

APLICACIÓN DE LAS ZEOLITAS NATURALES AL TRATAMIENTO BIOLÓGICO DE RESIDUOS

Sr Silvio J. Montalvo M.

Laboratorio Biotecnología Ambiental

Dpto. Ingeniería Química, Universidad de Santiago de Chile

silvio.montalvo@usach.cl

Introducción.

Las zeolitas (del griego “piedra que ebulle”) naturales se encuentran generalmente en las rocas cercanas a volcanes extintos o activos, por lo que se encuentran muchos depósitos de zeolitas alrededor de todo el mundo. Los primeros depósitos fueron descubiertos en Suecia por Cronstedt en 1776 (Colella y Gualtieri, 2007; de Gennaro y cols., 2005, 2007).

Este mineral contiene aluminio silicatos hidratados y cationes alcalinos y alcalino – térreos en una estructura cristalina tri – dimensional de tetraedros de $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ los que están unidos a través de átomos de oxígeno (Gerrard y cols., 2004; Gottardi, 1989; Yeritsyan y cols., 2008). Esta estructura se caracteriza por: 1) la capacidad para ganar y perder agua reversiblemente y adsorber moléculas de determinados tamaños (propiedad de adsorción o de actuar como una criba molecular); 2) intercambiar sus constituyentes catiónicos (Na^+ , Ca^{2+} , etc) sin sufrir cambios apreciables en su estructura (propiedad de intercambio iónico) (Andrade y cols., 2008; Christidis y cols., 2003; Henry y cols., 2008; Moirou y cols., 2000; Salvestrini y cols., 2010; Wang y cols., 2008 a,b)

Teniendo en cuenta esas propiedades las zeolitas han sido aplicadas en la industria, la agricultura y en la prevención de la contaminación usándose con fines tales como: adsorbente, separador e intercambiador, para la remoción de amonio en los tratamientos de residuales líquidos industriales y de aguas servidas; la remoción de cesio y estroncio de residuos radioactivos; la remoción de metales pesados de residuos industriales líquidos, así como aditivo en alimento animal, deodorizante en instalaciones de cría de animales, catalizadores de reacciones bioquímicas y químicas, en cultivos de microalgas, etc (Burgess y cols., 2004; Curtui, 2000; Karakurt y cols., 2010; Karamanlis y cols., 2008; Liang y Ni, 2009; McGilloway y cols., 2003; Milán y cols., 2001 a,b,c; Ryakhovskaya y cols., 2009; Shi y cols., 2009; Velichkina, 2009).

La estructura y las propiedades físicas de las zeolitas naturales (canales y cavidades porosas, cationes, diámetros de poro mínimos de 3 a 10 angstroms, área superficial de $24,9 \text{ m}^2/\text{g}$, capacidad de intercambio iónico y de adsorción) hacen a estos materiales ideales para ser utilizados en procesos biológicos para la purificación de residuos líquidos (Carretero y Pozo, 2009; Wong y Yeung, 2007). Consecuentemente, el uso de las zeolitas naturales en diferentes procesos de tratamiento se ha incrementado significativamente en los últimos años (Fernández y cols., 2008 a,b).

Es conocido que el tratamiento anaerobio de residuos líquidos de mediana y alta fortaleza de material biodegradable posee diversas ventajas (Fernández y cols., 2008 b), entre éstas: un alto grado de purificación operando con altas cargas orgánicas, bajos requerimientos de nutrientes produciendo de pequeñas cantidades de exceso de lodos y además, se produce un gas combustible (biogás).

Sin embargo, uno de los mayores problemas operacionales que se presentan en el tratamiento anaerobio de residuos líquidos es la pérdida de biomasa en los sistemas que trabajan con altas cargas hidráulicas. Para resolver este problema, los reactores se diseñan con medios soportes sobre los cuales se fija la biomasa pudiendo entonces operarse con densidades de carga elevadas y bajos tiempo de residencia hidráulicos (Fernández y colbs., 2007 a,b; Nikolaeva y colbs., 2009). Con el incremento de la densidad poblacional microbiana sobre el medio soporte, hay un gran cambio en la alimentación cruzada, en el co –metabolismo y en la transferencia de protones y de hidrogeno interespecies. Los reactores anaerobios con biomasa fija más utilizados son lechos fluidizados y los de lecho fijo (Fernández y colbs., 2007 a; Nikolaeva y colbs., 2009).

