

PROCESOS ANAEROBICOS: ESTUDIO INFORMETRICO SOBRE PURIFICACION DE BIOGAS

S.J. Montalvo, J.A. Araújo* y R. Escobedo.*

*Centro de Tecnologías y Energía Renovable, Instituto Superior Politécnico "José A. Echevarría", Apdo. Postal 6028, Marianao, *Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Avenida 25 y 158, Playa, Ciudad de La Habana, Cuba.*

Recibido: 18 de mayo de 1994.

RESUMEN. Mediante un estudio informétrico, se analizaron cuáles son los temas predominantes actuales en los trabajos que se realizan acerca de los tratamientos anaeróbicos de aguas residuales. Con este objetivo, se buscó, localizó y recuperó información de los últimos 6 años — cerca de 500 referencias bibliográficas —, fundamentalmente a partir de las revistas de dicha temática de alto factor de impacto. Se observó que las cuestiones que se tratan con mayor frecuencia están relacionadas con la microbiología del proceso anaerobio, los aspectos tecnológicos de los filtros anaerobios y del reactor UASB, la cinética de este proceso y las alternativas para arrancarlo. Se comprobó que la purificación del biogás se ha tratado insuficientemente, por lo que se decidió realizar una actualización sobre ese tema. Se concluyó que los métodos de purificación de biogás de más perspectivas lo constituyen las combinaciones de los métodos biológicos con los químicos y físicos.

ABSTRACT. The present prevailing subjects in the papers on anaerobic treatment of waste water are discussed from an informetric study. For this purpose, information of the last six years — about 500 references, mainly from outstanding science magazines — on this subject were obtained. This study showed that the most frequently discussed subjects are related to the microbiology of the anaerobic process, the technological features of anaerobic filters and the UASB reactor, the kinetics of this process, and the alternatives to start it. Biogas purification has been insufficiently studied and that is why the authors decided to carry out an up-to-date study on this subject. The authors conclude that the most important methods for biogas purification form a combination of the biological, chemical, and physical methods.

INTRODUCCION

La aplicación de los tratamientos anaeróbicos a las aguas residuales ha cobrado en los últimos tiempos un auge significativo, debido a las bondades de estos sistemas entre las que sobresale la posibilidad de automantenerse energéticamente y aportar además, en muchos casos, un sobrante energético constante (combustible). Sin embargo, como todo proceso, éste necesita ser estudiado a profundidad para conocer cuáles son las variantes más factibles de aplicar y los valores de los diferentes parámetros de diseño y operación del proceso.

En muchas ocasiones, estos estudios responden a intereses y necesidades o preferencias particulares de los especialistas que los tienen que hacer, por lo que es conveniente conocer cuáles son las tendencias actuales a nivel mundial en los diferentes aspectos relacionados con los tratamientos anaeróbicos de aguas residuales, con vistas a hacer un dictamen al respecto y recomendar las correcciones pertinentes.

MATERIALES Y METODOS

Para el procesamiento de la información se utilizó una microcomputadora IBM compatible 486SX con 4 MB de memoria interna y 100 MB de disco duro.

Se empleó el sistema de bases de datos relacionales Fox Pro V. 2.0y el paquete de programas INFORMET V. 2.3 desarrollado por el Dpto. de ICT del Centro Nacional de Investigaciones Científicas.

Los datos primarios para la base de datos, se obtuvieron a partir de una búsqueda retrospectiva de información de 6 años (enero/1988-diciembre/1993), sobre tratamientos anaeróbicos, fundamentalmente, en las revistas reportadas en el CURRENT CONTENTS.

Para realizar el análisis informétrico, se escogieron palabras claves, lo que se tradujo en 1 420re gistros específicos. Se revisaron 593 artículos científicos.

La actualización sobre el tema de la purificación del biogás, se realizó sobre la base de un estudio bibliográfico extenso y una profundización en sus aspectos teórico-prácticos.

