



TRABAJO FIN DE ESTUDIOS EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL

**Revisión y análisis para las distintas
alternativas de obtención de hidrógeno
como fuente de energía**

Autor/a: Ana Cristina Cosa Romero

Tutor/a: Laura Pozo Morales

Fecha de entrega: 02/2023



DEDICATORIA

A mi madre, por su apoyo incondicional.

*A todos los que han hecho posible la
culminación de esta etapa.*

RESUMEN

El hidrógeno es una alternativa prometedora para reemplazar los combustibles fósiles usados actualmente porque es renovable y limpio. Existen distintas vías para la producción de hidrógeno, la fermentación oscura es uno de los más interesantes debido ya que se aprovechan residuos como materia prima contribuyendo con los principios de la economía circular. En este sentido, se hace una revisión bibliográfica de la obtención de bio-H₂ por fermentación oscura de aguas residuales, así como los parámetros que influyen en su producción.

PALABRAS CLAVES

Hidrógeno, Fermentación oscura, Descarbonización, Aguas residuales, Lodos.

ABSTRACT

Hydrogen is a promising alternative to replace currently used fossil fuels because it is renewable and clean. There are different ways to produce hydrogen, dark fermentation is one of the most interesting because waste is used as a raw material, contributing to the principles of the circular economy. In this sense, a bibliographic review is made of the obtaining of bio-H₂ by dark fermentation of wastewater, as well as the parameters that influence its production.

KEYWORDS

Hydrogen, Dark fermentation, Decarbonization, Wastewater, Sludge.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS	4
ÍNDICE DE FIGURAS	4
1. INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN	5
1.1 Situación actual energética	5
1.2 Economía del Hidrógeno.....	7
1.2.1 Hidrógeno	7
1.2.2 Propiedades del hidrógeno	8
1.2.3 Tipos de hidrógeno	11
1.2.4 Cadena de valor del hidrógeno	12
1.2.5 Contexto Europeo	16
1.2.6 Contexto Nacional.....	17
1.3 Marco Normativo.....	18
2. MÉTODOS PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO. ESTADO DE LA CUESTIÓN.....	21
2.1 Obtención de H ₂ a partir de recursos no renovables	23
2.1.1 Obtención a partir de gas natural.....	23
2.1.2 Obtención a partir de carbón	25
2.2 Obtención de H ₂ a partir de recursos renovables	26
2.2.1 H ₂ a partir de biomasa.....	26
2.2.2 H ₂ a partir de la ruptura del agua	31
3.HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	37
4. MATERIALES Y MÉTODOS	38
5.RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	39
5.1 Fermentación oscura	39
5.1.1 Rutas metabólicas	41
5.1.2 Reacciones y microorganismos consumidores de hidrógeno	44
5.1.3 Factores que afectan la producción de biohidrógeno por fermentación oscura.....	46
5.2 Obtención de bio-H ₂ a través de fermentación oscura de aguas residuales	51
5.3 Sistemas de producción de energía en dos etapas.	60
6.CONCLUSIONES.....	62
6.BIBLIOGRAFÍA	65

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades del hidrógeno	9
Tabla 2. Propiedades del hidrógeno en base a seguridad	10
Tabla 3 Clasificación de los principales procesos de obtención de H ₂	22
Tabla 4. Revisión de los estudios de fermentación oscura de aguas residuales	54

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Consumo energético mundial	5
Figura 2. Evolución de los combustibles a lo largo de la historia	6
Figura 3. Átomo de Hidrógeno	8
Figura 4. Cadena de valor del hidrógeno	12
Figura 5. Pila de combustible de hidrógeno	14
Figura 6. Objetivos 2030 en España	17
Figura 7. Principales rutas de obtención de hidrógeno	22
Figura 8. Comparativa de emisiones de CO ₂ entre procesos de obtención de hidrógeno a partir del carbón y gas natural	26
Figura 9. Celda electrolítica microbiana	30
Figura 10. Electrólisis alcalina (AEC)	32
Figura 11. Electrólisis de membrana de intercambio de protones (PEM)	33
Figura 12. Electrólisis de alta temperatura (SOEC)	34
Figura 13. Esquema fotoelectrólisis	35
Figura 14. Esquema fotocatalisis	36
Figura 15. Esquema del proceso de degradación anaerobia	39
Figura 16. Microorganismos involucrados en la fermentación oscura	40
Figura 17. Rutas metabólicas de producción de hidrógeno fermentativo	43
Figura 18. Principales microorganismos consumidores de H ₂	46
Figura 19. Reactores usados para la producción de bio-H ₂	52
Figura 20. Producción de H ₂ a través de la fermentación oscura de aguas residuales	53
Figura 21. Representación de la concentración del sustrato frente a TPH	56
Figura 22. Representación del pH frente a TPH.	57
Figura 23. Representación de la temperatura frente a TPH	58
Figura 24. Representación del tiempo de retención hidráulico frente a TPH	59
Figura 25. Proceso en dos etapas de fermentación oscura y fotofermentación	61

1. INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN

1.1 Situación actual energética

Hoy en día, la demanda energética mundial se ve cubierta en su gran mayoría por combustibles fósiles como el carbón, petróleo y gas natural. Los combustibles fósiles proporcionan más del 80% de la energía mundial, esto es así ya que tienen un bajo coste de producción y una tecnología muy consolidada. Según datos de “La Revisión Estadística de la Energía Mundial 2022” de bp en 2021 el petróleo fue la principal fuente de energía (34%), seguida del gas natural (35%) y el carbón (15%) (Figura 1).

Esta situación se une a una demanda energética mundial cada vez es mayor (IEA, 2021). Sin embargo, las fuentes de energías basadas en combustibles fósiles presentan una elevada problemática al ser recursos no renovables, con una distribución no uniforme y causantes de provocar un impacto ambiental negativo a la atmósfera.

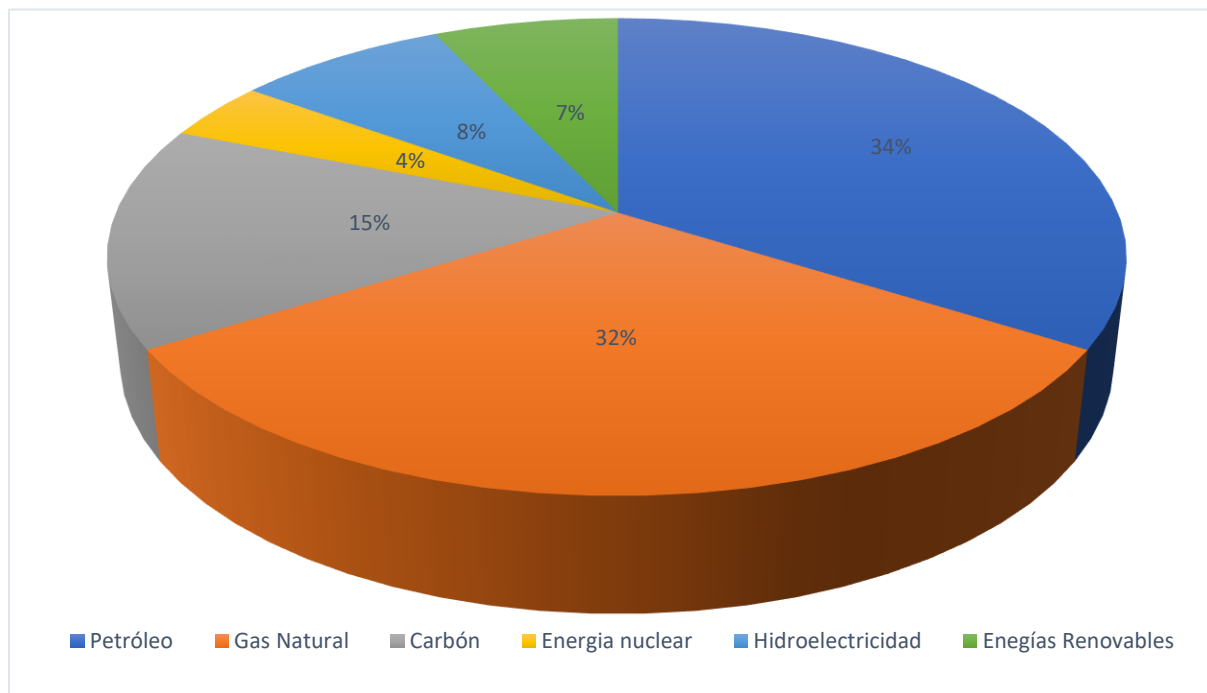


Figura 1. Consumo energético mundial (bp Statistical Review of World Energy, 2022)

Los gases emitidos para la obtención de energía por medio de combustibles no renovables son los principales responsables de la emisión de gases de efecto invernadero de los cuales el más importante desde el punto de vista cuantitativo es el CO₂.