A partir de los antecedentes planteados el objetivo del presente trabajo es someter a discusión una revisión detallada y actualizada de los usos y aplicaciones más relevantes de las zeolitas naturales en procesos anaerobios de purificación de residuos líquidos.

Características y propiedades generales de las zeolitas naturales.

Hay cerca de 50 tipos de zeolitas naturales con diferentes composiciones mineralógicas dependiendo de su estructura y la relación Si/Al (Giannetto y colbs., 2000; Gruszkiewicz y colbs, 2005; Yang y colbs., 2009). Algunos ejemplos de las zeolitas más típicas se muestran en la tabla 1.

Table 1. Relación Si/Al para diferentes tipos de zeolitas

Tipo de zeolita	Rango de Si/Al
Analcita	1,00 – 3,00
Clinoptilolita	2,92 – 5,04
Chabazita	1,43 – 4,18
Edingtonita	1,00 – 2,00
Erionita	3,05 – 3,99
Faujasita	1,00 – 3,00
Ferrierita	3,79 – 6,14
Heulandita	2,85 – 4,31
Laumontita	1,95 – 2,25
Mordenita	4,19 – 5,79
Natrolita	1,5
Fillipsita	1,45 – 2,87
Stibilita	2,50– 5,00
Wairakita	2,0

Además de las propiedades ya mencionadas, estos materiales tienen una buena capacidad catalítica debido a su gran área superficial.

Procesos anaerobios en discontinuo

Se ha reportado que materiales que tienen superficies activas, como las zeolitas, influyen de forma positiva sobre las transformaciones microbianas y enzimáticas de variadas sustancias, tales como: amonio, azufre, carbohidratos, proteínas y compuestos fenólicos (Borja y colbs., 1993; Milán y colbs., 2003). En diferentes estudios (Kotsopoulos y colbs., 2008; Milán y colbs., 2001 a,b; Milán y colbs., 2003, Montalvo y colbs., 2005) se ha encontrado que las zeolitas son un soporte microbiano muy exitoso

en procesos anaerobios mesófilos de diferentes sustratos operando en discontinuo, debido a lo siguiente:

1. Su alta capacidad para inmovilizar microorganismos
2. Su capacidad para mejorar el equilibrio amoníaco/ion amonio
3. La posibilidad de reducir el amoníaco y el ión amonio en solución

Recientemente se ha estudiado la colonización de microorganismos en zeolitas activadas como la clinoptilolitas en reactores anaerobios operando en discontinuo (Weiß y cols. 2011). Partículas de 1,0 – 2,5 mm de diámetro se introdujeron en reactores de 500 mL de capacidad para tratar hierba ensilada. La incubación durante 5 – 84 días permitió la colonización de la superficie de la zeolita.

El efecto de las zeolitas naturales sobre la degradación anaerobia de sustratos sintéticos tales como acetato y metanol fue evaluado mediante la determinación de la productividad específica de metano (SMP) en minidigestores anaerobios de 50 mL (Milán y cols., 2003). La adición de zeolitas duplicó el valor de la constante cinética aparente (k_0) comparada con su valor en los reactores que operaron sin adición de este material, observándose también, cuando se modificó la zeolita natural con inclusión de magnesio, cobalto o níquel en la clinoptilolita incrementos en la constante cinética de 8,5; 4,4 y 2,8 veces, respectivamente, con relación a las zeolitas naturales.

En otros estudios se observó que la adición de zeolitas modificadas con Mg^{2+} a concentraciones de 1 g/g de sólidos suspendidos volátiles (SSV) incrementaba la actividad específica metanogénica (SMA) y k_0 mostrando valores de SMA y k_0 15 y 2 veces mayores que los obtenidos en reactores discontinuos anaerobios operando sin zeolitas tratando residuales sintéticos a base de acetato y metanol (Milán y cols., 2001b).

Recientemente en anaerobiosis llevada a cabo en reactores discontinuos utilizando una mezcla de ácidos grasos volátiles (AGV) (acético:propiónico:butírico=70:20:10) como fuente de carbón y haciéndose una evaluación de la biopelícula formada, se demostró que la inclusión de níquel, cobalto o magnesio a la zeolita natural tuvo una gran influencia sobre el predominio de las especies cuando su utilizaban dosis de 0,05 g/g SSV (Milán y cols. 2010b).

