.; RODRÍGUEZ, S.; FERNÁNDEZ, E.; CRESPO, A.; IRIARTE, V. Empleo de membranas vítreas en la reducción del sulfuro de hidrógeno presente en el biogás. 16 Congreso Científico Internacional CNIC 2015. Póster. Cuba, Junio 2015.
- FERNÁNDEZ, E.; RODRÍGUEZ, S.; ORTEGA, L. Uso de residuales sólidos y líquidos y productos naturales para purificar gases combustibles: método cubano. 16 Congreso Científico Internacional CNIC 2015. Presentación oral. Cuba, Junio 2015.
- MARTÍNEZ, Y.; ORTEGA, L.; RODRÍGUEZ, S.; FERNÁNDEZ, E.; CRESPO, A.; IRIARTE, V. Limpieza de una fuente de energía renovable con residuos y material natural. Taller Nacional de Medio Ambiente. Presentación oral. Cuba, Julio 2015.
- ORTEGA, L.; RODRÍGUEZ, S.; FERNÁNDEZ, E.; AGUIAR, Y.; BÁRCENAS, L. Empleo de membranas vítreas y de zeolita natural en la purificación de biogás. QUIMICUBA 2015, Internacional. Cuba, Octubre 2015.
- FERNÁNDEZ, E.; ORTEGA, L.; RODRÍGUEZ, S.; IRIARTE, V. Desulfuración de biogás empleando membranas vítreas y de zeolita natural. QUIMICUBA 2015, Internacional. Cuba, Octubre 2015.
- FERNÁNDEZ, E.; RODRÍGUEZ, S.; ORTEGA, L. Empleo de residuales líquidos o sólidos y productos naturales para purificar gases combustibles: Métodos cubanos. Evento Mujer Creadora. Premio Relevante. Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría” Cujae. Cuba, Abril 2016.
- FERNÁNDEZ, E.; RODRÍGUEZ, S.; ORTEGA, L. Empleo de residuales líquidos o sólidos y productos naturales para purificar gases combustibles: Métodos cubanos. Fórum de Ciencia y Técnica. Premio Relevante. Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría” Cujae. Cuba, Junio 2016.

### **Tutoría de trabajos**

- REYES, E. Purificación de gases combustibles empleando materiales vítreos de desecho. Trabajo de diploma, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría” Cujae. La Habana, Cuba, 2013.
- AROCHA, I. Purificación de gases combustibles empleando membranas de zeolita natural. Trabajo de diploma, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría” Cujae. La Habana, Cuba, 2013.
- SÁNCHEZ, E. Purificación de biogás empleando membranas de materiales vítreos de desechos. Trabajo de diploma, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría” Cujae. La Habana, Cuba, 2014.
- BETANCOURT, A. Purificación de biogás empleando membranas de zeolita natural. Trabajo de diploma, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría” Cujae. La Habana, Cuba, 2014.
- HERNÁNDEZ, A. Purificación de biogás empleando columnas de adsorción rellenas de zeolita natural. Trabajo de diploma, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría” Cujae. La Habana, Cuba, 2014.
- GZEGOZEWSKI, M. Purificación de biogás empleando membranas de materiales vítreos de desechos y zeolita natural. Tesis de maestría, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría” Cujae. La Habana, Cuba, 2014.
- CRESPO, A. Modelos fenomenológicos que describen el proceso de purificación de biogás empleando membranas vítreas y de zeolita natural. Trabajo de diploma, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría” Cujae. La Habana, Cuba, 2015.
- PONCE, K. D. Empleo de membranas vítreas y de zeolita natural en la purificación de biogás. Trabajo de diploma, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría” Cujae. La Habana, Cuba, 2015.

- IRIARTE, V. Desulfuración de biogás empleando membranas vítreas y de zeolita natural. Trabajo de diploma, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría” Cujae. La Habana, Cuba, 2015.
- VALDÉS, L. Modelación matemática del proceso de purificación de biogás empleando membranas vítreas y de zeolita natural cubana. Trabajo de diploma, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría” Cujae. La Habana, Cuba, 2016.
- OSORIO, S. Modelación del proceso de desulfuración del biogás con empleo de membranas vítreas. Tesis de maestría, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría” Cujae. La Habana, Cuba, 2016.
- CARPIO, H. Modelación matemática del proceso de purificación de biogás empleando membranas de zeolita natural cubana. Tesis de maestría, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría” Cujae. La Habana, Cuba, 2016.
- ALFONSO, F. E. Propuesta del sistema para la purificación de biogás empleando membranas vítreas y de zeolita natural cubana. Trabajo de diploma, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría” Cujae. La Habana, Cuba, 2016.
- ALONSO, A. Limpieza de membranas vítreas empleadas en la purificación de biogás. Trabajo de diploma, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría” Cujae. La Habana, Cuba, 2016.
- BETANCOURT, O. Remoción del sulfuro de hidrógeno presente en el biogás empleando membranas. Trabajo de diploma, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría” Cujae. La Habana, Cuba, 2016.
- GONZÁLEZ, E. Limpieza de membranas de zeolita natural cubana empleadas en la purificación de biogás. Trabajo de diploma, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría” Cujae. La Habana, Cuba, 2016.

RÚA, I. Modelación matemática de la curva de ruptura de las membranas empleadas en la purificación de biogás. Trabajo de diploma, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría” Cujae. La Habana, Cuba, 2016.