Estos gases, los cuales provocan un aumento de la temperatura global promedio (cifrado aproximadamente 4°C) y conllevan también a un aumento del nivel del mar, y de la frecuencia de los climas extremos y las sequías.

Por tanto, se hace evidente la necesidad de preparar una transición controlada hacia una nueva forma de producción y consumo energético que sea limpio, seguro y fiable.

Analizando mediante la Figura 2 la evolución de los combustibles que se han usado históricamente, se comprueba que son cada vez más limpios, es decir, las moléculas de estos combustibles han ido perdiendo carbono y transformándose en moléculas más ricas en hidrógeno.

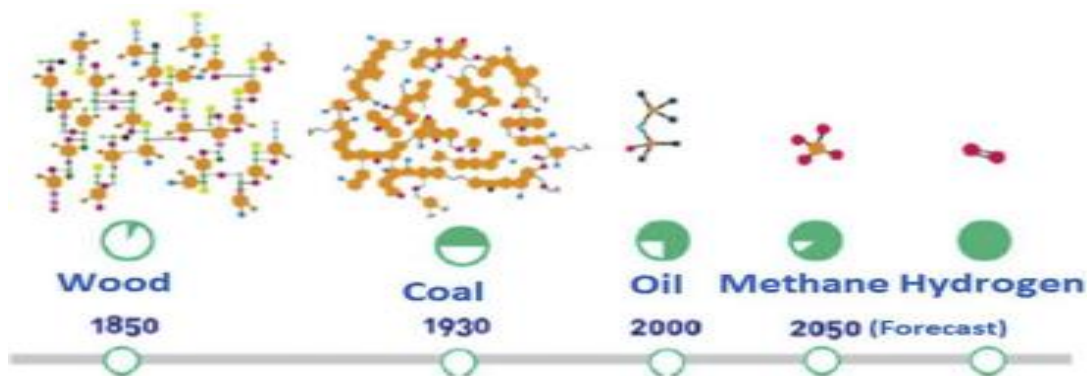


Figura 2. Evolución de los combustibles a lo largo de la historia (da Silva Veras et al., 2017)

En este contexto es importante la investigación acerca del hidrógeno, ya que el hidrógeno renovable, tiene grandes ventajas en su uso como combustible ya que el hidrógeno es un importante vector energético.

Además, la cualidad de vector energético le otorga un gran potencial como instrumento para el almacenamiento energético y la integración sectorial (MITERD, 2020).

1.2 Economía del Hidrógeno

La economía del hidrógeno describe un sistema en el que las necesidades energéticas se ven cubiertas mayoritariamente con hidrogeno, en lugar de combustibles fósiles.

El uso generalizado del hidrógeno parece una solución a largo plazo, aunque podrían reducirse los plazos gracias a los esfuerzos tecnológicos que se están realizando. Es con ello que se pretende alcanzar el objetivo de mantener el aumento de temperatura global promedio por debajo de 2°C.

1.2.1 Hidrógeno

El hidrógeno (H) es el primer elemento de la tabla periódica. Es normalmente un gas y el elemento más abundante en el Universo. Aunque sea el elemento más abundante, no se encuentra en estado puro en la Tierra, sino que se encuentra combinado formando compuestos como agua.

El hidrógeno puede estar presente en forma molecular o iónica. Es el elemento más ligero ya que consta de un núcleo de una única carga positiva y un solo electrón.

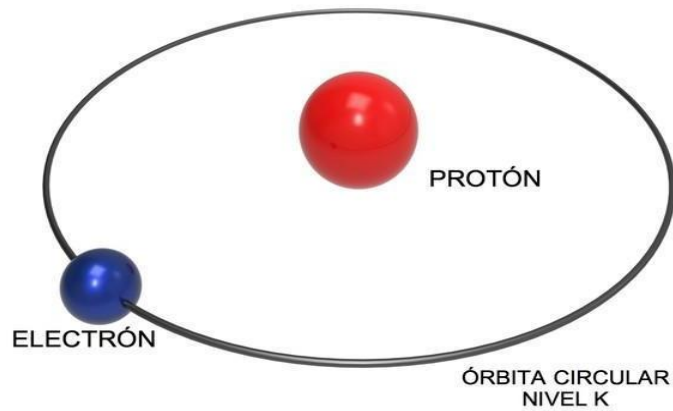


Figura 3. Átomo de Hidrógeno

1.2.2 Propiedades del hidrógeno

Las principales propiedades del hidrógeno (Tabla 1) se enumeran a continuación:

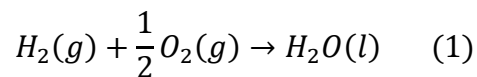
- Se encuentra normalmente en estado gaseoso, siendo este gas incoloro.
- Existen 3 isótopos naturales del hidrógeno, el protio, el deuterio y el tritio, que poseen las mismas propiedades químicas del hidrógeno y se diferencian únicamente por algunas propiedades físicas.
- Presenta bajo punto de ebullición y la proximidad a la temperatura crítica, así como una baja densidad del gas y del líquido.
- La proporción del isótopo deuterio puede ser una de las bases de la energía nuclear de fusión. (Gutiérrez Jodra, 2005)
- Presenta un elevado poder calorífico (PCI = 120,011 MJ)

Tabla 1. Propiedades del hidrógeno (Gutiérrez Jodra, 2005)

Propiedad	Valor	Unidades
Incoloro Normalmente gas		
Punto de fusión	-259,1	°C
Punto de ebullición	-252,7	°C
Temperatura crítica	-239,8	°C
Densidad del líquido	0,0709	g/cm^3
Densidad del gas	0,0899	kg/cm^3
Solubilidad en el agua	·A 0°C: 2,1 ·A 80° C: 0,85	cm^3
Isótopos ·H1(Protio) ·H2 (Deuterio) ·H3 (Tritio) (radiactivo, $t_{1/2} = 1,2,3$ años)	·99,985 ·0,015 · -	%

Como se ha citado anteriormente, la energía que libera 1 kg de hidrógeno es casi el triple que la de otros combustibles como el gas natural o la gasolina, siendo los PCI del hidrógeno, gas natural y gasolina 120,011 MJ, 39,9 MJ y 44 MJ, respectivamente.

Además, para liberar esta energía no libera dióxido de carbono, solo vapor de agua, teniendo un impacto ambiental nulo. (ecuación 1)



Sin embargo, si comparamos la capacidad calorífica por unidad de volumen del hidrógeno respecto a otros combustibles se consigue menos energía, con 1 m³ de hidrógeno se produce 10789 kJ de energía, mientras 1 m³ de butano se produce 109896 kJ.

Otro aspecto que se debe tener en cuenta es saber cómo tratar con el hidrógeno de una forma segura, en la Tabla 2 se recoge las características del hidrógeno para un empleo y uso responsable y seguro.

Tabla 2. Propiedades del hidrógeno en base a seguridad (Vega de Kuyper, 2018).

Propiedad	Valor	Unidades
Coeficiente de difusión en el aire (temperatura y presión normal)	0,61	cm^2/s
Límite de inflamabilidad en el aire	4,0-75,0	% volumen
Límite de detonación en el aire	18,3-59,0	% volumen
Límite de detonación en oxígeno	15-90	% volumen
Temperatura de ignición en el aire	585	°C
Temperatura de ignición en oxígeno	560	°C
Temperatura de la llama en el aire	2045	°C
Calor de combustión	285,8	kJ/mol

Otro aspecto que se debe tener en cuenta es saber cómo tratar con el hidrógeno de una forma segura, en la Tabla 2 se recoge las características del hidrógeno para un empleo y uso responsable y seguro.

1.2.3 Tipos de hidrógeno

El hidrógeno no es una fuente de energía primaria, es decir, requiere de una aportación de energía para generarlo. Se puede clasificar el hidrógeno en tres colores, según cómo se genera y las emisiones que provoca al obtenerlo: (IRENA, 2019)

-Hidrógeno gris: Es el hidrógeno producido a partir del reformado del gas natural. Actualmente es el más económico, aunque su coste aumentará debido a las emisiones de dióxido de carbono. Representa el 99% del hidrógeno consumido en España.

-Hidrógeno azul: Es aquel hidrógeno que se genera igual que el hidrógeno gris, pero al que posteriormente se le aplican técnicas de captura, uso y almacenamiento del CO₂ (CCUS: Carbon Capture, Utilization and Storage), permitiendo reducir en gran cantidad las emisiones de CO₂ generadas. El hidrógeno azul es una apuesta hasta el 2030 que se prevé una disminución del costo de producir hidrógeno a partir de energía renovable.