Un estudio sobre la influencia del tamaño de partícula en el rango de 0,07 – 1 mm y las dosis de zeolitas en el rango de 0,05 a 0,40 g zeolita/g de inóculo (SSV) sobre la digestión anaerobia de residuos líquidos desarrollado en reactores discontinuos de laboratorio evidenció que los procesos anaerobios se favorecían a dosis entre 0,05 y 0,30g/g SSV, siendo el valor óptimo 0,1 g/g SSV, encontrándose también que k_0 se hacía mínima para dosis de 0,40g/g SSV (Montalvo y cols., 2005).

Varios trabajos llevados a cabo a escala de laboratorio han demostrado la efectividad del uso de las zeolitas en tratamientos anaerobios de residuos de instalaciones de ganado vacuno y/o porcino. Como ejemplo de esta aseveración se puede plantear el estudio llevado a cabo con residuos líquidos porcinos en un reactor anaerobio de laboratorio, que operaba a temperaturas entre 27 y 30 °C, donde se utilizaron dosis de zeolitas entre 0,2 y a 10 g/L. Se observó que el proceso marchaba mucho mejor a dosis entre 2 -4 g/L, sin embargo, para valores mayores a este último el proceso comenzaba a perder eficiencia de forma considerable. Este comportamiento pudiera explicarse al considerar que el incremento de la concentración de sólidos debido a la adición de zeolitas provoca una reducción del agua disponible libre, afectando el transporte de nutrientes y de metabolitos en la vecindad de las partículas de zeolitas y los microorganismos asociados. Grandes cantidades de zeolitas pudieran incrementar la viscosidad aparente del medio, obstaculizando en buena medida la transferencia de masa entre el sustrato y los

microorganismos responsables de llevar cabo el proceso biológico. (Milán y colbs., 2001 a).

La cinética de la digestión anaerobia de residuos vacunos fue estudiada en reactores discontinuos con biomasa inmovilizada sobre zeolitas naturales observándose que en los reactores sin zeolitas había un proceso de mayor de inhibición debido a la concentración de amonio generada durante la anaerobiosis (Borja y colbs. 1993) siendo el rendimiento de metano 5 veces mayor en los reactores con zeolitas. Este mismo comportamiento se observó en procesos anaerobios discontinuos operando con residuos porcinos a 25 °C (Duran-Barrantes y colbs., 2008). El efluente de los reactores con zeolitas mantuvo siempre valores mucho más pequeños de amonio y AGV que los reactores que operaban sin zeolitas.

Al estudiar el efecto de adicionar diferentes tipos de zeolitas naturales y sintéticas (mordenita, clinoptilolita, zeolita 3 A y zeolita 4 A) y otros materiales (óxidos de manganeso) en reactores discontinuos tratando lodos orgánicos ricos en amonio, se observó que en los reactores con zeolitas había una remoción significativa de amonio alcanzándose producciones de metano 1,7 veces mayores que en los otros reactores (Tada y colbs., 2005). Los análisis químicos realizados a los lodos después del proceso de digestión anaerobia revelaron que los iones Ca^{2+} liberados desde las zeolitas naturales para efectuar el intercambio con el NH_4^+ presente en los lodos, mejoraban la producción de metano a concentraciones elevadas de amonio en los lodos.

El efecto positivo de la adición de zeolitas a procesos anaerobios discontinuos cuando hay elevadas concentraciones de amonio en el medio ha sido demostrado también en otros estudios. Borja y colbs. (1996) trataron residuos vacunos con elevado contenido de nitrógeno a temperaturas termofílicas, observando un buen comportamiento del proceso a pesar de que a esas temperaturas y al pH elevado del residuo tratado (alrededor de 8) el amonio libre en solución se incrementa en cerca de diez veces el valor considerado inhibitorio para la anaerobiosis.