RESULTADOS Y DISCUSION

I. ESTUDIO INFORMETRICO

Se comprobó que la cantidad de temas tratados en el conjunto de publicaciones analizado sobre tratamientos anaeróbicos de aguas residuales, resultó considerable (Figuras 1y2).

Debe destacarse el hecho de que, a pesar de que los temas que se muestran en la figura 2 son los aspectos más tratados, sin embargo, los mayoritarios resultan, la microbiología y el filtro anaeróbico, cuyas frecuencias de aparición constituyen el 8,40y 8,24 %, respectivamente, de los registros totales (1 420).

Lo anterior, se debe a que la cantidad de palabras claves utilizadas (85), fue lo suficientemente amplia como para poder abarcar la mayor cantidad de los múltiples temas y aspectos relacionados con los tratamientos anaeróbicos, por lo que independientemente de este relativamente bajo porcentaje, con relación al total de registros, no debe quedar duda del predominio de estos doce temas sobre el resto de las cuestiones tratadas en la bibliografía analizada.

El uso del biogás y su purificación, aparecen tratados en 23 y 17 artículos, respectivamente, lo que dada la importancia económica que estos aspectos tienen, puede considerarse que su estudio ha sido insuficiente, teniendo en cuenta el conjunto total de trabajos revisados.

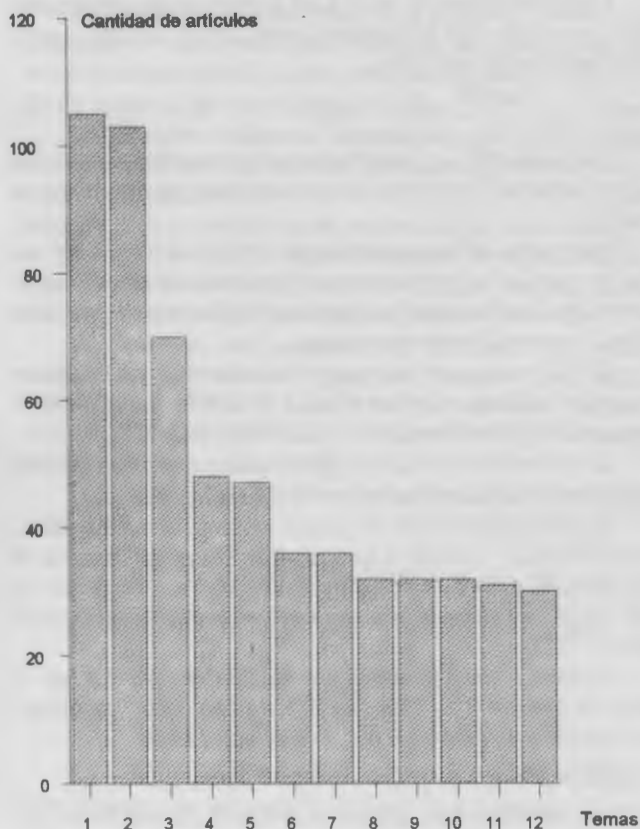


Fig. 1. Temas más tratados en los artículos revisados.

1. Microbiología, 2. Filtro anaeróbico, 3. UASB, 4. Cinética,
5. Arrancada del proceso, 6. Residuales porcinos, 7. Acidos grasos volátiles, 8. Bioquímica, 9. Tiempo de residencia, 10. Inhibidores,
11. Residuales vacunos, 12. Efecto de la temperatura.