-Hidrógeno verde: Se obtiene a partir de la electrólisis del agua haciendo uso de energías renovables o mediante reformación de biogás. Se apuesta por este tipo de hidrógeno como solución a la descarbonización ya que es un proceso de producción de carbono casi cero.

Existen otros tipos de hidrógeno como son el hidrógeno negro o marrón cuya materia prima es el carbón, pero no se incluyen en la clasificación por ser difícil cuantificar el impacto ambiental que genera su producción.

1.2.4 Cadena de valor del hidrógeno

Se presenta a continuación la cadena de valor del hidrógeno desde su producción a su uso final.

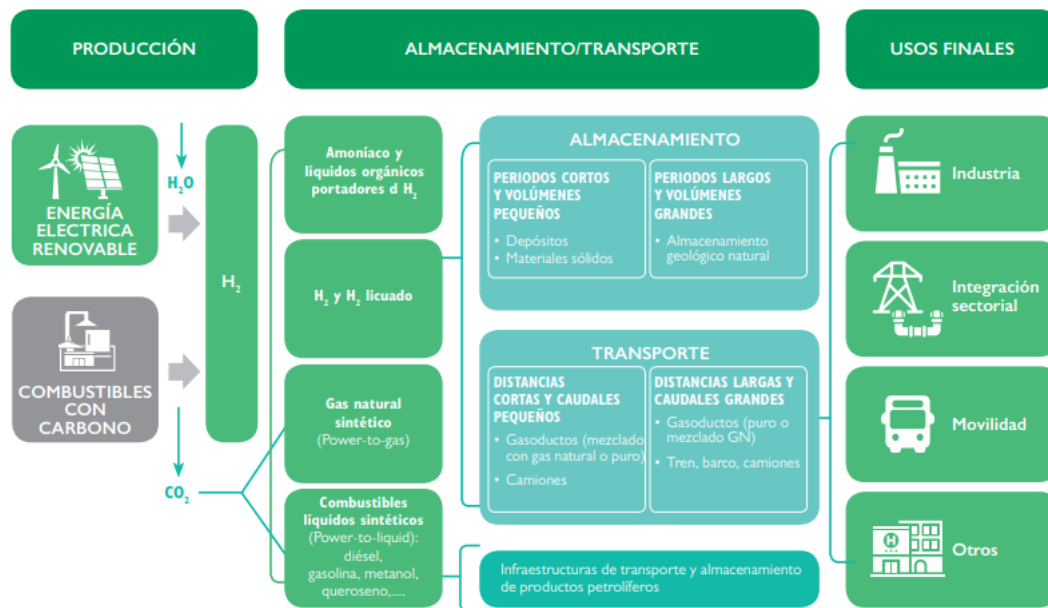


Figura 4. Cadena de valor del hidrógeno (MITERD, 2020).

-Producción: Se puede producir mediante energías renovables o a partir de combustibles fósiles. En punto 2 del trabajo se tratará de manera más específica las distintas opciones de obtención de hidrógeno.

- Almacenamiento/Transporte: Existen cuatro opciones de transportar el hidrogeno. Una de ellas es hidrógeno en estado gaseoso, al tener baja densidad facilita su almacenamiento a presión en forma de hidrógeno comprimido y puede ser transportado a través de hidrodutos.

También puede almacenarse en forma de hidrógeno licuado, es una buena opción para cuando se almacena grandes cantidades de hidrógeno en un periodo corto de tiempo. Otra opción es como hidrógeno combinado, para producir metano sintético o combustibles líquidos sintéticos junto con el CO₂ que se captura para reducir el impacto.

También se puede transformar el hidrógeno en sustancias líquidas que son más fáciles de transportar como amoníaco o líquidos orgánicos (MITERD, 2020).

- Usos finales:

- **Industria:** Es el segundo sector que más energía consume tras el sector del transporte, alrededor de un tercio del consumo final de energía y una cuarta parte de las emisiones de CO₂.

En la industria del refino, el hidrógeno se emplea en procesos donde se eliminan las impurezas del petróleo crudo o en el hidrocraqueo donde se convierte la materia prima en componentes más utilizables.

En la industria química el hidrógeno se utiliza para elaborar amoníaco y metanol. El hidrógeno puede también ser usado como recurso energético en procesos tales como la gasificación o la fusión.

Actualmente se utiliza hidrógeno gris, pero se busca ser sustituido por hidrógeno renovable para conseguir los objetivos que se relaciona con la economía del hidrógeno, ya que con ello se puede reducir las emisiones de CO₂ en las industrias. Es el caso de los altos hornos para la fabricación de hierro, donde se genera el calor necesario para fundir el hierro y permite la reacción química de reducción del mineral a hierro. El hidrógeno verde puede crear altas temperaturas sin producir nada o casi nada de CO₂. También podría usarse en la industria del papel donde el hidrógeno podría proporcionar una llama de alta pureza para secar de manera rápida el papel (Council, H., 2017).

- **Movilidad:** El hidrógeno y las pilas de combustible son elementos necesarios en la descarbonización del sector del transporte.

Las pilas de combustible de hidrógeno (Figura 5) son una alternativa libre de emisiones a los procesos de combustión usados tradicionalmente, es un dispositivo que transforma de forma directa la energía química en eléctrica aportando esa energía para movilizar los vehículos eléctricos de pila de combustible (Fuel Combustible Electric Vehicles FCEV).

Actualmente existen varios modos de transporte que ya emplean esta tecnología, incluyendo automóviles, camiones, buses urbanos e interurbanos, trenes, embarcaciones, y aviones.

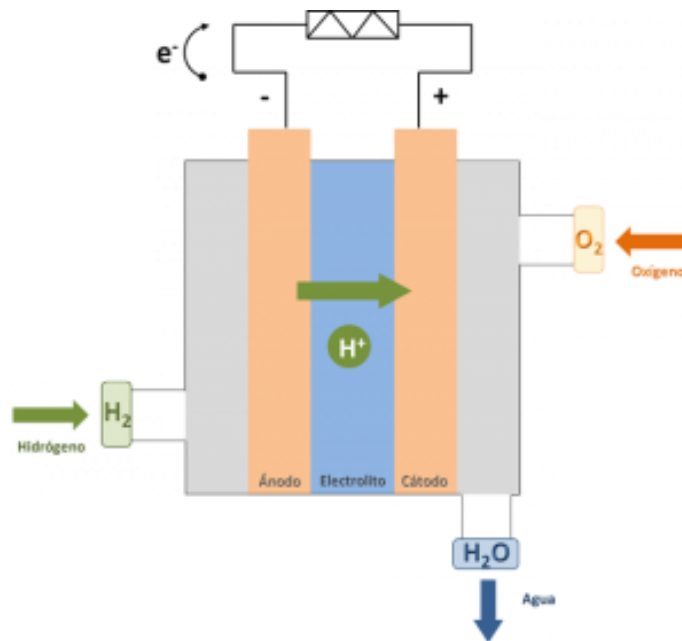


Figura 5. Pila de combustible de hidrógeno

Los FCEV son un complemento necesario de los BEV (Battery Electric Vehicle) para lograr una descarbonización profunda del sector del transporte, estos últimos son otra tecnología con un papel fundamental en la descarbonización de la movilidad ya que operan con un sistema de baterías y son alimentados por energía eléctrica.

Aunque los BEV son más eficientes, los FCEV tienen características que los convierten en una tecnología ideal para los segmentos de transporte

de carga pesada y transporte de larga distancia, ya que tienen una mayor autonomía, menores tiempos de carga y mayor capacidad de transporte.

- Integración social : El hidrógeno es una herramienta para la integración de los distintos sectores energéticos, el papel que debe asumir el hidrógeno en los sectores para permitir su integración se resume en:
 - Almacenamiento energético como es el caso del hidrógeno renovable en pilas de combustible.
 - Sector eléctrico: el hidrógeno verde permite un mayor grado de gestionabilidad de la red eléctrica absorbiendo los vertidos de la electricidad renovable no consumida en el momento en que esta se produce.
 - Sector gasista: el hidrógeno renovable puede incorporarse a la red gasista, haciendo usos de sus infraestructuras, e integrando los sectores energéticos. Sin embargo, la mezcla implica la pérdida del valor del hidrógeno renovable en la mezcla y, además, presenta dificultades técnicas para una posterior separación de ambos gases en el punto de consumo.
 - Economía circular: Gracias a las diversas formas de obtención del hidrógeno entre las que se encuentran el biogás renovable, biomasa o residuos, favorece a los principios de la economía circular, favoreciendo la utilización de residuos.
 - Otros: El hidrógeno renovable se posiciona como una de las alternativas para contribuir a la descarbonización de edificios tanto residenciales como comerciales ya que requieren casi la misma energía que otros sectores para calefacción y electricidad. Una de las opciones para descarbonizar edificios es la transición de gas natural a hidrógeno limpio

1.2.5 Contexto Europeo

El 8 de Julio de 2020 se aprobó “La estrategia europea del hidrógeno”, se encuentra dentro del marco del Pacto verde europeo e identifica al hidrógeno como un vector energético esencial para cumplir con los objetivos establecidos en el Acuerdo de París y para poder alcanzar la neutralidad climática.