MARTÍNEZ, Y. Purificación de biogás empleando membranas a escala de laboratorio. Tesis de maestría, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría” Cujae. La Habana, Cuba, 2016.

### **Participación en proyecto de investigación**

1. Degradación físico-química y biológica de residuales industriales y medios receptores de los mismos. Grupo de investigación: Ingeniería Ambiental. Facultad de Ingeniería Química, Instituto Superior Politécnico “José Antonio Echeverría” Cujae.

# ANEXOS

## ANEXOS A. TABLAS

Tabla A.1. Porcentaje másico que representa el ZnO(s) con respecto al vidrio de borosilicato y la zeolita natural cubana en las membranas

Membranas	Masa de ZnO(s) (g)	Relación ZnO(s)/ Vidrio de borosilicato (%)	Relación ZnO(s)/ Zeolita natural cubana (%)
1	0,00	0,00	0,00
2	0,79	5,48	4,34
3	1,58	11,44	9,07
4	2,37	17,92	14,25
5	3,16	25,02	19,95

Tabla A.2. Reynolds de partícula en las membranas vítreas

Membranas	Masa de ZnO(s) (g)	Dpc (mm)	dp · 10 <sup>6</sup> (m)	Q = 5 L/h		Q = 10 L/h		Q = 15 L/h	
				u+·10 <sup>4</sup> (m/s)	Rep·10 <sup>5</sup> (-)	u+·10 <sup>4</sup> (m/s)	Rep·10 <sup>5</sup> (-)	u+·10 <sup>4</sup> (m/s)	Rep·10 <sup>5</sup> (-)
1	0,00	< 0,067	1,66 (±0,01)	6,97	6,95	13,9	13,9	20,9	20,9
2	0,79	< 0,067	1,63 (±0,01)	6,97	6,83	13,9	13,7	20,9	20,5
3	1,58	< 0,067	1,44 (±0,02)	6,97	6,03	13,9	12,1	20,9	18,1
4	2,37	< 0,067	1,32 (±0,01)	6,97	5,53	13,9	11,1	20,9	16,6
5	3,16	< 0,067	1,22 (±0,01)	6,97	5,11	13,9	10,2	20,9	15,3
6	0,00	0,067-0,13	2,04 (±0,02)	6,97	8,55	13,9	17,1	20,9	25,6
7	0,79	0,067-0,13	2,00 (±0,02)	6,97	8,38	13,9	16,8	20,9	25,1
8	1,58	0,067-0,13	1,87 (±0,01)	6,97	7,83	13,9	15,7	20,9	23,5
9	2,37	0,067-0,13	1,71 (±0,01)	6,97	7,16	13,9	14,3	20,9	21,5
10	3,16	0,067-0,13	1,47 (±0,01)	6,97	6,16	13,9	12,3	20,9	18,5

Tabla A.3. Reynolds de partícula en las membranas de zeolita natural cubana

Membranas	Masa de ZnO(s) (g)	Dpc (mm)	dp · 10 <sup>6</sup> (m)	Q = 5 L/h		Q = 10 L/h		Q = 15 L/h	
				u+·10 <sup>4</sup> (m/s)	Rep·10 <sup>5</sup> (-)	u+·10 <sup>4</sup> (m/s)	Rep·10 <sup>5</sup> (-)	u+·10 <sup>4</sup> (m/s)	Rep·10 <sup>5</sup> (-)
1	0,00	< 0,067	1,38 (±0,01)	6,97	5,78	13,9	11,6	20,9	17,3
2	0,79	< 0,067	1,32 (±0,01)	6,97	5,53	13,9	11,1	20,9	16,6
3	1,58	< 0,067	1,28 (±0,01)	6,97	5,36	13,9	10,7	20,9	16,1
4	2,37	< 0,067	1,27 (±0,01)	6,97	5,32	13,9	10,6	20,9	16,0
5	3,16	< 0,067	1,25 (±0,01)	6,97	5,24	13,9	10,5	20,9	15,7
6	0,00	0,067-0,13	1,42 (±0,01)	6,97	5,95	13,9	11,9	20,9	17,8
7	0,79	0,067-0,13	1,39 (±0,01)	6,97	5,82	13,9	11,6	20,9	17,5
8	1,58	0,067-0,13	1,33 (±0,01)	6,97	5,57	13,9	11,1	20,9	16,7
9	2,37	0,067-0,13	1,29 (±0,01)	6,97	5,40	13,9	10,8	20,9	16,2
10	3,16	0,067-0,13	1,26 (±0,01)	6,97	5,28	13,9	10,6	20,9	15,8

Tabla A.4. Porcentaje de remoción de  $H_2S(g)$  empleando las membranas vítreas y de zeolita natural cubana (valores promedio de las 90 corridas experimentales efectuadas)