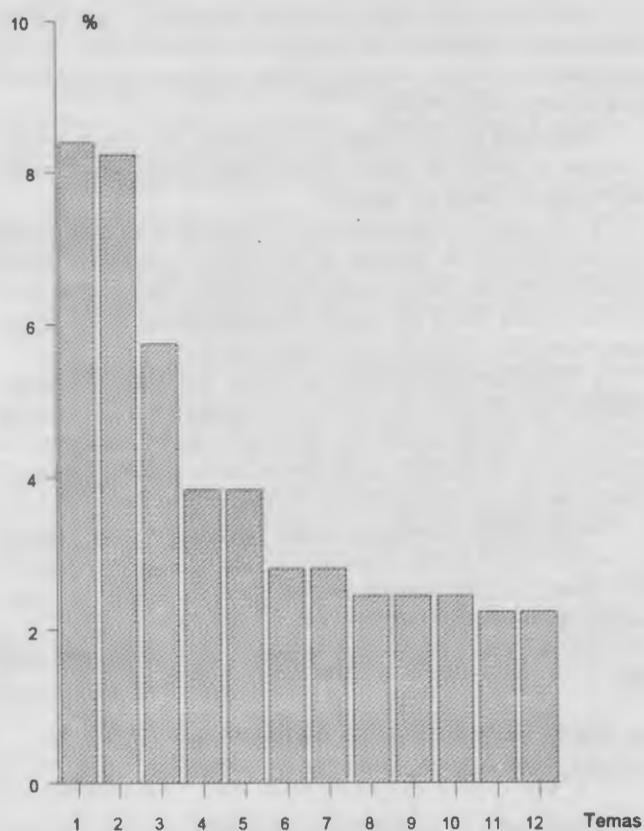


Fig. 2. Temas más estudiados en los artículos revisados (%).

1. Microbiología, 2. Filtro anaeróbico, 3. UASB, 4. Cinética,
5. Arrancada del proceso, 6. Residuales porcinos, 7. Acidos grasos volátiles, 8. Bioquímica, 9. Tiempo de residencia, 10. Inhibidores,
11. Residuales vacunos, 12. Efecto de la temperatura.

II. PURIFICACION DEL BIOGAS: ANTECEDENTES

El biogás está compuesto por una mezcla de gases tales como metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), sulfuro de hidrógeno (H_2S), vapor de agua (H_2O) y otros componentes en calidad de trazas tales como NH_3 , N_2 , H_2 y CO .^{1,2}

De ellos, el CH_4 , es el componente de mayor interés desde el punto de vista económico, debido a su utilidad como combustible.

El CO_2 y el H_2S se encuentran normalmente en el biogás, entre 30 y 40 y 0,05 y 1 % respectivamente.⁵⁻⁶ En ocasiones, el segundo puede hallarse en él, desde un 4 hasta un 6 %, cuando se procesan anaerómicamente residuales con alto contenido de sulfatos.^{7,8}

El CO_2 presente en el biogás dificulta el almacenamiento y la comprensión de éste para su utilización en motores.⁹ La presencia de H_2S confiere un olor desagradable al biogás y provoca graves daños de corrosión en tuberías, tanques y otros elementos metálicos. Por esta razón, puede limitar también, su posible utilización en motores de combustión interna.

La purificación del biogás depende principalmente, del uso a que este vaya a ser destinado^{10,11} (Tabla I).

TABLA I
Usos y purificación correspondiente del biogás¹²

Usos	Eliminación	
	H_2S	CO_2
Cocinas	X	—
Calderas y calentadores doméstico	—	—
Motores estacionarios	X	—
Vehículos	X	X
Almacenamiento prolongado	X	X

De esta tabla, se puede concluir que para la mayoría de los usos del biogás, es necesario eliminar el H_2S , ya que su presencia en él puede causar serios problemas a partir de concentraciones $\geq 0,2$ % . La eliminación del CO_2 se hace necesaria, sólo en el caso que el gas fuera a ser comprimido.¹³⁻¹⁴

No obstante, en muchas ocasiones, se emplean métodos de eliminación del H_2S que pueden eliminar cantidades considerables de CO_2 .

Los métodos de eliminación de CO_2 y H_2S del biogás, pueden clasificarse en preventivos y de purificación.

MÉTODOS PREVENTIVOS

Los métodos preventivos tienen como objetivo disminuir la formación de H_2S y CO_2 durante el proceso anaerobio con la consecuente elevación del contenido de CH_4 en el biogás.