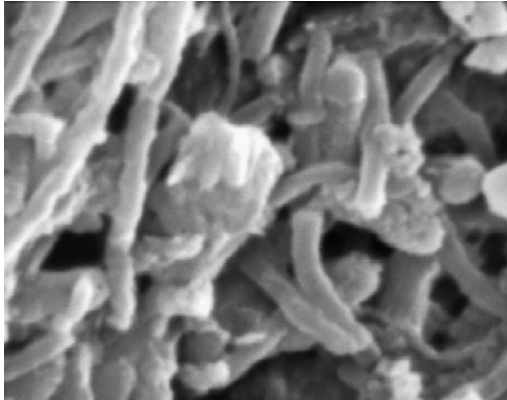
Residuos porcinos fueron sometidos a anaerobiosis en reactores discontinuos termofílicos (55 °C) operando con dosis de zeolitas entre 0 y 12 g zeolita/L de residuo (Kotsopoulos y colbs., 2008). En este caso la producción de metano fue significativamente elevada en los reactores con zeolitas naturales a las dosis más altas en comparación con las producciones obtenidas en los reactores sin zeolitas.

Reactores anaerobios de lechos fluidizados (RALEF)

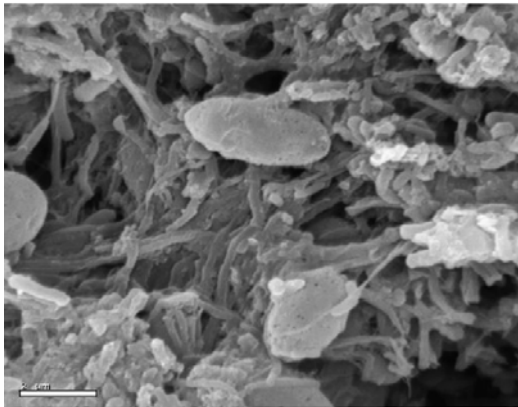
Este reactor es una configuración que ha demostrado ser muy eficiente en diferentes estudios operando con diversos residuos líquidos (Fernández y colbs., 2001). El uso de medios soportes porosos y pequeños permite al RALEF retener concentraciones elevadas de biomasa y por lo tanto puede operar a bajos tiempo de retención hidráulicos (Haroun e Idros, 2009). Una ventaja adicional del uso medio soporte para retener la biomasa dentro del reactor es la posible eliminación del clarificador secundario.

Al evaluar el comportamiento de dos RALEF operando con zeolitas naturales como medio soporte a escala de laboratorio que trataba residuales líquidos con elevado contenido de materia orgánica (procedentes de la producción de alcohol) se observó que era posible operar con más de 80 % de remoción de materia orgánica con cargas orgánicas volumétricas tan elevadas como 20 kg DQO/m³.d y que no había diferencias significativas en el comportamiento de los reactores ni con el tamaño de partículas (entre 0,2 y 0,5 mm) ni con el % de fluidización del soporte (entre 20 y 40 %) (Fernández y colbs., 2008b). Operando este mismo tipo de reactor se llegó a obtener una concentración muy elevada de biomasa adherida a la zeolita, entre 40 – 45 g sólidos volátiles/L (Fernández y colbs., 2007 a). Mediante la utilización de microscopía

electrónica pudo observarse que la zeolita natural posee excelentes características físicas como medio soporte, según se muestra en la figura 1 (Fernández y colbs., 2007 b).



R-1 (A)



R-2 (B)

Figura 1. Zeolita colonizada por microorganismos en un RALEF. Ampliación 5000 x (R-1 (A)) y ampliación 16000 x (R-1 (B))

De la figura 1 se puede concluir lo siguiente:

- Hay una elevada acumulación de microorganismos en el interior de la superficie y en la superficie
- La superficie se encontraba colonizada por una masa compacta de microorganismos formada principalmente por formas bacilares y filamentosas que estaban contenidas en una matriz que las mantenía juntas
- En la biopelícula adherida a la zeolita también se encontraron algunas estructuras cristalinas amorfas formadas por las precipitaciones de sales de compuestos inorgánicos tales como carbonatos y estruvita ($MgNH_4PO_4$) las que se producen de forma frecuente en los procesos anaerobios.

En ese mismo estudio al aplicar técnicas de biología molecular (FISH) se pudo determinar que los microorganismos predominantes en la zeolita colonizada eran *Methanosaeta* y *Methanosarcinaceae* existiendo un número muy reducido de bacterias sulfato reductoras.

En otra investigación a nivel de laboratorio utilizando RALEF, con zeolitas como medio soporte, se trataron residuos líquidos generados de la producción de vino tinto (RWWW) y de la producción de vino de frutas tropicales (TFWWW) se operaron 4 reactores a temperatura mesofílica (Montalvo y colbs. 2008). Los reactores R1 y R2

contenían zeolita natural chilena, mientras que los reactores R3 y R4 contenían zeolita natural cubana como medio soporte. Las características y composición de ambas zeolitas se resumen en la tabla 2.