No.	Masa de $ZnO(s)$ (g)	Qop (L/h)	Remoción de $H_2S$ (%)			
			Membranas vítreas		Membranas de zeolita natural cubana	
			Dpc <0,067 (mm)	0,067 <Dpc< 0,13 (mm)	Dpc < 0,067 (mm)	0,067 <Dpc< 0,13 (mm)
1	0,00	5	0,00	0,00	43,12	23,56
2	0,00	10	0,00	0,00	31,34	9,20
3	0,00	15	0,00	0,00	22,88	1,43
4	0,79	5	52,25	24,70	67,71	42,87
5	0,79	10	45,40	20,24	53,66	36,26
6	0,79	15	31,15	13,93	39,91	25,56
7	1,58	5	80,79	44,27	91,06	58,22
8	1,58	10	66,54	35,04	79,53	48,31
9	1,58	15	65,54	28,11	71,91	43,29
10	2,37	5	93,34	74,63	99,62	93,16
11	2,37	10	83,66	68,28	98,82	79,97
12	2,37	15	80,13	64,45	98,47	67,65
13	3,16	5	98,87	93,04	99,69	93,26
14	3,16	10	98,20	84,73	99,28	90,26
15	3,16	15	97,56	76,28	98,92	88,30

Tabla A.5. Resultados del proceso de purificación de biogás empleando membranas vítreas con  $D_{pc} < 0,067$  mm

No.	Masa de ZnO(s) (g)	Qop (L/h)	Masa inicial promedio de $H_2S(g)$ (g)	Masa final promedio de $H_2S(g)$ (g)	Masa que se remueve de $H_2S(g)$ promedio (g)	Remoción de $H_2S(g)$ (%)	$g(H_2S)_{remueve}/(g(Vidrio+ZnO)\cdot h)$	$m^3(H_2S)_{remueve}/(m^3(membrana)\cdot h)$	$g(H_2S)_{remueve}/(m^3(biogás\ tratado)\cdot h)$
1	0,00	5	0,137	0,137	0,000	0,00	0,000	0,00	0,00
2	0,00	10	0,274	0,274	0,000	0,00	0,000	0,00	0,00
3	0,00	15	0,411	0,411	0,000	0,00	0,000	0,00	0,00
4	0,79	5	0,137	0,065	0,072	52,25	0,005	3,64	14,32
5	0,79	10	0,274	0,150	0,124	45,40	0,008	6,33	12,44
6	0,79	15	0,411	0,283	0,128	31,15	0,008	6,51	8,53
7	1,58	5	0,137	0,026	0,111	80,79	0,007	5,63	22,13
8	1,58	10	0,274	0,092	0,182	66,54	0,012	9,28	18,23
9	1,58	15	0,411	0,142	0,269	65,54	0,017	13,70	17,96
10	2,37	5	0,137	0,009	0,128	93,36	0,008	6,51	25,58
11	2,37	10	0,274	0,042	0,232	84,55	0,015	11,79	23,17
12	2,37	15	0,411	0,082	0,329	80,13	0,021	16,76	21,96
13	3,16	5	0,137	0,002	0,135	98,87	0,009	6,89	27,09
14	3,16	10	0,274	0,005	0,269	98,20	0,017	13,69	26,91
15	3,16	15	0,411	0,010	0,401	97,56	0,025	20,40	26,73

Tabla A.6. Resultados del proceso de purificación de biogás empleando membranas vítreas con  $0,067 < D_{pc} < 0,13 \text{ mm}$

No.	Masa de ZnO(s) (g)	Qop (L/h)	Masa inicial promedio de H <sub>2</sub> S(g) (g)	Masa final promedio de H <sub>2</sub> S(g) (g)	Masa que se remueve de H <sub>2</sub> S(g) promedio (g)	Remoción de H <sub>2</sub> S(%)	g(H <sub>2</sub> S) <sup>remueve</sup> / (g(Vidrio+ZnO)·h)	m <sup>3</sup> (H <sub>2</sub> S) <sup>remueve</sup> / (m <sup>3</sup> (membrana)·h)	g(H <sub>2</sub> S) <sup>remueve</sup> / (m <sup>3</sup> (biogás tratado)·h)
1	0,00	5	0,137	0,137	0,000	0,00	0,000	0,00	0,00
2	0,00	10	0,274	0,274	0,000	0,00	0,000	0,00	0,00
3	0,00	15	0,411	0,411	0,000	0,00	0,000	0,00	0,00
4	0,79	5	0,137	0,103	0,034	24,70	0,002	1,72	6,77
5	0,79	10	0,274	0,219	0,055	20,24	0,004	2,82	5,54
6	0,79	15	0,411	0,354	0,057	13,93	0,004	2,91	3,82
7	1,58	5	0,137	0,076	0,061	44,27	0,004	3,09	12,13
8	1,58	10	0,274	0,178	0,096	35,04	0,006	4,89	9,60
9	1,58	15	0,411	0,295	0,116	28,11	0,008	5,88	7,70
10	2,37	5	0,137	0,035	0,102	74,63	0,007	5,20	20,44
11	2,37	10	0,274	0,087	0,187	68,28	0,012	9,52	18,71
12	2,37	15	0,411	0,146	0,265	64,45	0,017	13,48	17,66
13	3,16	5	0,137	0,010	0,127	93,04	0,008	6,49	25,49
14	3,16	10	0,274	0,042	0,232	84,73	0,015	11,81	23,21
15	3,16	15	0,411	0,097	0,313	76,28	0,020	15,95	20,90

Tabla A.7. Resultados del proceso de purificación de biogás empleando membranas de zeolita natural cubana con  $D_{pc} < 0,067$  mm