Esto puede lograrse de diferentes formas:

1. Manteniendo un control riguroso del pH y operando el sistema anaerobio a un pH ligeramente alcalino, entre 7,5 y 8,0.

El incremento del pH en el proceso, contribuye a disminuir la concentración de protones y facilita la acción de las bacterias anaerobias. Esta disminución de la concentración de iones hidrógeno provoca las reacciones en que el anión S^{-2} se cambia con los cationes existentes. El incremento del pH tiende también a disminuir la concentración de CO_2 libre en solución y por consiguiente, en el biogás.

A pH 7,5 se logra una disminución del 70 % de H₂S en fase gaseosa y del 90 % de CO₂ con respecto al valor máximo (Fig. 3).¹⁵⁻¹⁶

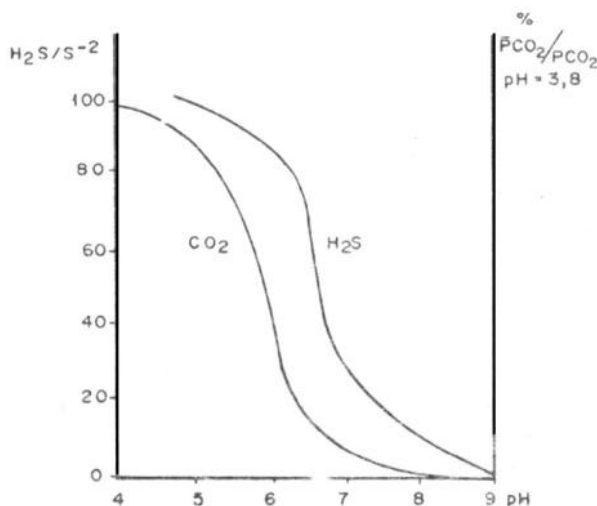


Fig. 3 Influencia del pH sobre la concentración de H₂S y CO₂ en los procesos anaeróbicos.

2. Adicionando sales de metales estimulantes de la digestión. La adición de hierro, níquel, cobalto y molibdeno contribuye a acelerar el metabolismo de las bacterias formadoras de metano y por tanto, incrementa la concentración de éste en el biogás. Esto ayuda a disminuir los niveles de hidrógeno libre y facilita las reacciones del anión sulfuro con éstos y otros metales.¹⁷

3. Adicionando microorganismos, tales como bacterias sulfo-oxidantes, que transforman el anión sulfuro a azufre metálico.

Se ha cultivado una bacteria fotosintética verde denominada *Chlorobium*, la que se desarrolla en un tubo iluminado de vidrio o material sintético. El residual (sobrenadante) del digestor circula a través de una columna dentro de la que crecen las bacterias oxidantes del H₂S. El sobrenadante se recircula al proceso de digestión anaerobia disminuyendo así, la concentración de H₂S, entre 70 y 95 %.²⁰

También se ha empleado una especie de bacteria de color púrpura denominada *Chromatium sp.*, que adicionada al proceso de digestión anaerobia no provoca cambios en la producción de CH₄, pero sí una completa eliminación de H₂S.²¹

4. Adicionando carbón activado al proceso anaerobio, lo que disminuye la formación de H₂S en el reactor. Los mejores resultados han sido obtenidos con 150 mg/L.²² En estos estudios, se encontró que el contenido de H₂S en el biogás proveniente de los reactores sin la utilización de carbón activado fue más alto que los que lo utilizaron con un promedio de 1 a 0,6 mg/L respectivamente.²³

Los métodos preventivos para mejorar la calidad del biogás, se encuentran en su mayoría en fase experimental.

MÉTODOS DE PURIFICACIÓN

Los métodos más aplicados para purificar el biogás ya producido, son los que se basan en mecanismos de adsorción, o absorción. Los métodos biológicos de purificación y de filtración por membrana han comenzado a desarrollarse recientemente,

Métodos de purificación por adsorción

Los métodos de purificación por adsorción utilizan por lo general carbón activado o gel de sílice.