Tabla 2. Características y composición de zeolitas chilenas y cubanas.

Composición química (%)			Composición mineralógica (%)		
Compuesto	Chilena	Cubana	Compuesto	Chilena	Cubana
SiO ₂	67,74	66,62	Clipnotilolita	53	35
Fe ₂ O ₃	3,60	2,08	Mordenita	40	15
CaO	3,46	3,19	Montmorilolita	-	30
Al ₂ O ₃	13,01	12,17	Otros	7	20
MgO	0,78	0,77			
Na ₂ O	-	1,53			
K ₂ O	0,53	1,20			
RI*	10,50	11,02			

R1 y R3 trataban RWWW y los otros reactores operaban con TFWWW como sustratos. La concentración de biomasa adherida a la zeolita en los cuatro reactores fue elevada (44 – 46 g SV/L) observándose también que en general no había diferencias significativas ni en el comportamiento de los reactores ni en el valor de todos los parámetros evaluados excepto en el nivel de carga orgánica máxima posible de aplicar sin que aparecieran efectos de inhibición.

Otros estudios en procesos anaerobios.

Existen varios trabajos sobre la utilización de las zeolitas naturales como medio soporte en reactores de lecho fijos, reportándose en todos ellos resultados satisfactorios (Castilla y colbs., 2009; Nikolaeva y colbs., 2009; Umaña y colbs., 2009).

El uso de zeolitas en el proceso ANAMMOX para la eliminación del nitrógeno presente en los residuos líquidos apenas ha sido reportado a pesar de la potencialidad que presenta este procedimiento teniendo en cuenta que la limitación fundamental para que este proceso pueda ser aplicado en una mayor extensión es el largo período de arrancada del proceso debido al lento crecimiento y el bajo rendimiento en biomasa de los microorganismos que intervienen en el proceso (Boumann y colbs., 2009). De los pocos estudios que existen en el tema (Fernández y colbs., 2008 A) se ha demostrado que con el uso de partículas de clipnotilolita de 0,5 – 1 mm al inicio del proceso ANAMMOX se logra disminuir el lavado de la biomasa en el efluente hasta valores tan bajos como 3 mg SSV/L.

En los reactores con biopelícula de lecho en movimiento (MBBR) que operan como un lodo activado pero donde la biomasa crece en determinado medio soporte (*carrier*) también ha sido estudiada la aplicación de zeolitas naturales, en combinación con otros *carriers*, obteniéndose buenos resultados (Chen y colbs., 2008).

Consideraciones finales

Existen múltiples evidencias de que la aplicación de zeolitas naturales a los procesos biológicos de aguas residuales incrementa la eficiencia del proceso. La alternativa de utilización de zeolitas naturales en polvo ha demostrado ser eficaz tanto para los procesos de remoción de materia orgánica, aerobios y anaerobios, como para los procesos de nitrificación y desnitrificación. En particular se ha demostrado fehacientemente que la producción de biogás en los procesos anaerobios puede aumentar entre un 10 y 30 % lo cual es muy útil en el sector rural donde se aplica el

proceso anaerobio de residuos en muchas ocasiones con el objetivo principal de obtener energía. No obstante, la dosis más adecuada de zeolita en polvo a aplicar en los procesos anaerobios va a depender de cada situación en específico y sobretodo de las características de los residuos líquidos a tratar por lo que hay que seguir investigando para llegar a un criterio menos empírico para seleccionar la dosis óptima de zeolitas a utilizar en estos procesos.

En la gran mayoría de los procesos anaerobios donde se utilizan zeolitas naturales el tipo más aplicado es la clinoptilolita esto puede deberse principalmente a dos factores:

- Las cinco zeolitas más comunes en los depósitos sedimentarios son: analcima, clinoptilolita, heulandita, laumontita and fillipsita

- La clinoptilolita es una zeolita muy estable (que no sufre un cambio apreciable al deshidratarse) debido a su elevado contenido de Si. Tiene en su estructura cristalina alrededor de un 50 % de agua y al eliminarse ésta queda ese espacio liberado disponible para ocuparse con otras especies moleculares. La capacidad de la zeolita siempre está relacionada con el espacio libre o el volumen vacío, y queda determinado por la cantidad de agua cuando se hidrata completamente, de aquí la gran capacidad de adsorción de la clinoptilolita.