No.	Masa de ZnO(s) (g)	Qop (L/h)	Masa inicial promedio de H <sub>2</sub> S(g) (g)	Masa final promedio de H <sub>2</sub> S(g) (g)	Masa que se remueve de H <sub>2</sub> S(g) promedio (g)	Remoción de H <sub>2</sub> S(%)	g(H <sub>2</sub> S) <sup>remueve</sup> / (g(Zeolita+ZnO)·h)	m <sup>3</sup> (H <sub>2</sub> S) <sup>remueve</sup> / (m <sup>3</sup> membrana·h)	g(H <sub>2</sub> S) <sup>remueve</sup> / (m <sup>3</sup> biogás tratado)·h)
1	0,00	5	0,137	0,074	0,063	46,12	0,003	2,98	12,64
2	0,00	10	0,274	0,188	0,086	31,34	0,005	4,05	8,59
3	0,00	15	0,411	0,317	0,094	22,88	0,005	4,44	6,27
4	0,79	5	0,137	0,044	0,093	67,71	0,005	4,38	18,55
5	0,79	10	0,274	0,127	0,147	53,66	0,008	6,94	14,70
6	0,79	15	0,411	0,247	0,164	39,91	0,009	7,74	10,93
7	1,58	5	0,137	0,012	0,125	91,06	0,007	5,89	24,95
8	1,58	10	0,274	0,056	0,218	79,53	0,011	10,28	21,79
9	1,58	15	0,411	0,115	0,296	71,91	0,016	13,94	19,70
10	2,37	5	0,137	0,001	0,136	99,60	0,007	6,44	27,29
11	2,37	10	0,274	0,003	0,271	98,90	0,014	12,78	27,10
12	2,37	15	0,411	0,006	0,405	98,47	0,021	19,09	26,98
13	3,16	5	0,137	0,0003	0,1367	99,78	0,007	6,45	27,34
14	3,16	10	0,274	0,002	0,272	99,28	0,014	12,83	27,20
15	3,16	15	0,411	0,004	0,407	98,92	0,021	19,18	27,10

Tabla A.8. Resultados del proceso de purificación de biogás empleando membranas de zeolita natural cubana con  $0,067 < D_{pc} < 0,13$  mm

No.	Masa de ZnO(s) (g)	Qop (L/h)	Masa inicial promedio de H <sub>2</sub> S(g) (g)	Masa final promedio de H <sub>2</sub> S(g) (g)	Masa que se remueve promedio (g)	Remoción de H <sub>2</sub> S(%)	g(H <sub>2</sub> S) <sup>remueve</sup> / (g(Zeolita+ZnO)·h)	m <sup>3</sup> (H <sub>2</sub> S) <sup>remueve</sup> / (m <sup>3</sup> membrana·h)	g(H <sub>2</sub> S) <sup>remueve</sup> / (m <sup>3</sup> biogás tratado)·h)
1	0,00	5	0,137	0,105	0,032	23,56	0,002	1,52	6,46
2	0,00	10	0,274	0,249	0,025	9,20	0,001	1,19	2,52
3	0,00	15	0,411	0,405	0,006	1,43	0,000	0,28	0,39
4	0,79	5	0,137	0,078	0,059	42,87	0,003	2,77	11,74
5	0,79	10	0,274	0,175	0,099	36,26	0,005	4,69	9,93
6	0,79	15	0,411	0,306	0,105	25,56	0,006	4,96	7,00
7	1,58	5	0,137	0,057	0,080	58,22	0,004	3,76	15,95
8	1,58	10	0,274	0,142	0,132	48,31	0,007	6,25	13,24
9	1,58	15	0,411	0,233	0,178	43,29	0,009	8,39	11,86
10	2,37	5	0,137	0,009	0,220	93,16	0,007	6,02	25,52
11	2,37	10	0,274	0,055	0,277	79,97	0,012	10,34	21,91
12	2,37	15	0,411	0,133	0,128	67,65	0,015	13,12	18,54
13	3,16	5	0,137	0,009	0,127	93,26	0,007	6,03	25,55
14	3,16	10	0,274	0,027	0,247	90,26	0,013	11,67	24,73
15	3,16	15	0,411	0,048	0,363	88,30	0,019	17,12	24,19

Tabla A.9. Cálculos intermedios para hallar la densidad de flujo molar de  $H_2S(g)$  que se transfiere según el modelo fenomenológico empleando la membrana vítrea y de zeolita natural cubana

Membranas	$Q^{bogue}, 10^6$ ( $m^3/s$ )	$Q(H_2S)_i \cdot 10^8$ ( $m^3/s$ )	$x_{Af}$ (-)	$Q(H_2S)_f \cdot 10^9$ ( $m^3/s$ )	$n_{Ai} \cdot 10^9$ ( $kmol/s$ )	$n_{Af} \cdot 10^{11}$ ( $kmol/s$ )	$C_{Ai} \cdot 10^7$ ( $kmol/m^3$ )	$C_{Af} \cdot 10^9$ ( $kmol/m^3$ )	$N_{Az} \cdot 10^{11}$ ( $kmol/m^2 \cdot s$ )
Vítrea	4,17	7,42	0,00043	1,79	1,54	3,72	1,54	3,72	5,52
Zeolita natural cubana	4,17	7,42	0,00027	1,13	1,54	2,34	1,54	2,34	5,78

Tabla A.10. Cálculos intermedios para hallar el área presentada al fluido de la membrana vítrea y de zeolita natural cubana