A baja temperatura el H₂S en presencia de carbón activado, reacciona con el oxígeno, produciendo azufre y agua según la ecuación siguiente:



Los iones S²⁻ se adsorben en la superficie interna del carbón activado, pudiendo hacerlo en más del 100 % de su peso.²⁴

Para altas concentraciones de H₂S en el biogás se emplea un proceso de regeneración con dos columnas adsorbentes, en una de éstas se elimina el H₂S mientras que en la otra se regenera terminantemente.

El CO₂ puede ser eliminado en columnas de adsorción de carbón activado o gel de sílice a presiones de 5 000 HPa, reduciendo la concentración de CO₂ hasta un 5 %.

La adsorción empleando gel de sílice, ha dado también buenos resultados en la eliminación de H₂S y CO₂.

La reducción de H₂S se puede efectuar a temperatura y presión normal. Cuando la gel de sílice se satura, el color de esta pasa de azul a negro como resultado de la adsorción de H₂S. La gel de sílice puede recuperarse mediante calentamiento a 117 °C.

La capacidad efectiva de eliminación de H₂S con gel de sílice, varía entre 31 y 12 L . kg⁻¹. Esta capacidad dependerá del contenido de humedad que presente el biogás.

Métodos de purificación por absorción

Los métodos que utilizan el principio de absorción son de gran aplicación para la purificación del biogás, debido a que éstos son en general menos costosos que los métodos de adsorción.

Los métodos que más se emplean, se describen a continuación:

Purificación utilizando limallas de hierro. Este método se efectúa en columnas de purificación humedecidas intermitentemente en agua, siendo el más utilizado mundialmente para la eliminación de H₂S.²⁵⁻²⁷

Cuando el biogás contiene pequeñas cantidades de aire el hierro se oxida, el azufre se deposita parcialmente sobre las limallas y puede ser lavado.

En general, se plantea que la capacidad de eliminación de las columnas de limallas es de 0,12 a 0,18 kg de azufre por kilogramo de hierro, siendo la duración de las columnas de dos meses, para un tiempo de contacto de 3 min y una concentración de H₂S de 0,3 % en volumen.

En experiencias cubanas a escala industrial, se ha encontrado que la capacidad de las columnas de limallas es de 0,25 a 0,46 kg de azufre por kilogramo de limallas para un biogás con 1 % de H₂S, empleando como relleno, limallas y aserrín en proporción de 60 y 40 % respectivamente.²⁸

Purificación mediante óxido férrico. En este método, se emplea ácido férrico hidratado con lo cual se produce sulfuro férrico, el que posteriormente aereado, puede ser regenerado obteniéndose azufre como subproducto.

Las reacciones químicas que se producen en este caso son:



Efectuando el proceso en presencia de una pequeña cantidad de aire, el hierro actúa como catalizador y la reacción global es:



Sin embargo, la velocidad de la reacción no es lo suficientemente rápida como para prevenir la formación de ciertas cantidades de H₂S. Se ha demostrado que el tiempo mínimo de contacto debe ser superior a 10s.²⁹

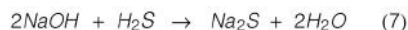
Purificación utilizando carbonatos. Mediante la absorción en columnas (tipo duchas) con carbonato de sodio o potasio en solución al 6% de amoníaco, al tiempo de contacto de sólo un segundo, se pueden lograr reducciones del 85 % o más de H₂S. En estas columnas, se logra además la reducción de humedad y CO₂, obteniéndose un gas, que una vez comprimido, resulta apto para su uso en vehículos.

Purificación con solución de hidróxido de sodio o potasio. En este método el gas se burbujea en una solución al 10% de hidróxido de sodio o potasio, siendo la primera la más utilizada en la práctica. El biogás al pasar a través de la solución pierde el H₂S y el CO₂.