Establece tres horizontes temporales para conseguir de manera gradual la estrategia:(Lambert, 2020)

- 2020-2024: Instalar electrolizadores de al menos 6 GW y producir 1 millón de toneladas de hidrógeno verde para descarbonizar la producción del hidrógeno actual

- 2025-2030: Instalar electrolizadores de al menos 40 GW y producir 10 millones de toneladas de hidrógeno renovable.

- 2030-2050: Se espera que en esta fase las tecnologías del hidrógeno se hallan desarrollado y sean competitivas frente a otras alternativas.

1.2.6 Contexto Nacional

Existe una Hoja de Ruta (MITERD, 2020), la cual fue aprobada el 6 de octubre de 2020, en la que se presenta al hidrógeno renovable como una pieza clave para el alcance de la neutralidad climática.



Figura 6. Objetivos 2030 en España (MITERD, 2020).

Para garantizar su contribución se establece dos horizontes temporales (2030 y 2050) para los que determina una serie de hitos a alcanzar:

Producción de hidrógeno renovable: Se prevé instalar en España al menos 4 GW de potencia de electrolizadores.

Industria: Se prevé una contribución mínima del hidrógeno renovable del 25 % respecto del total del hidrógeno consumido en 2030 en todas las industrias consumidoras de hidrógeno.

Transporte: Contar con al menos 150-200 autobuses de pila de combustible de hidrógeno renovable, parque de al menos 5.000-7.500 vehículos ligeros y pesados de pila de combustible de hidrógeno para el transporte de mercancías, red de al menos 100-150 hidrogeneras de acceso público, trenes propulsados con hidrógeno en al menos dos líneas comerciales de media y larga distancia en vías actualmente no electrificadas, maquinaria de handling que utilice pilas de

combustible de hidrógeno renovable y de puntos de suministro en los cinco primeros puertos y aeropuertos

Sector eléctrico/almacenamiento de energía: proyectos comerciales de hidrógeno operativos en 2030 para el almacenamiento de electricidad y/o aprovechamiento de la energía renovable excedentaria según las orientaciones establecidas en la Estrategia de Almacenamiento.

Conseguir estos objetivos significaría la reducción 4,6 millones de toneladas de emisión de CO₂ a la atmósfera.

Se prevé que tras 2030 se acelere el desarrollo de la economía del hidrogeno, se producirá una bajada de precios de la electricidad renovable lo que supondrá que la obtención de hidrogeno a partir de esta sea competitiva. Esta situación implicará una sociedad descarbonizada para 2050, en las que las energías renovables serán las protagonistas en el consumo energético. (Council, H., 2017).

1.3 Marco Normativo

-Pacto Verde Europeo, diciembre de 2019. Es un plan de acción para dotarse de una economía sostenible. Bajo el paraguas del Pacto Verde Europeo han surgido múltiples propuestas que permiten conseguir estos objetivos:

-Ley Europea del Clima tiene como objetivo la neutralidad climática para 2050 y reducción del 55% de las emisiones de gases de efecto invernadero para 2030.

Reglamento (UE) 2021/1119 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 30 de junio de 2021, por el que se establece el marco para alcanzar la neutralidad climática y se modifican los Reglamentos (CE) 401/2009 y (UE) 2018/1999 («Ley europea del clima»)

-Ley de Cambio Climático Española: Siguiendo los objetivos de la ley climática europea, en España se aprobó la primera ley climática para llegar a desarrollar los propósitos del Acuerdo de París de descarbonizar la economía.

Ley 7/2021, de 20 de mayo, de cambio climático y transición energética. En concreto el artículo 12: Fomento y objetivos de los gases renovables, en el que se introducen el biogás, el biometano, el hidrógeno y otros combustibles alternativos.

-Reglamento de taxonomía europea: El objetivo es un escenario en el que las inversiones sostenibles tengan beneficios para el planeta, la sociedad y la economía.

- “Fit for 55” es un paquete legislativo que la Comisión Europea publicó en julio de 2021 y tiene como objetivo lograr la reducción del 55% de las emisiones de gases de efecto invernadero para 2030.

- En el Ámbito del almacenamiento de hidrógeno:

Almacenamiento en el lugar de producción para su posterior distribución

-Reglamento de Equipos a Presión (Real Decreto 2060/2008) Para equipos a presión sometidos a una presión máxima admisible superior a 0,5 bar

-Reglamento de Almacenamiento de Productos Químicos (Real Decreto 656/2017).

Almacenamiento en el lugar de consumo o dispensación

-Almacenamiento en establecimientos industriales. Se regula a través de la instrucción técnica complementaria APQ-5, de almacenamiento de gases en recipientes a presión

-Almacenamiento en para el suministro a instalaciones de edificios de uso residencial o terciario.

En el Ámbito del almacenamiento de hidrógeno:

1) Transporte por carretera.

Se encuentran reguladas en el Acuerdo Europeo sobre Transporte Internacional de Mercancías Peligrosas por Carretera (ADR)

2) Transporte a través de las redes existentes de gas natural.

Según lo establecido en el artículo 64 de la Ley 34/1998, corresponde al Gestor Técnico del Sistema, gestionar las entradas y salidas de gas natural en el sistema gasista.

Actualmente el Protocolo de Detalle PD – 01 de las NGTS en su punto 5.2 establece en su tabla 4 una limitación de composición de los gases procedentes de fuentes no convencionales introducido en el sistema que fija una composición máxima del hidrógeno del 5 %

2. MÉTODOS PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO. ESTADO DE LA CUESTIÓN

En el presente apartado se hace una revisión de los principales métodos de obtención del hidrógeno, bien a partir de fuentes como combustibles fósiles o bien a partir de fuentes de energía renovables como son la energía solar, eólica, hidroeléctrica o la biomasa.

El estado actual de las tecnologías de obtención se encuentra en su mayoría en fase de desarrollo e investigación. Dichas, técnicas de obtención de hidrógeno admiten la siguiente clasificación: (Brijaldo et al., 2021)

Técnicas Termoquímicas: Procesos que requieren aporte de energía térmica, procedente de la combustión del propio recurso que se procesa, o bien procedente de una fuente externa.

Técnicas Electroquímicas: Procesos que necesitan que se proporcione electricidad independientemente de su origen.

Técnicas Fotoquímicas: Procesos que necesitan la incidencia directa de radiación solar.

Técnicas Bioquímicas: Estas técnicas emplean seres vivos, bacterias, algas y microbios, que rompen las moléculas orgánicas para generar hidrógeno como parte de sus procesos metabólicos.

Tabla 3. Clasificación de los principales procesos de obtención de H₂. Fuente: Elaboración propia

Técnicas Termoquímicas	Técnicas Electroquímicas	Técnicas Fotoquímicas	Técnicas Bioquímicas
<ul style="list-style-type: none"> ·Reformado ·Gasificación ·Pirólisis ·Oxidación ·Termólisis 	<ul style="list-style-type: none"> ·Electrólisis de H₂O ·Fotoelectrólisis ·Electrodescomposición con plasma 	<ul style="list-style-type: none"> ·Sistemas fotosintéticos artificiales ·Fotólisis 	<ul style="list-style-type: none"> ·Fermentación ·Biofotólisis ·Celdas de electrólisis microbiana (MECs)