Teniendo en cuenta que en algunos yacimientos zeolíticos la clinoptilolita puede no ser predominante o estar ausente sería conveniente el estudio y utilización de otros tipos de zeolitas en procesos biológicos. Otro hecho que puede contribuir al uso de otros tipos de zeolitas, en particular cuando se requiera estimular la eliminación de nitrógeno amoniacal en el medio, es la menor capacidad de intercambio iónico que tiene la clinoptilolita con relación a otros tipos de zeolitas debido a su elevada relación Si/Al

Dada la importancia de la etapa de granulación en UASB es sumamente válida cualquier investigación o estudio que se realice para optimizar esta etapa y en este sentido el estudio del proceso de granulación con adición de zeolitas pudiera contribuir a alcanzar este objetivo ya que como se ha planteado anteriormente las zeolitas naturales poseen propiedades de intercambio, de adsorción y también de absorción química que pudieran en ciertos casos aportar algunos cationes o en otros casos secuestrar cationes que pudieran estar en exceso en el medio acuoso. Otra forma de adicionar cationes, incluyendo metales como Fe, Ni o Co, muy necesarios estimular el crecimiento de las arqueobacterias, es realizar modificaciones relativamente sencillas a las zeolitas para cargarlas con las especies químicas que sean convenientes o cambiar su estructura para incrementar su capacidad de adsorción, intercambio iónico, etc. La modificación de zeolitas es un hecho muy cotidiano para otros usos o aplicaciones tales como en los procesos de síntesis química o tratamiento de agua, sin embargo, a pesar de las ventajas que este procedimiento pueda aportar no sólo en los procesos anaerobios sino también en los aerobios y en la nitrificación – desnitrificación existen escasos trabajos o estudios sobre modificaciones de zeolitas con aplicación en los procesos biológicos de tratamiento de residuos líquidos.

Bibliografía.

Andrade E, Solis C, Aceves JM, Miranda R, Cruz J, Rocha MF, Zavala EP. Characterization of natural and modified zeolites using ion beam analysis techniques. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 2008;266:2379-2382.

Borja R, Sánchez E, Weiland P, Travieso L, Martín A. Effect of natural zeolite support on the kinetics of cow manure anaerobic digestion. Biomass and Bioenergy 1993;5:395-400

Borja R, Sánchez E, Durán MM. Effect of clay mineral zeolite on ammonia inhibition of anaerobic thermophilic reactors treating cattle manure. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 1996;31:479-500.

Boumann HA, Stroeve P, Longo ML, Poolman B, Kuiper JM, Hopmans EC, Jetten MSM, Damsté JSS, Schouten S. Biophysical properties of membrane lipids of anammox bacteria: II. Impact of temperature and bacteriohopanoids. *Biochimica et Biophysica ACTA (BBA) – Biomembranes* 2009;1788:1452-1457.

Burgess RM, Perron MM, Cantwell MG, Ho KT, Serbst JR, Pelletier MC. Use of zeolite for removing ammonia and ammonia-caused toxicity in marine: Toxicity identification evaluations, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 2004;47:440-447.

Carretero MI, Pozo M. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry. Part I. Excipients and medical applications. *Applied Clay Science* 2009;46:73-80.

Christidis GE, Moraetis D, Keheyani E, Akhalbedashvili L, Kekelidze N, Gevorkyan R, Yeritsyan H. Chemical and thermal modification of natural HEU-type zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece. *Applied Clay Science* 2003;24:79-91.

Colella C, Gualteri AF. Cronstedt's zeolite. Microporous and Mesoporous, 2007;105:213-221.

Curtui VG. Effects of feeding a *Fusarium poae* extract and a natural zeolite to broiler chickens. *Mycotoxin Water Research* 2000;16:43-52.

De Gennaro R, Cappelletti, Cerri G., de Gennaro M, Dondi M, Langella A. Neapolitan Yellow Tuff as raw material for lightweight aggregates in lightweight structural concrete production *Applied Clay Science* 2005;28:51 – 59.

De Gennaro R, Cappelletti Cerri G., de Gennaro M, Dondi M, Graciano SF, Langella A. Campanian ignimbrite as raw material for lightweight aggregates *Applied Clay Science* 2007;28:51 – 59.