Las reacciones que ocurren en este caso, son las siguientes:



La ecuación de la reacción general es:



Se estima que 100 L de solución de hidróxido de sodio, o de potasio, pueden tratar 2 345 m³ de biogás con 0,1 % de H₂S.¹¹

Purificación mediante absorción de agua de cal. El CO₂ se puede eliminar haciendo burbujear el biogás en una solución que contenga 1,8 kg de óxido de calcio en 1 m³ de agua, la cual sirve para limpiar solamente 560L de CO₂. Por lo tanto, suponiendo que el biogás contenga un 35 % de CO₂, se necesitarían 625 L de agua de cal para purificar 1 m³ de biogás.

Después de usada, el agua de cal comienza a tomar un color blanco lechoso y se satura cuando vuelve a aclarar su color. Esta es la señal necesaria para su sustitución.

Estas cifras ilustran el hecho de que grandes cantidades de agua con cal se requieren para la purificación del biogás. El sedimento de cal que se origina puede eliminarse de la solución, si se le da tiempo para sedimentarse adecuadamente. El agua puede entonces volverse a utilizar con óxido de calcio nuevo.

Purificación utilizando carboncillo y cenizas. Estos son dos desechos que se producen en la industria azucarera a partir de la quema del bagazo de caña como combustible.

El carboncillo procedente de la separación del hollín es considerado como un sustituto del carbón activado por lo que se ha probado como desecante y en la eliminación de color y olores desagradables provenientes de aguas residuales.

Para probar sus cualidades como adsorbente del H₂S contenido en el biogás, se rellenó una columna de 1 m de altura con 863 g de este material. El sistema permitió eliminar en un 90% el H₂S que presentaba un biogás con 1 % de este componente.²⁸

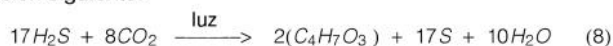
La capacidad de adsorción del carboncillo es de 0,91 kg de sulfuro por kilogramo de carboncillo, según los resultados de este estudio.

Para utilizar las cenizas procedentes de hornos de bagazo de caña con ese fin, es necesario preparar una solución lixiviando 15 kg de cenizas y burbujear el biogás con 1 % de H₂S en 68 L de ella. Esta solución, disminuirá el contenido de H₂S en un 87 % como promedio. El pH resultante de la

solución ya utilizada, está dentro del rango neutro, pudiéndose analizar las posibilidades de su reuso con distintos fines.

Métodos de purificación biológica

Uno de estos métodos consiste en el empleo de bacterias fotosintéticas que oxidan el H₂S, de acuerdo con la reacción siguiente:



El *thiobacillus denitrificans* ha sido el más empleado con este objetivo.^{30,31}

Otro método de purificación biológica consiste en hacer circular el gas a través de un lecho de carbón activado o de tierra, el cual sirve de soporte a los microorganismos. Mediante el empleo de tierra como soporte, se han logrado obtener reducciones de 110 a 120 mg de H₂S por metro cúbico por hora.

Se ha planteado que la utilización de filtros rellenos con esa mezcla compactada, es capaz de eliminar del biogás del 40 al 100% de impurezas tales como amoníaco y H₂S.

Recientemente, se ha experimentado a escala de laboratorio y piloto en Cuba un sistema purificador de biogás que aprovecha la solubilidad de los gases acompañantes del metano fundamentalmente, CO₂ y H₂S, combinado con la capacidad de las microalgas para utilizar el primero como fuente de carbono y como precursor de la síntesis de aminoácidos sulfurados, el segundo, en el metabolismo de estos microorganismos.³²

En una laguna purificadora se emplearon cultivos de *Chlorella vulgaris* y *Scenedesmus obliquus* utilizándose un sistema de simple y doble burbujeo del biogás en la laguna. Los resultados que se obtuvieron empleando este sistema (Tabla II) fueron muy prometedores.

TABLA II
Sistema de purificación de biogás utilizando microalgas

Proceso	Composición del biogás		
	CH ₄	CO ₂	H ₂ S
(%)			
Entrada al sistema	72-78	28-22	0,010
Salida del simple burbujeo	85-90	15-10	0,007
Salida del doble burbujeo	90-95	10- 5	0,003

En la actualidad este sistema, se encuentra instalado con un dispositivo denominado "Biolift" que combina el levantamiento del líquido a través de él con la transparencia de masa gas-líquido, lo que permite una mayor eficiencia en este último proceso, además de garantizar la recogida de biogás purificado sin contaminarse con el oxígeno producido en el metabolismo fotosintético microalgal.