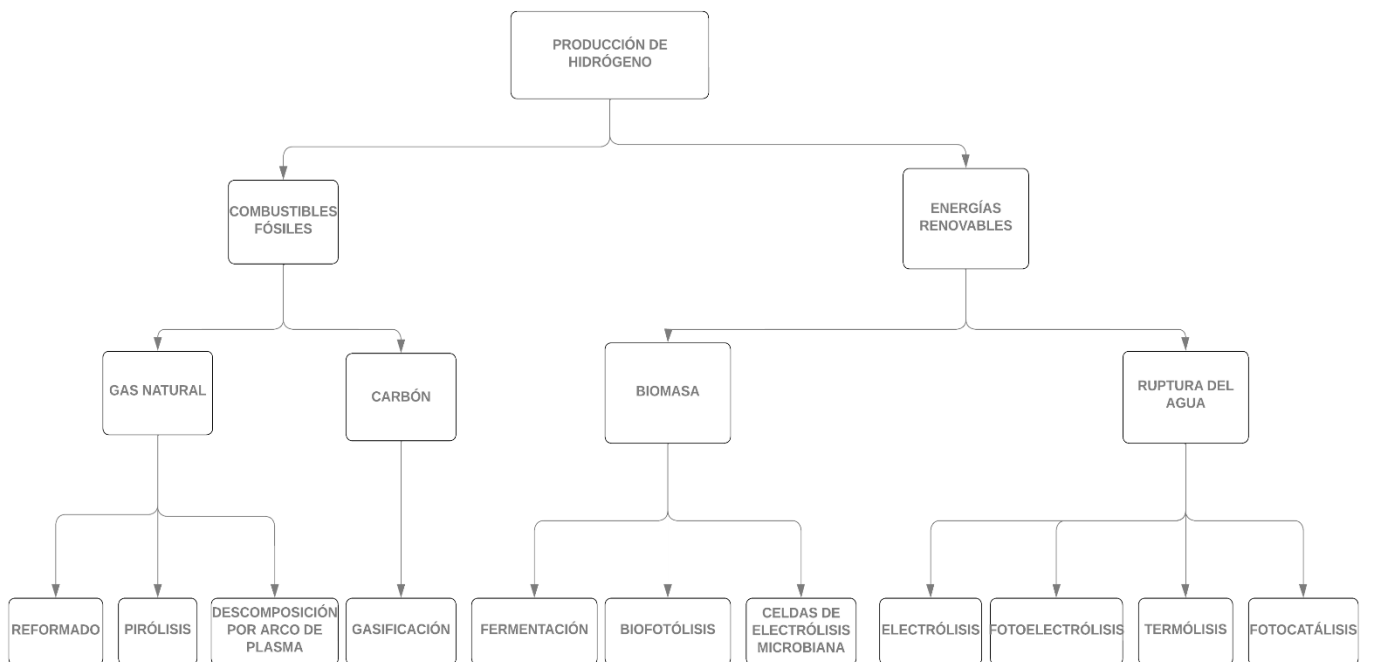


Figura 7. Principales rutas de obtención de hidrógeno. Fuente: Elaboración Propia

2.1 Obtención de H₂ a partir de recursos no renovables

En la actualidad la mayoría de hidrógeno se produce a partir de combustibles fósiles entre ellos destacan el gas natural y el carbón mediante procesos termoquímicos

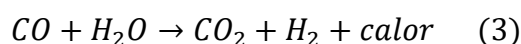
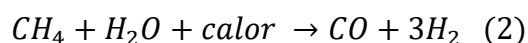
2.1.1 Obtención a partir de gas natural

-Reformado:

Para la producción de hidrógeno mediante reformado de gas natural existen tres procesos químicos:

-Reformado con vapor (SMR):

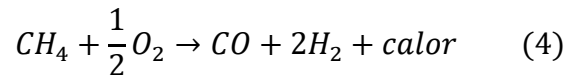
Permite obtener hidrógeno a partir de gas natural trabajado a elevadas temperaturas y presión moderada. Si el gas natural contiene azufre será necesaria su desulfuración previa. Se trata de la conversión de metano y vapor de agua (agente oxidante) en hidrógeno y monóxido de carbono. El proceso transcurre en dos etapas, la primera es la descomposición parcial del metano en monóxido de carbono y agua (ecuación 2), reacción endotérmica ($\Delta H_r = 206$ kJ/mol), que tiene lugar a altas temperaturas. La segunda se utiliza para incrementar la cantidad de hidrógeno generado, es ligeramente exotérmica ($\Delta H_r = -41$ kJ/mol) y tiene lugar a temperaturas inferiores. (ecuación 3)



-Oxidación parcial (POX):

El metano reacciona con el vapor y se convierte en H₂ y CO₂ en presencia de gas O₂. El proceso ocurre a 950 °C en presencia de un catalizador mientras que

el proceso no catalítico ocurre entorno 1150-1315 °C. Al igual que el reformado con vapor el gas síntesis formado reacciona con vapor de agua para enriquecer la mezcla en hidrógeno (Rodríguez Bachiller, 2019).



-Reformado autotérmico:

En este proceso el agente oxidante es una combinación de los dos anteriores, aire y agua. Por lo general, se inyecta vapor con O₂ o aire en la cámara del reformador para que se produzcan simultáneamente las reacciones de reformado y oxidación (Nazir et al., 2020).

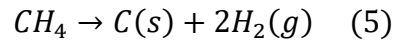
-Pirólisis:

Mediante este proceso se obtiene hidrógeno mediante la eliminación de carbono sólido del gas natural mediante un reactor de alta temperatura que divide al gas natural en hidrógeno y carbón sólido. Además, este proceso industrial no requiere ningún paso de secuestro de CO₂. Esta tecnología aún está en el nivel de preparación y aún requiere resolver problemas técnicos como la obstrucción del reactor de los depósitos de carbono y reducir las emisiones de CO₂ procedentes de la generación de la energía térmica requerida para el proceso (IEA, 2021).

-Descomposición de gas natural por arco de plasma:

En este método se utiliza un reactor compuesto de tres electrodos y plasma inyectado en estado ionizado con electrones en estado excitado. El plasma es utilizado como medio de transmisión eléctrica de alto voltaje debido a la existencia de partículas cargadas eléctricamente. Cuando se hace fluir el gas natural a través del arco de plasma ionizado se disocia en H₂, que se recoge

como gas, y carbono que se solidifica en forma de hollín (ecuación 5) (Lamb et al., 2020).



2.1.2 Obtención a partir de carbón

-Gasificación del carbón:

Es el segundo proceso más utilizado tras el reformado de gas natural para la obtención de hidrógeno. Para que se produzca la conversión del carbón en gas el proceso debe tener lugar a altas temperaturas (1220-1400°C)(Wiley, 2005), la presión en el proceso de la gasificación es variable según la tecnología usada. Al igual que en el proceso de reformado para obtener hidrógeno se somete al gas síntesis obtenido a un proceso de desplazamiento de agua y gas para incrementar el hidrógeno formado.

Tanto en los procesos de reformado como en los procesos de gasificación el CO₂ es el producto principal de la combustión, y para cumplir con el objetivo de descarbonización se puede capturar antes de la combustión mientras se produce el hidrógeno o después de la combustión donde se traslada el CO₂ desde las cámaras de combustión hasta una turbina, y posteriormente almacenarlo.

Cabe comentar que aun capturando el CO₂, el proceso de gasificación de carbón produce una mayor cantidad de este, que en el reformado de gas natural (Figura 8).

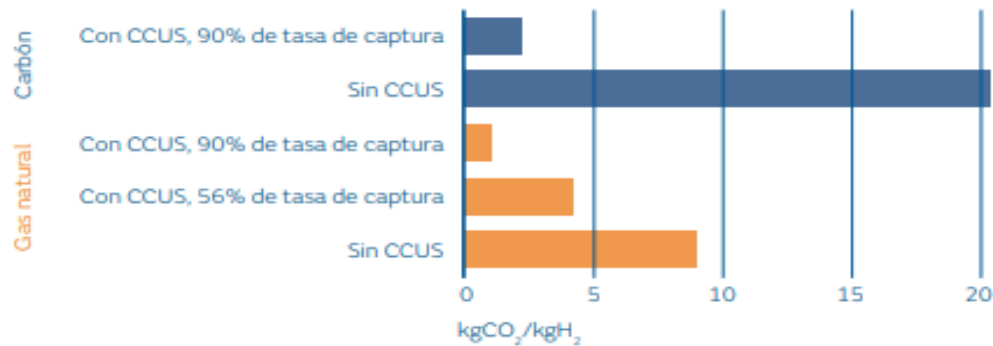


Figura 8. Comparativa de emisiones de CO₂ entre procesos de obtención de hidrógeno a partir del carbón y gas natural (Ramón et al., 2020).

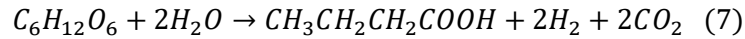
2.2 Obtención de H₂ a partir de recursos renovables

2.2.1 H₂ a partir de biomasa

-Fermentación oscura:

Es la producción de hidrógeno a través de bacterias anaerobias que usan sustratos ricos en carbohidratos en condiciones oscuras y sin oxígeno presente (Elías Castells, 2011). Usualmente, la principal fuente de carbono son los monosacáridos, en especial la glucosa, es por ello por lo que la reacción de transformación de la glucosa, que tiene como subproductos de fermentación ácido acético y butírico, es ampliamente aceptada como referencia para la estimación de la producción teórica de hidrógeno fermentativo. (Sotelo Navarro, 2017).