Membranas	Masa de ZnO (g)	Dpc (mm)	$\epsilon$ (-)	$\Phi^s$ (-)	$dp \cdot 10^6$ (m)	L (m)	V memb $\cdot 10^5$ ( $m^3$ )	$a_s \cdot 10^{-6}$ ( $m^{-1}$ )	Ap ( $m^2$ )
Vítrea	3,16	0,067	0,3682	0,65	1,22	0,0064	1,28	2,02	25,79
Zeolita natural cubana	2,37	0,067	0,3681	0,65	1,27	0,0069	1,38	1,94	26,71

Tabla A.11. Cálculos intermedios para hallar la densidad de flujo molar de  $H_2S(g)$  que se transfiere según los resultados experimentales empleando la membrana vítrea y de zeolita natural cubana

Membranas	$Q(H_2S)_i \cdot 10^8$ ( $m^3/s$ )	$x_{Af}$ (-)	$Q(H_2S)_f \cdot 10^9$ ( $m^3/s$ )	$n_{Ai} \cdot 10^9$ ( $kmol/s$ )	$n_{Af} \cdot 10^{11}$ ( $kmol/s$ )	Ap ( $m^2$ )	$n_{Ai} \cdot 10^{11}$ ( $kmol/s$ )	$n_{Af} \cdot 10^{12}$ ( $kmol/s$ )	$\Delta N_A \cdot 10^{11}$ ( $kmol/m^2 \cdot s$ )
Vítrea	7,42	0,00043	1,79	1,54	3,72	25,79	5,97	1,44	5,83
Zeolita natural cubana	7,42	0,00027	1,13	1,54	2,34	26,71	5,76	0,87	5,68

Tabla A.12. Costo de la energía que consumen los equipos empleados en la síntesis de un lote de membranas vítreas y de zeolita natural cubana

Equipos	kW	Horas de trabajo (h)		Consumo (kW·h)		Cantidad	Costo (CUP)		
		Mv	Mz	Mv	Mz		Mv	Mz	
Molino bolas	0,25	2,00	2,24	0,50	0,56	1	0,05	0,05	
Tamiz	0,40	1,26	1,35	0,50	0,54	1	0,05	0,05	
Balanza	0,15	0,33	0,32	0,05	0,05	1	0,01	0,01	
Prensa	20,00	0,06	0,06	1,20	1,20	1	0,12	0,12	
Miufa	7,00	3,01	2,17	21,07	15,19	1	2,02	1,46	
Iluminación	0,04	2,00	2,00	0,08	0,08	8	0,06	0,06	
<b>Total</b>								<b>2,31</b>	<b>1,75</b>

Mv: Membranas vítreas.

Mz: Membranas de zeolita natural cubana.

## ANEXOS B. ANÁLISIS ESTADÍSTICOS

Tabla B.1. Análisis de varianza para la masa de las membranas de zeolita natural cubana al finalizar el tratamiento térmico

Factores e interacciones	Suma de Cuadrados	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: Temperatura máxima	2,5992	2,5992	316,81	0,0000
B: Tiempo de exposición	0,226204	0,226204	27,57	0,0000
AA	0,00840278	0,00840278	1,02	0,3202
AB	0,00720751	0,00720751	0,88	0,3566
BB	0,0316681	0,0316681	3,86	0,0594
Bloques	0,000155556	0,0000777778	0,01	0,9906
Error total	0,229721	0,00820433		
Total (corr.)	3,10256			
R-cuadrada = 92,5958%				
R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 91,3617%				
Error estándar del est. = 0,0905778				
Error absoluto medio = 0,0676513				
Estadístico Durbin-Watson = 2,80056 (P=0,9858)				
Autocorrelación residual de Lag 1 = -0,4109				

Tabla B.2. Análisis de varianza para el radio de los poros de las membranas vítreas

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Masa de ZnO(s)					
Entre grupos	7,1686E-11	4	1,79215E-11	0,48	0,7501
Intra grupos	1,85755E-10	5	3,7151E-11		
Total (Corr.)	2,57441E-10	9			
Diámetro de partículas de carbón vegetal					
Entre grupos	1,75561E-10	1	1,75561E-10	17,15	0,0032
Intra grupos	8,188E-11	8	1,0235E-11		
Total (Corr.)	2,57441E-10	9			

Tabla B.3. Análisis de varianza para el radio de los poros de las membranas de zeolita natural cubana

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Masa de ZnO(s)					
Entre grupos	0,0	4	0,0	10,00	0,0133
Intra grupos	0,0	5	0,0		
Total (Corr.)	0,0	9			
Diámetro de partículas de carbón vegetal					
Entre grupos	0,0	1	0,0	1,00	0,3466
Intra grupos	0,0	8	0,0		
Total (Corr.)	0,0	9			

Tabla B.4. Análisis de varianza para la remoción de  $H_2S(g)$  empleando membranas vítreas

Factores e interacciones	Suma de Cuadrados	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: Masa de ZnO	240,295	1	240,295	278,39
B: Qop	18,496	1	18,496	21,43
C: Dpc	23,3251	1	23,3251	27,02
AA	1,69403	1	1,69403	1,96
AB	0,00045125	1	0,00045125	0,00
AC	0,811808	1	0,811808	0,94
BB	0,03072	1	0,03072	0,04
BC	0,169	1	0,169	0,20
Bloques	218,313	1	218,313	252,92
Error total	43,1585	50	0,863169	
Total (corr.)	546,294	59		
R-cuadrada = 92,0998 porciento				
R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 90,8605 porciento				
Error estándar del est. = 0,929069				
Error absoluto medio = 0,71189				
Estadístico Durbin-Watson = 2,02485 (P=0,5081)				
Autocorrelación residual de Lag 1 = -0,0165249				