Duran – Barrantes MM, Alvarez-Mateos O, Carta-Escobar F, Romero-Guzmán F, Fiestas Ros de Ursinos JA. Kinetics and effect of temperature in anaerobic fluidised bed reactors with clayey supports. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* 2008;22:393-399.

Fernández N, Fernández – Polanco F, Montalvo S, Toledano D. Use of activated carbon and natural zeolite as support materials, in an anaerobic fluidised bed reactor, for vinasse treatment. *Water Science & Technology* 2001;44(4):1-6

Fernández N, Montalvo S, Guerrero L, Sánchez E, Cortés I, Travieso L. Anaerobic fluidized bed reactor application to tropical fruit wine effluent. *Water Science & Technology* 2007a;56(2):33 – 38.

Fernández N, Montalvo S, Fernández-Polanco F, Guerrero L, Cortés I, Borja R, Sánchez E, Travieso L. Real evidence about zeolite as microorganisms immobilizer in anaerobic fluidized bed reactors *Process Biochemistry* 2007b;42:721-728.

Fernández I, Vázquez-Padín JR, Mosquera-Corran A, Campos JL, Méndez R. Biofilm and granular systems to improve Anammox biomass retention. *Biochemical Engineering Journal* 2008a;42:308-313.

Fernández N, Montalvo S, Borja R, Guerrero L, Sánchez E, Cortés I, Colmenarejo MF, Travieso L, Raposo F. Performance evaluation of an anaerobic fluidized bed reactor with natural zeolite as support material when treating high-strength distillery wastewater. *Renewable Energy* 2008b;33:2458-2466.

Gerrard LA, Henry PF, Weller MT, Ahmed A. Structure and ion exchange properties of the natural zeolites edingtonite and goosecreekite. *Studies in Surface Science and Catalysis* 2004;154:1341-1348.

Giannetto G, Montes A, Rodríguez G. Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales 2000. Editorial Innovación Tecnológica, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela.

Gottardi G. The genesis of zeolites. *European Journal of Mineralogy* 1989;1:479-487.

Gruszkiewicz MS, Simonson JM, Burchell TD, Cole DR. Water adsorption and desorption on microporous solids at elevated temperature. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2005;81:609-615.

Henry PF, Weller MT, Wilson CC. Hydrogenous materials using powder neutron diffraction: full structural determination of adsorbed water molecules in a zeolite. *Chemical Communications* 2008;13:1557:1559.

Haroun M, Idris A. Treatment of textile wastewater with an anaerobic fluidized bed reactor. *Desalination* 2009;237:356-366.

Karamanlis X., Fortomaris P, Arsenos G, Dosis I, Papaioannou D, Batzios C, Kamarianos A. The effect of natural zeolite (Clinoptilolite) on the performance of broiler chickens and the quality of their litter. *Asian –Australasian Journal of Animal Sciences* 2008;21:1642-1650.

Karakurt C, Haldun Kurama H, Topçu IB. Utilization of natural zeolite in aerated concrete production. *Cement and Concrete composites* 2010;32:1-8.

Kotsopoulos TA, Karamanlis X, Dotas D, Martzopoulos. The impact of different natural zeolite concentrations on the methane production in thermophilic anaerobic digestion of pig waste. *Biosystems Engineering* 2008;99:105-111.

Liang Z, Ni J, Improving the ammonium ion uptake onto natural zeolite by using an integrated modification process. *Journal of Hazardous Materials* 2009;166:52-60.

McGilloway RL, Weaver RW, Ming DW, Gruener JE. Nitrification in a zeoponic substrate. *Plant and Soil* 2003;256:371-378.

Milán Z, Sánchez E., Weiland P, Borja R, Martín A, Ilangovan K. Influence of different natural zeolite concentrations on the anaerobic digestion of piggery waste. *Bioresource Technology* 2001a;80:37-43.

Milán Z, Sánchez E, Borja R, Weiland P, Cruz M. *Biotechnology Letters* Synergistic effects of natural and modified zeolites on the methanogenesis of acetate and methanol. 2001b.;23:559-562.

Milán Z, de Las Pozas C, Cruz M, Borja R, Sánchez E, Ilangovan K, Espinosa Y, Luna B. The removal of bacteria by modified natural zeolites. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 2001c;36:1073 – 1087.