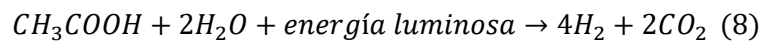
Los rendimientos de hidrógeno son 4 y 2 moles por mol de glucosa en las reacciones de fermentación acética (ecuación 6) y butírica (ecuación 7), respectivamente.



-Fotofermentación:

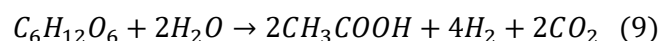
En este proceso se utilizan bacterias púrpuras no sulfurosas capaces de convertir los ácidos orgánicos (acético, láctico y butírico) en hidrógeno y dióxido de carbono, debido a la presencia de nitrogenasa. Se realiza bajo condiciones deficientes en nitrógeno y usando energía solar.

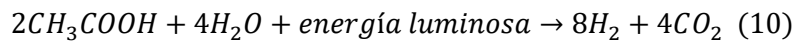
La intensidad de la luz es uno de los parámetros que más afectan a la fotofermentación ya que un incremento de este implica mayores rendimientos de producción de hidrógeno (Rodríguez Bachiller, 2019).



Para obtener mayores rendimientos de producción de hidrógeno y una menor demanda de energía lumínica se utilizan sistemas híbridos, los cuales utilizan bacterias no fotosintéticas y fotosintéticas.

Este proceso transcurre en dos etapas secuenciales, una primera etapa que consiste en una fermentación oscura (ecuación 9) y una segunda etapa en la que se realiza una fotofermentación (ecuación 10), con lo que se consigue un aumento del rendimiento teórico de hidrógeno de 12 moles de hidrógeno por mol de glucosa.(Rodríguez Bachiller, 2019)





-Biofotólisis:

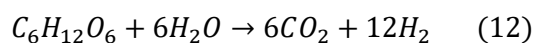
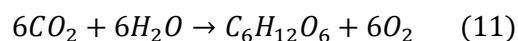
Proceso bioquímico de obtención de hidrógeno que utiliza los mismos principios que se encuentran en las plantas y la fotosíntesis de algas, pero adaptándolo a la obtención de hidrógeno.

En las plantas verdes están ausentes las enzimas que catalizan la formación de hidrógeno es por eso por lo que solo se produce la reducción de CO_2 , en cambio, las algas si tienen enzimas productoras de hidrógeno y lo pueden producir bajo ciertas condiciones.

Se distingue entre biofotólisis directa e indirecta:

-Biofotólisis directa: Consiste en la ruptura del agua en oxígeno y protones llevada a cabo por microorganismos fotosintéticos y algas. Los protones liberados se reducen a hidrógeno gaseoso gracias a la enzima hidrogenasa dependiente del hierro presente en los cloroplastos de los microorganismos. Esta enzima es sensible al oxígeno, por lo tanto, hay que mantener el contenido de oxígeno que se forma en un nivel por debajo de 0,1%. Para tratar este problema de la inhibición que produce el oxígeno en el sistema se está investigando reducir la presencia del nutriente habitual en estos procesos, el azufre, para inhibir el metabolismo productor de oxígeno y potenciar el metabolismo anaerobio (Khetkorn et al., 2017).

-Biofotólisis indirecta: Se lleva a cabo mediante cianobacterias y algas verde-azules. Puede representarse mediante las siguientes reacciones:



En la primera reacción se produce materia orgánica en forma de carbohidratos captando dióxido de carbono como sustrato y la segunda reacción en condiciones limitantes de oxígeno para la producción de hidrógeno, el cual se produce tanto por las enzimas de la hidrogenasa como la nitrogenasa (Doménech Martínez, 2020).

-Celdas electrolíticas microbianas (MECs):

Se genera hidrógeno a partir de material orgánico aplicando una corriente eléctrica. Consta de dos celdas, ánodo y cátodo, separados por una membrana selectiva al intercambio de iones. Se debe aplicar corriente para que las reacciones ocurran. En el ánodo se oxida la materia orgánica gracias a los microorganismos presentes, y en el cátodo donde ocurre la reducción de protones produciendo hidrógeno gaseoso. (Cercado-Quezada, 2016)

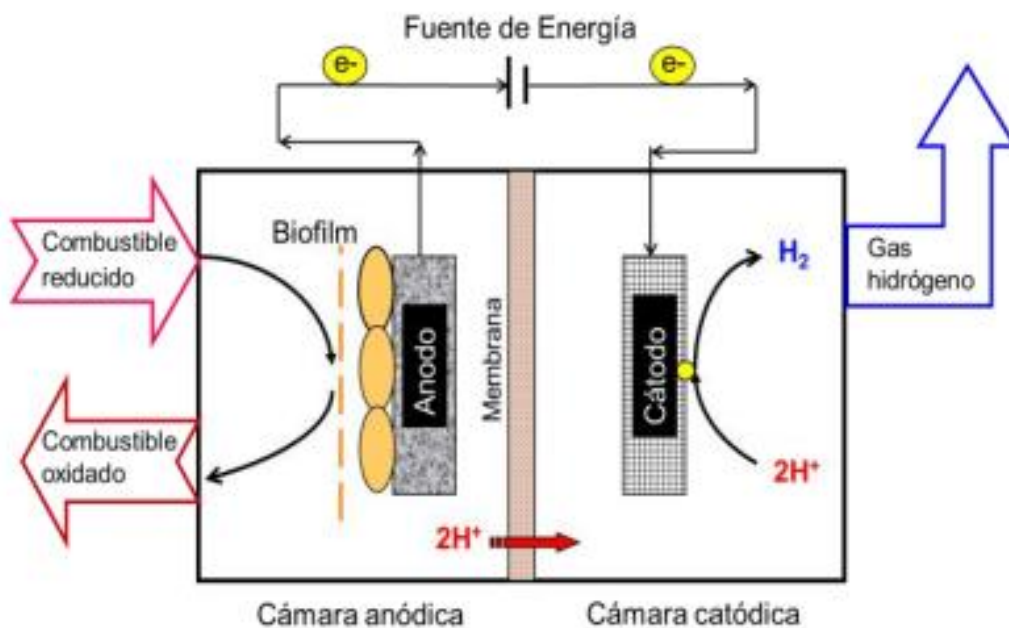


Figura 9. Celda electrolítica microbiana (Cercado-Quezada, 2016)

Los procesos de obtención de hidrógeno mediante biomasa ya citados se encuentran dentro de las denominadas técnicas bioquímicas, pero también se puede obtener hidrógeno mediante técnicas termoquímicas como la gasificación o pirólisis.

-Gasificación de biomasa:

El hidrógeno obtenido mediante este proceso y posterior captura de dióxido de carbono se considera hidrógeno verde, ya que proviene de fuentes renovables. Consiste en la transformación de biomasa, generalmente sólida, en gas combustible mediante combustión incompleta a temperaturas superiores a 900°C en presencia de una cantidad de oxígeno inferior a la teóricamente necesaria para la combustión completa (García Jarana & Sánchez-Oneto, 2008).

Esto da lugar a gas de síntesis y otras especies como cenizas o alquitrán, que hacen reducir la eficacia del proceso. Por ello, se investigan variaciones en las condiciones de operación, diseño del gasificador, uso de aditivos y catalizadores. También se producen hidrocarburos como subproductos a diferencia de la gasificación del carbón (Ramón et al., 2020).

Se ha de tener en cuenta algunas limitaciones en cuanto a la biomasa, como la densidad, ya que debe tener una densidad mínima de 200-250 kg/m³ para que no existan problemas de manejo, otra limitación es su tamaño, debe ser homogéneo, estable en el tiempo y suficientemente pequeño para que las reacciones tengan una cinética apropiada. En cuanto a la humedad, debe de estar entre un 10-15% para que sea adecuada, sino se reflejaría en una reducción de la eficiencia térmica (IDAE, 2007).

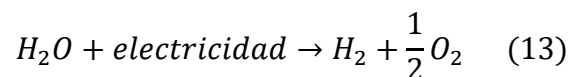
Las limitaciones que hacen que baje el rendimiento del proceso, hace que la gasificación de agua supercrítica (GASC) cobre una mayor importancia como posible vía de aprovechamiento de residuos orgánicos acuosos. El agua en condiciones supercríticas no solo actúa como disolvente de los materiales orgánicos sino también como reactivo, esto hace que no se requiera de un secado previo, ya que el agua es el medio de reacción.

Este método presenta ventajas respecto a la gasificación convencional, como requerir temperaturas inferiores, tener gran poder disolvente del agua supercrítica para los compuestos orgánicos, las reacciones de polimerización que generan alquitranses están inhibidas, alta eficacia térmica, producción de un gas rico en hidrógeno con bajo contenido de CO, y se puede separar el CO₂ a alta presión por su alta solubilidad en agua. (García Jarana, 2009)

-Pirólisis: Tratamiento irreversible que consiste en la descomposición térmica de la biomasa que se produce a altas temperaturas (350-700°C), y en ausencia de oxígeno por un tiempo determinado y a una específica tasa de calentamiento. Como resultado, la biomasa se convierte en una mezcla que es en parte sólida, parte líquida y otra parte gaseosa. El hidrógeno obtenido depende del tipo de biomasa, y de las condiciones de operación (Peñaranda Carillo, 2021).