Tabla B.5. Análisis de varianza para la remoción de  $H_2S(g)$  empleando membranas de zeolita natural cubana

Factores e interacciones	Suma de Cuadrados	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Masa de ZnO	146,678	1	146,678	610,33
B:Qop	28,917	1	28,917	120,32
C:Dpc	17,9854	1	17,9854	74,84
AA	24,206	1	24,206	100,72
AB	0,513601	1	0,513601	2,14
AC	0,238521	1	0,238521	0,99
BB	0,0012675	1	0,0012675	0,01
BC	2,94306	1	2,94306	12,25
Bloques	0,027735	1	0,027735	0,12
Error total	12,0164	50	0,240327	
Total (corr.)	233,527	59		
R-cuadrada = 94,8544 por ciento				
R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 94,0472 por ciento				
Error estándar del est. = 0,490232				
Error absoluto medio = 0,347094				
Estadístico Durbin-Watson = 1,80819 (P=0,2013)				
Autocorrelación residual de Lag 1 = 0,0374231				

## ANEXOS C. FIGURAS



Figura C.1. Molde empleado para la síntesis de las membranas

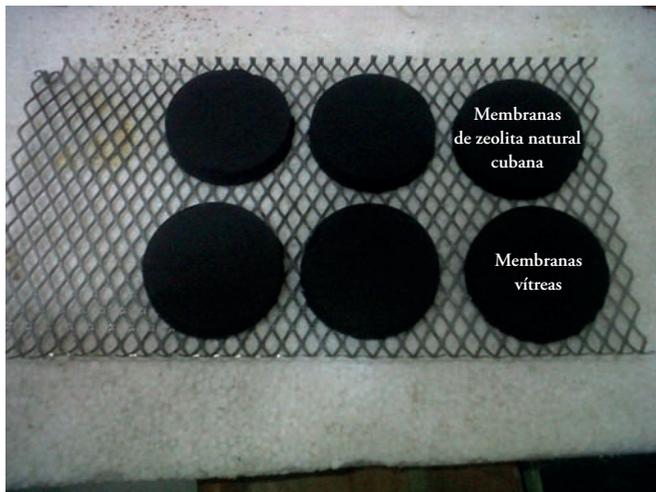
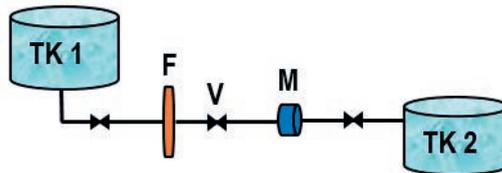


Figura C.2. Membranas vítreas y de zeolita natural cubana antes del tratamiento térmico



Leyenda:

TK1 y TK2: tanques para almacenamiento de agua.

V: válvulas.

F: flujómetro.

M: membrana.

Figura C.3. Sistema experimental utilizado en la determinación de la porosidad de las membranas



Figura C.4. Analizador portátil automático de gases para medir la composición del biogás

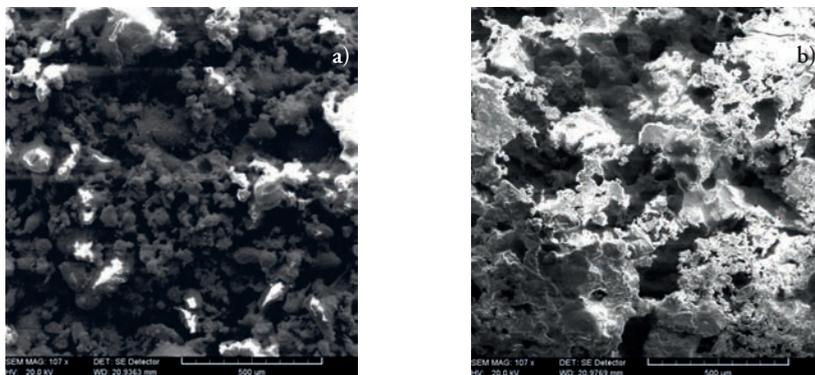


Figura C.5. Imagen de MEB para la membrana vítrea con 0,79 g de ZnO(s)

a) Dpc < 0,067 mm    b) Dpc entre 0,067 mm y 0,13 mm

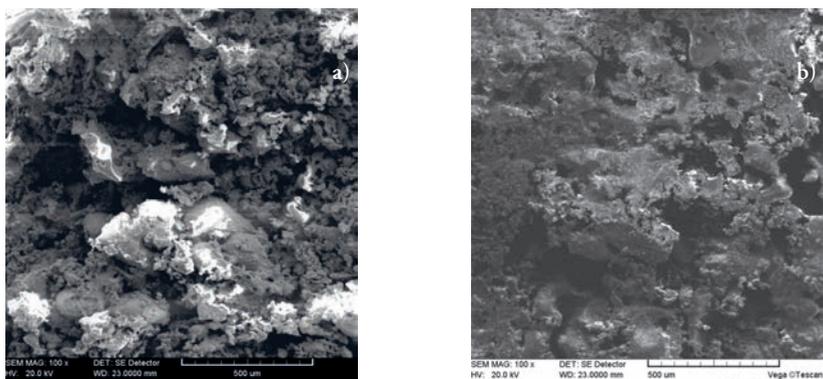


Figura C.6. Imagen de MEB para la membrana vítrea con 1,58 g de ZnO(s)