Milán Z, de las Pozas C, Sánchez E, Pellón A, Montalvo S, Ilangovan K, Borja R. Effect on natural and modified zeolite addition on anaerobic digestion of piggery wastes. *Water Science & Technology* 2003;48(6):263-269.

Montalvo S, Díaz F, Guerrero L, Sánchez E, Borja R. Effect of particle size and doses of zeolite addition on anaerobic digestion processes of synthetic and piggery wastes. *Process Biochemistry* 2005;40:1475-1481.

Montalvo S, Guerrero L, Borja R, Travieso L, Sánchez E, Diaz F. Use of natural zeolite at different doses and dosage procedures in batch and continuous anaerobic digestion of synthetic and swine wastes. *Resources, Conservation & Recycling* 2006;47:26-41.

Montalvo S, Guerrero L, Borja R, Cortés I, Sánchez E, Colmenarejo ME. Treatment of wastewater from red and tropical fruit wine production by zeolite anaerobic fluidized bed reactor. *Journal of Environmental Science and Health Part B* 2008;43:437-442.

Montalvo S, Guerrero L, Borja R, Cortés I, Sánchez E, Colmenarejo MF. Effect of the influent COD Concentration on the Anaerobic Digestion of Winery Wastewaters from Grape-Red and Tropical Fruit (Guava) Wine Production in Fluidized Bed from Reactors

with Chilean Natural Zeolite for Biomass Immobilization. *Chemical and Biotechnological Quarterly* 2010;24:33 – 40.

Moirou A, Vaxevanidou A, Christidis GE, Paspaliaris I. Ion exchange of zeolite Na-P⁺ with Pb²⁺, Zn²⁺ and Ni²⁺ ions. *Clays and Clay Minerals* 2000;48:563-571.

Nikolaeva N, Sánchez E, Borja R, Raposo F, Colmenarejo MF, Montalvo S, Jiménez-Rodríguez AM. Kinetics of anaerobic degradation of screened dairy manure by upflow fixed bed digesters: Effect of natural zeolite addition. *Journal of Environmental Science and Health Part A* 2009;44:1-9

Ryakhovskaya NI, Gainatulina VV. Potato and oat yield in short-cycle crop rotation with zeolite application. *Russian Agricultural Sciences* 2009;35:153-155.

Tada C, Yang Y, Hanaoka T, Sonoda A, Ooi K, Sawuayama S. Effect of natural zeolite on methane production for anaerobic digestion of ammonium rich organic sludge. *Bioresource Technology* 2005;96:459–464.

Salvestrini S, Sagliano P, Lovino P, Capasso S, Colella C. Atrazine adsorption by acid activated zeolite –rich tuffs. *Applied Clay Science* 2010;49:330-335.

Shi W., Shao H, Li H, Shao M, Du Sh. Progress in the remediation of hazardous heavy metal polluted soils by natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials* 2009;170:1-6.

Velichkina LM. Hydrogen-free domestic technologies for conversion of low-octane gasoline distillates on zeolite catalysts. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* 2009;43:486-493.

Wang J, Peng Y, Wang S, Gao Y. Nitrogen removal by simultaneous nitrification and denitrification via nitrite in a sequence hybrid biological reactor. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 2008a;16:778-784.

Wang Y, Lin F, Pang W. Ion exchange of ammonium in natural and synthesized zeolites. *Journal of Hazardous Materials* 2008b;160:371-375.

Weiß S, Zankel A, Lebuhn M, Petrak S, Somitsch W, Guebitz GM. Investigation of microorganisms colonizing activated zeolites during anaerobic biogas production from grass silage. *Bioresource Technology*, 2011;102:4353-4359.

Wong LW, Yeung KL. Biological applications of zeolite microspheres. *Studies in Surface Science and Catalysis* 2007;170:1508-1513.

Yang S, Lach-hab M, Vaisman II, Blaisten-Barojas E. A Cheminformatics Approach for Zeolite Framework Determination, *Computational Science – ICCS 2009*, Springer Berlin / Heidelberg

Yeritsyan HN, Nickoghosyan SK, Sahakyan AA, Harutunyan VV, Hakhverdyan EA, Grigoryan NE. Comparative analyses of physical properties of natural zeolites from Armenia and USA. *Studies in Surface Science and Catalysis* 2008;174:529-532.