2.2.2 H₂ a partir de la ruptura del agua

- Electrólisis del agua: Proceso de descomposición de la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno gaseosos, mediante la aplicación de energía eléctrica. La reacción de electrólisis se representa a través de la siguiente ecuación:



Un electrolizador es un dispositivo electroquímico que convierte energía eléctrica en energía química. Se compone de elementos comunes para todos los sistemas electrolizadores como son el ánodo, cátodo, fuente de alimentación, electrolito y una membrana de separación. Según el tipo de electrolito usado se distinguen tres tipos de electrolizadores: Electrolizadores alcalinos (AEC), de membrana de intercambio de protones (PEM), y de alta temperatura (SOEC).

-Electrolizador alcalino: Es la tecnología más usada actualmente. Se utiliza como electrolito una disolución alcalina de KOH (del 20-30%) debido a su gran conductividad.

Electrólisis alcalina

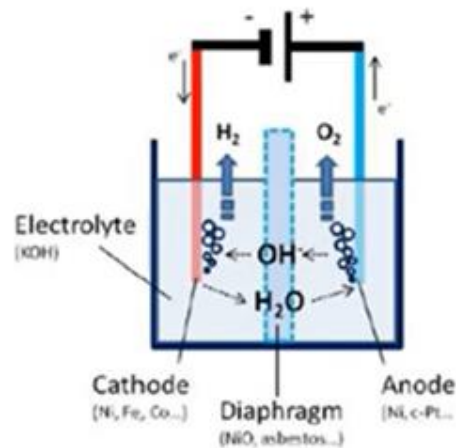


Figura 10. Electrólisis alcalina (AEC). (IREC,2022)

Reacciones:

- Ánodo: $4OH^- \leftrightarrow H_2O + O_2 + 4e^-$
- Cátodo: $4H_2O + 4e^- \leftrightarrow H_2 + 4OH^-$

-Electrolizador de membrana de intercambio de protones (PEM): Este tipo de electrolizador necesita un electrolito no líquido. El electrolito es una membrana polimérica ácida. Este tipo de tecnología está menos desarrollada que la electrolisis alcalina, pero está cobrando gran importancia debido a las ventajas frente a ella, como su capacidad de trabajar a presiones y temperaturas superiores, son más limpios y compactos debido al electrolito sólido, altas densidades de corriente y la capacidad de proporcionar hidrógeno de extremada pureza (Fábrega. E,2020).

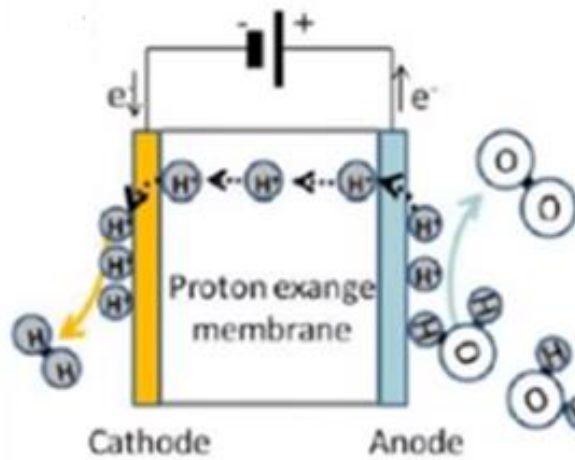
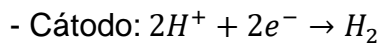
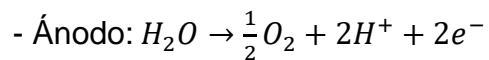


Figura 11. Electrólisis de membrana de intercambio de protones (PEM) (IREC,2022)

Reacciones:



-Electrolizador de alta temperatura (SOEC): En este caso la electrólisis del agua se lleva a cabo a alta temperatura, siendo beneficioso para la termodinámica y la cinética, pudiendo alcanzar eficiencias próximas al 100%.

En este tipo de electrólisis los electrolitos usados son cerámicas sólidas buenas conductoras del ion O^{2-} , el más común debido a su alta resistencia a la temperatura y a la corrosión es un conductor iónico de dióxido de zirconio (ZrO_2) dopado al 8% en moles de óxido de itrio (Y_2O_3).

La alimentación se hace pasar por el compartimento catódico. Al ser el electrolito impermeable al hidrógeno gaseoso, los iones O^{2-} migran a través del electrolito hacia el ánodo bajo la acción del campo eléctrico (Huertas et al., 2020).

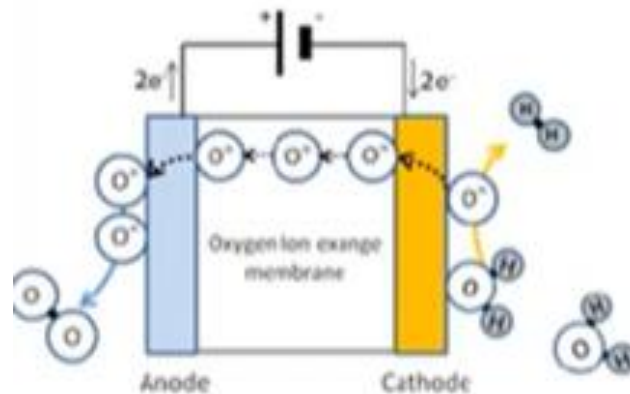
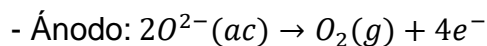
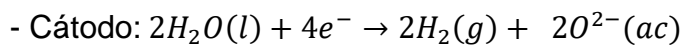


Figura 12. Electrólisis de alta temperatura (SOEC) (IREC,2022)

Reacciones:



-Fotoelectrólisis: Proceso que implica la división del agua en oxígeno e hidrógeno utilizando luz solar, sin necesidad de convertir la energía solar en eléctrica. Se aplican fotocatalizadores a los electrodos de la célula fotovoltaica, y descompone el agua directamente desde la superficie de la célula, la cual debe estar expuesta a la radiación solar para que el proceso tenga lugar. La producción de hidrógeno se produce mediante los siguientes pasos:(Lamb et al., 2020)

1. Se genera un agujero de electrones
2. Flujo de electrones del ánodo hacia al cátodo
3. Descomposición de agua
4. Reducción de iones H^+ en el cátodo para crear H_2
5. Separación, procesamiento y almacenamiento de los gases producidos

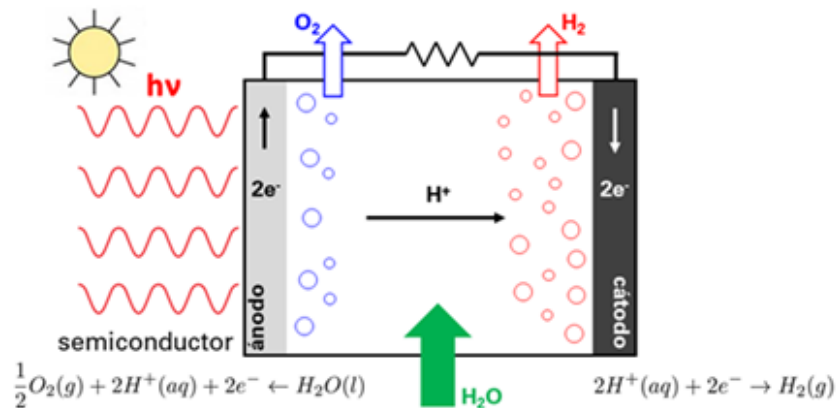


Figura 13. Esquema fotoelectrólisis

-Termólisis: Proceso en el cual el agua se descompone en hidrógeno y oxígeno debido a un aumento considerable de temperatura, para que se empiece a producir la descomposición del agua la temperatura debe ser más alta de 2500°C, debido a su alta energía libre de Gibbs (Nazir et al., 2020).

Teniendo en cuenta que suministrar esa cantidad de energía de forma sostenible es complicado se proponen los ciclos termoquímicos con los que se consigue bajar la temperatura y mejorar la eficiencia.

Los ciclos termoquímicos son una serie de reacciones químicas que tienen lugar a diferente temperatura. Es uno de los procesos más prometedores y actualmente los de baja temperatura de Cu-Cl y Mg-Cl son los más favorables, sin liberar gases de efecto invernadero a la atmósfera y requiriendo calor de al menos 550°C.(Rodríguez Bachiller, 2019)

-Fotocatálisis: Disociación del agua sobre semiconductores utilizando luz solar, la eficacia viene determinada por el semiconductor empleado.