a) Dpc < 0,067 mm    b) Dpc entre 0,067 mm y 0,13 mm

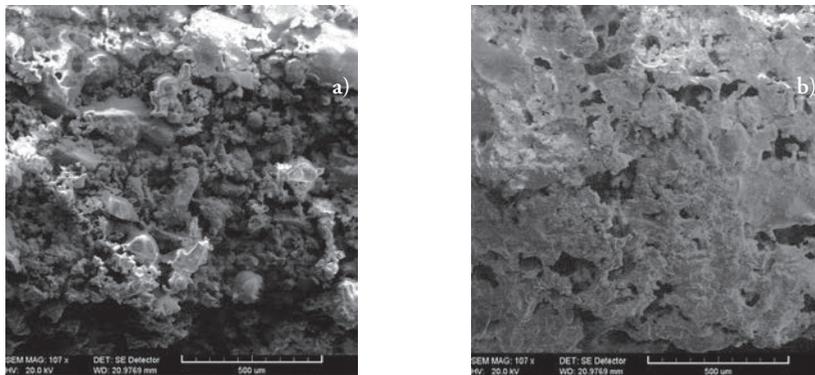


Figura C.7. Imagen de MEB para la membrana vítrea con 2,37 g de ZnO(s)

a) Dpc < 0,067 mm    b) Dpc entre 0,067 mm y 0,13 mm

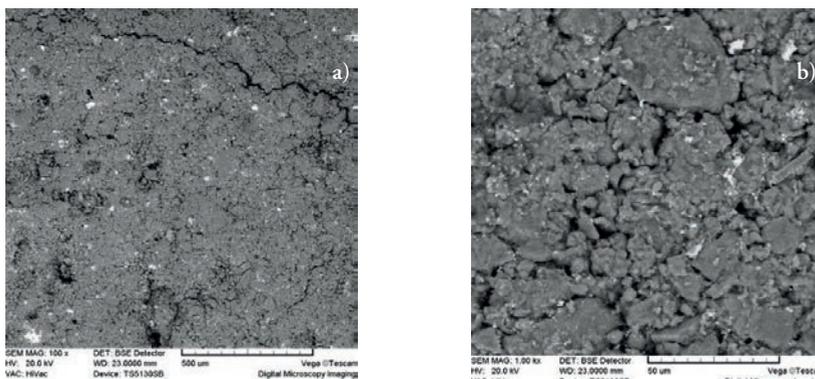


Figura C.8. Imagen de MEB para la membrana de zeolita natural cubana con 0,79 g de ZnO(s)

a) Dpc < 0,067 mm    b) Dpc entre 0,067 mm y 0,13 mm

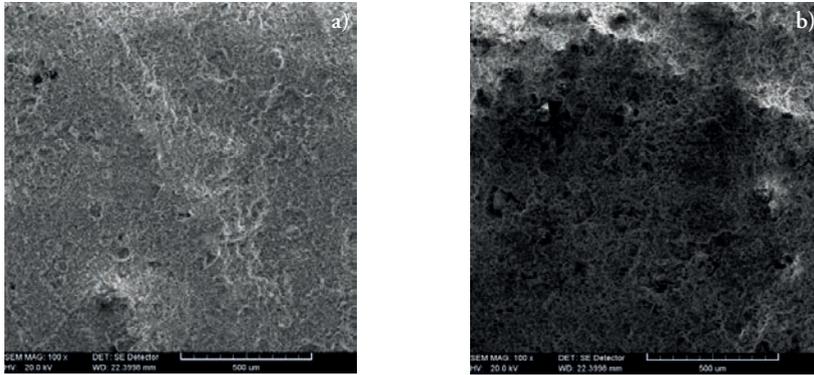


Figura C.9. Imagen de MEB para la membrana de zeolita natural cubana con 1,58 g de ZnO(s)

a) Dpc < 0,067 mm    b) Dpc entre 0,067 mm y 0,13 mm

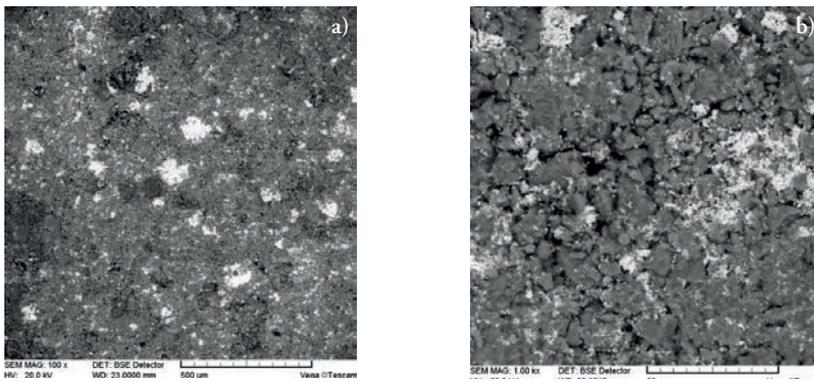


Figura C.10. Imagen de MEB para la membrana de zeolita natural cubana con 2,37 g de ZnO(s)