Este sistema además de ser barato y de fácil implementación y operación, permite obtener una masa de algas con un contenido de 30 a 50% de proteína lista para el consumo animal.

Métodos de filtración por membrana

Los métodos de filtración por membrana son los más novedosos que se conocen para separar los diferentes compuestos que están presentes en el biogás, siendo aún los resultados de los estudios realizados al respecto, muy preliminares aunque muy alentadores.³³

En uno de los últimos trabajos realizado sobre estos métodos, se probaron 12 tipos de membranas, de diferentes

materiales y composición, con relación a la potencialidad de difusión de CH_4 , CO_2 y H_2S .³⁴ La membrana de acetato de celulosa fue la que mejores resultados aportó bajo las diferentes condiciones de operación estudiadas.

El proceso de difusión en una membrana polimérica no porosa es un proceso complejo que puede involucrar los pasos siguientes:

- Adsorción del gas en una interfase de la membrana.
- Disolución del gas en la membrana en esa interfase.
- Difusión del gas en la membrana.
- Desprendimiento del gas de la solución por la interfase opuesta.
- Desorción del gas de la última interfase.

En un trabajo aún más reciente, un permeador fue ensamblado en el laboratorio utilizando una membrana de goma de silicona, para el enriquecimiento de metano a partir de biogás (una mezcla de CH_4 y CO_2). Así la fuerza total entre la alimentación y la difusión ha sido dividida en dos partes, a través de estas dos membranas del mismo tipo.

Un modelo matemático basado en un proceso de mezcla perfecto permite predecir adecuadamente los resultados experimentales observados.

En condiciones óptimas de funcionamiento el permeador puede mejorar la recuperación del producto en el enriquecimiento del metano a partir del biogás en una corriente no difundida.

Comparado con un permeador de simple etapa, este puede alcanzar un grado superior de separación con el mismo consumo de energía, pero requiere un área extra de membrana.

CONSIDERACIONES FINALES

Numerosas son las variantes que se conocen acerca de los métodos que pueden ser utilizados para llevar a cabo, la purificación del biogás, pero en la práctica, casi siempre existen limitaciones que, a la hora de diseñar un sistema purificador, no permiten contar con muchas alternativas concretas de selección. Así, el empleo de agentes químicos está muy restringido a los países que lo producen, pues en la mayoría de los casos, sus costos resultan elevados.

Un grupo de estos métodos, genera residuales líquidos o sólidos como contaminantes secundarios que complican técnicamente la solución del problema, encareciendo el sistema de purificación.

Por otra parte, las variantes biológicas que son las más atractivas para un futuro inmediato, resultan de aplicación limitada en los países templados y fríos.

Todo parece indicar que los sistemas purificadores de biogás más factibles de aplicar, deben combinar las variantes biológicas con los métodos físicos y químicos, empleando en estos últimos, reactivos baratos y desechos de la industria.

En última instancia, la selección final dependerá en gran medida, de las posibilidades locales en cuanto a recursos generales y clima, se refiere.

Por ser los métodos biológicos los más prometedores para la purificación del biogás, deben intensificarse los estudios sobre los sistemas escalas mayores.