a) Dpc < 0,067 mm    b) Dpc entre 0,067 mm y 0,13 mm

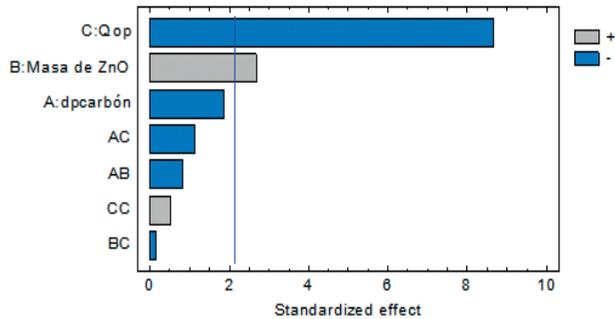


Figura C.11. Diagrama de Pareto para la remoción de H<sup>2</sup>S(g) empleando membranas vítreas con masa de ZnO(s) igual a 0,00 g, 0,79 g y 1,58 g

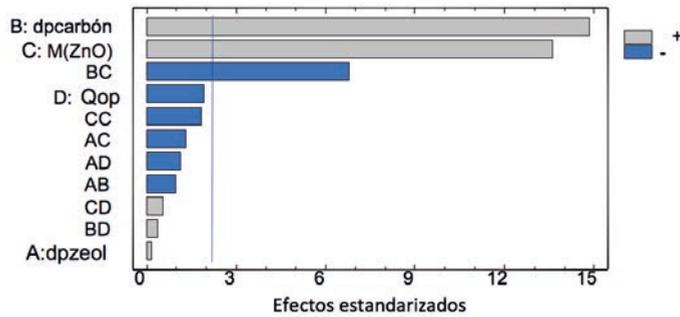


Figura C.12. Diagrama de Pareto para la remoción de H<sup>2</sup>S(g) empleando membranas de zeolita natural cubana con masa de ZnO(s) igual a 0,00 g, 0,79 g y 1,58 g

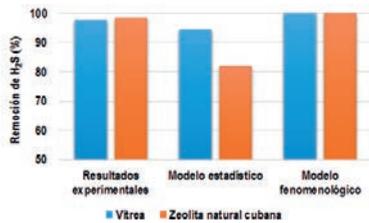


Figura C.13. Comparación de la remoción de H<sup>2</sup>S(g) según los resultados experimentales, los modelos estadísticos y fenomenológicos de las membranas seleccionadas

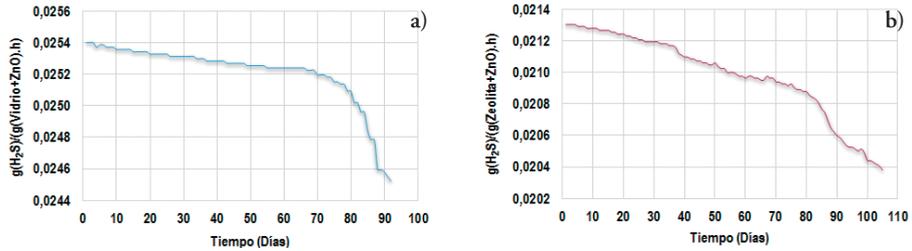


Figura C.14. Masa de H<sup>2</sup>S(g) que se remueve por cada gramo de vidrio o zeolita más ZnO(s) con respecto al tiempo  
a) Vítrea b) Zeolita natural cubana

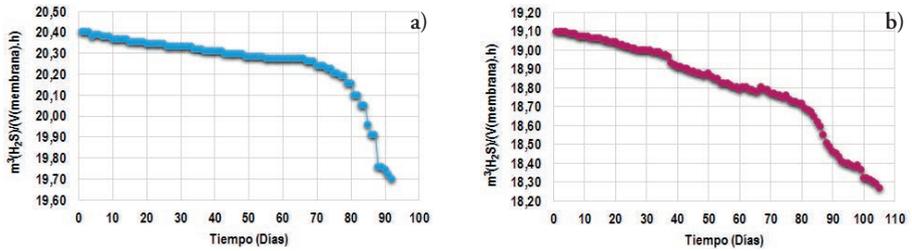


Figura C.15. Volumen de H<sup>2</sup>S(g) que se remueve por m<sup>3</sup> de membrana con respecto al tiempo  
a) Vítrea b) Zeolita natural cubana

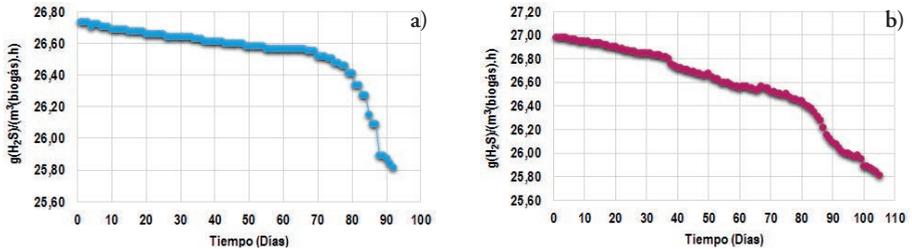


Figura C.16. Masa de H<sup>2</sup>S(g) que se remueve por m<sup>3</sup> de biogás tratado con respecto al tiempo  
a) Vítrea b) Zeolita natural cubana