BIBLIOGRAFIA

1. Deunbach H. and Henning K. **Res. Conserv.**, **14**, 273, 1987.
2. Glanb J.C. and Dtzat L.F. Biogas Purification Processes. Cal. Recovery Systems, Inc., Richmond, California, 115-121, 1980.
3. Carry Ch. W., Stahl .F., Hansen B.E. and Friess P.L. **Mat-Sci. Tech.**, **22**, 23, 1990.
4. Criner G. **Biocycle**, **81**, 1991.
5. Myles R.M. A Practical Guide to Biogas Plant Technology, Raj Printing Company, New Delhi, 1987.
6. Alder M.A. Use of biogas power generation. Paper presented at I.P.H.E. Symposium, Exeter, England, 21 January 1987.
7. Maree J.P. A biological process sulfate removal for industrial effluents. **Water S.A.**, **12**, 1133, 1986.
8. Maree J.P. and Strydom W. **Wat. Res.**, **19**, 1101, 1985.
9. Csarine G. **Int. J. Pres. Ves. & Piping**, **55**, 313, 1993.
10. Jiang Z., Steinberger S.C. and Shih J.C.H. **Biomass**, **14**, 269, 1987.
11. Pellerin R.A., Walker L.P., Heisler .G. and Farmer G.S. **Energy in Agriculture**, **6**, 295, 1988.
12. Pilarczyk E. **Res. Conserv.**, **14**, 283, 1987.
13. Camargo E.B. **Wat. Sci. Tech.**, **18**, 143, 1986.
14. Cheng-giu J., Tian-wei L. and Jian-li Z. **Biomass**, **20**, 53, 1989.
15. Watkins J.P. **Chem. Engn.**, Oct., 17, 1987.
16. Marais R. **Wat. Res.**, **9**, 333, 1975.
17. Waart J. de Effect of additives on biogas production from a substrate. Paper presented at II Conference Energy from Biomass, L. A., USA, February, 142-164, 1982.
18. Cánovas-Díaz M. and Howell J.A. **Biot. Lett.**, **8**, 287, 1986.
19. Murray W. and Berg L. van den **Appl. Envir. Microb.**, **41**, 502, 1981.
20. Kobayashi H. **Wat. Res.**, **17**, 531, 1983.
21. Uyence F. and Que E. Biological control of hydrogen sulfide during microbial production of methanó. Paper Presented at Int. Symposium on Biogas, Microalgae and Livestock Wastes, USA, March, 1980.
22. Montalvo S.J. and Almeida M.P. **Biot. Lett.**, **14**, 1093, 1992.
23. Almeida M.P. Influencia de los factores operacionales y ambientales sobre la digestión anaeróbica de residuales de destilería. Trabajo de tesis doctoral, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, La Habana, Cuba, 1990.
24. Richter E. Utilization of activated carbon and carbon molecular sieves in biogas purification and methane recovery. Paper presented at Int. Conference on Biomass, Venice, Italy, 1985.
25. Harrison L.C. Go from H_2 to S in one unit. Paper presented at **Hydrocarbon**, **VIII**, USA, 1985.
26. López M. Caracterización and desulfurización del biogás. X Seminario Científico, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, La Habana, Cuba, 28 de junio-1ro de julio, 1988.
27. Safley Jr. L.M., Vetter R.L. and Smith D. **Biol. Wast.**, **19**, 79, 1987.
28. López M., Montalvo S.J., Escobedo R. y Alfonso Y. Utilización de residuos industriales para eliminar H_2S del biogás. Memorias del Segundo Taller Latinoamericano sobre Tratamiento Anaeróbico de Aguas Residuales, Ed. Montalvo S.J., Instituto Politécnico Superior "José A. Echeverría", La Habana, 588-600, 1992.
29. Parameshwaran R. and Hills D. **Agric. Wast.**, **11**, 167, 1984.
30. Sublette K. **Biot Bioeng.**, **29**, 690, 1987.
31. Sublette K. and Sylvester N. **Biot. Bioeng.**, **29**, 249, 1987.
32. Conde J.L., Travieso L., Dupeyron R. and Benítez F. **Biot. Lett.**, **15**, 317, 1993.
33. Niwa M., Ohya H., Tanaka Y., Yoshikawa N., Matsumoto N. and Negishi Y. **J. Membrane Sci.**, **39**, 301, 1988.
34. Kayhanian M. and Hills D.J. **Biol. Wast.**, **23**, 1, 1988.
35. Li K. and Teo W.K. **J. Membrane Sci.**, **78**, 181, 1993.