El mecanismo se inicia con la irradiación del semiconductor con luz visible o ultravioleta, excitando un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conductancia, de esta forma se tiene un electrón disponible en la banda de conducción que lleve a cabo las reacciones de reducción y un hueco en la banda de valencia para llevar a cabo reacciones de oxidación.

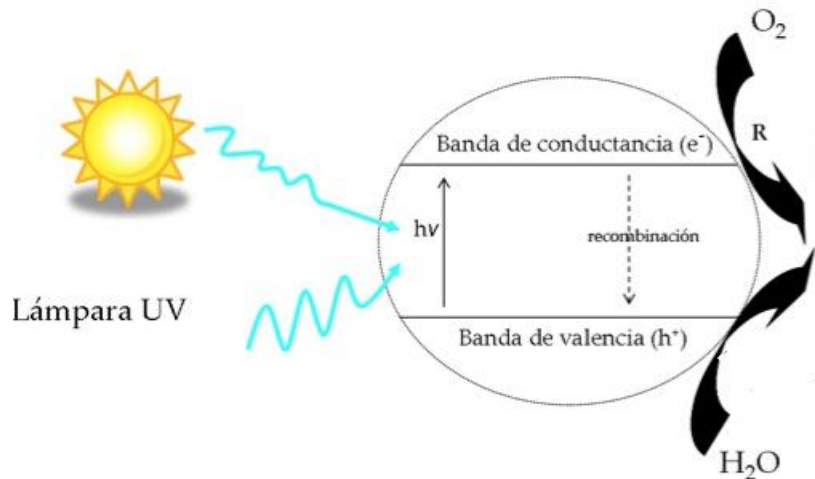
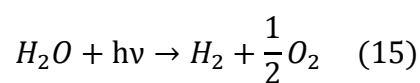


Figura 14. Esquema fotocatalisis

La generación de hidrógeno a partir de la fotocatalisis del agua fue descubierta en el año 1972 cuando Fujishima y Honda reportaron la obtención fotoelectroquímica de hidrógeno a partir del agua, usando un cátodo de Pt y un fotoánodo de TiO₂. Este tipo de reacciones se llevan a cabo en ausencia de oxígeno, se denominan fotosíntesis artificial, ya que imitan a los procesos de fotosíntesis. (Villa Gómez, 2013)



3.HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

El presente trabajo se realiza bajo la siguiente hipótesis:

Es posible la obtención de hidrógeno como fuente de energía a través del proceso de fermentación oscura de aguas residuales.

El principal objetivo del presente trabajo es la producción de biohidrógeno a partir de diferentes aguas residuales y los factores que influyen en las tasas de producción a partir de la revisión del proceso de obtención de bio-hidrógeno mediante fermentación oscura.

Para ello se establecen los siguientes objetivos específicos:

- Revisión bibliográfica de la obtención de bio-H₂ mediante fermentación oscura
- Revisión bibliográfica de los parámetros que afecta a su producción.
- Revisión bibliográfica de distintos estudios de aguas residuales de diversas industrias.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

En este trabajo se ha llevado a cabo una revisión bibliográfica de la literatura científica publicada en las bases de datos Web of Science, Science Direct y Google Scholar sobre la obtención de hidrógeno a través del proceso de fermentación oscura de aguas residuales.

Las primeras búsquedas se realizaron combinando los términos 'hydrogen' y 'dark fermentation' en las bases de datos con el fin de conocer, en primer lugar, el proceso de obtención de hidrógeno mediante fermentación oscura.

Posteriormente, para el desarrollo de la revisión, se amplió con una combinación, usando los operadores booleanos AND y OR, de los términos "hydrogen", "bio-hydrogen", "dark fermentation", "wastewater", "sewage".

Estas búsquedas aportaron abundantes resultados, sin embargo, muchos de ellos repetidos o poco útiles para la revisión, pero que aportaron una visión global de la temática.

Para la selección de los estudios no se limitó el periodo temporal, recogiendo todos los documentos incluidos en las bases de datos hasta la fecha.

Se tuvo en cuenta que la obtención de hidrógeno se realizará por fermentación oscura y no por otras rutas de obtención, específicamente utilizando como sustrato de la fermentación aguas residuales, y no diferentes sustratos, ya que muchas investigaciones utilizan otro tipo de residuos con características diferentes al estudio de este trabajo.

Una vez leídos los artículos completos, se seleccionaron los artículos finales para el análisis, incluidos en la bibliografía de este estudio.

La mayoría de estos artículos pertenecen a la revista "INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY"

5.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Fermentación oscura

El proceso de fermentación oscura es aquel en el que se obtiene H₂ mediante la fermentación de la materia orgánica durante las primeras etapas de la degradación anaerobia mediante una serie de procesos oxidativos en los que participan una red trófica de microorganismos convirtiendo la materia orgánica en CH₄ y CO₂. Este proceso consta de 4 fases: Hidrólisis, acidogénesis o fermentación, acetogénesis y metanogénesis. Ocurren de manera sucesiva, de modo que el producto de una reacción es el sustrato para la siguiente (Laura & Fuentes Casullo, 2020; Saady, 2013).

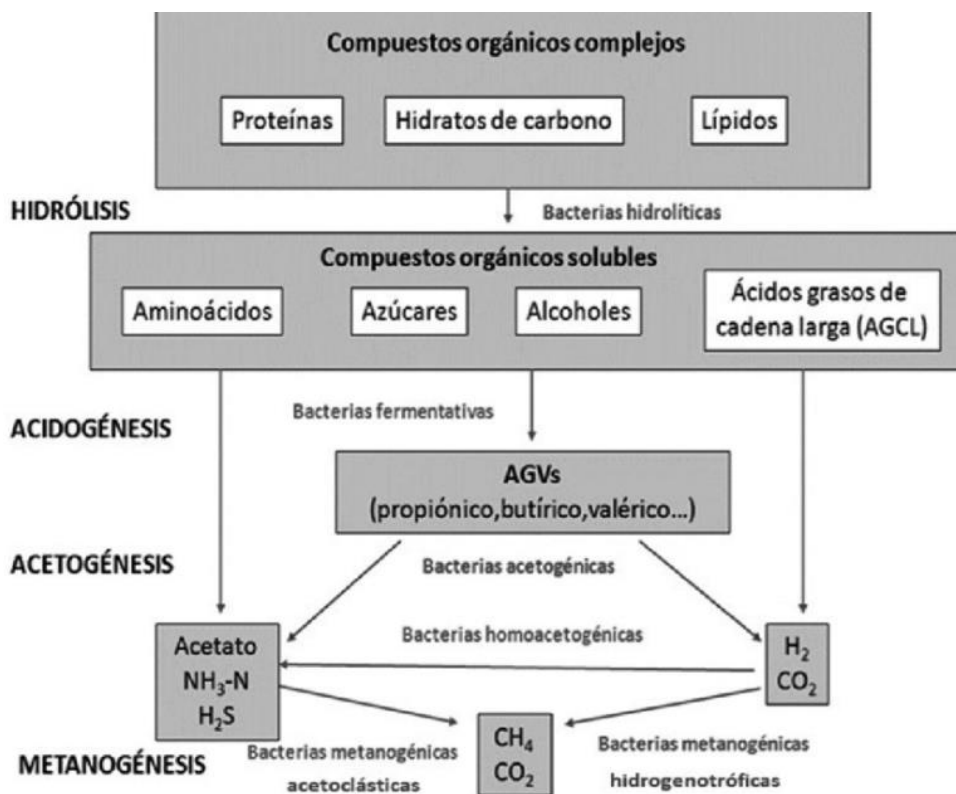


Figura 15. Esquema del proceso de degradación anaerobia (Fernández Rodríguez et al., 2016)

En el proceso de fermentación oscura están involucradas muchas especies microbianas. Estos microorganismos se pueden clasificar: (Sarangi & Sonil, 2020)

-Según su sensibilidad hacia la presencia de oxígeno:

- Microorganismos anaerobios estrictos: son aquellos que requieren condiciones estrictamente anaerobias.
- Microorganismos anaerobios facultativos: son aquellos que pueden estar tanto en condiciones anaerobias como aerobias.

- Según requisitos de temperatura:

- Mesófilos: La producción de H₂ a través de la fermentación oscura con organismos mesófilos ocurre entorno 25-40 °C.
- Termófilos: Estos microorganismos requieren entre 40-65 °C para su crecimiento.
- Extremófilos: En este caso la producción de H₂ ocurre entre 65-80 °C, temperatura necesaria para que los microorganismos extremófilos puedan crecer (Gopalakrishnan et al., 2019).

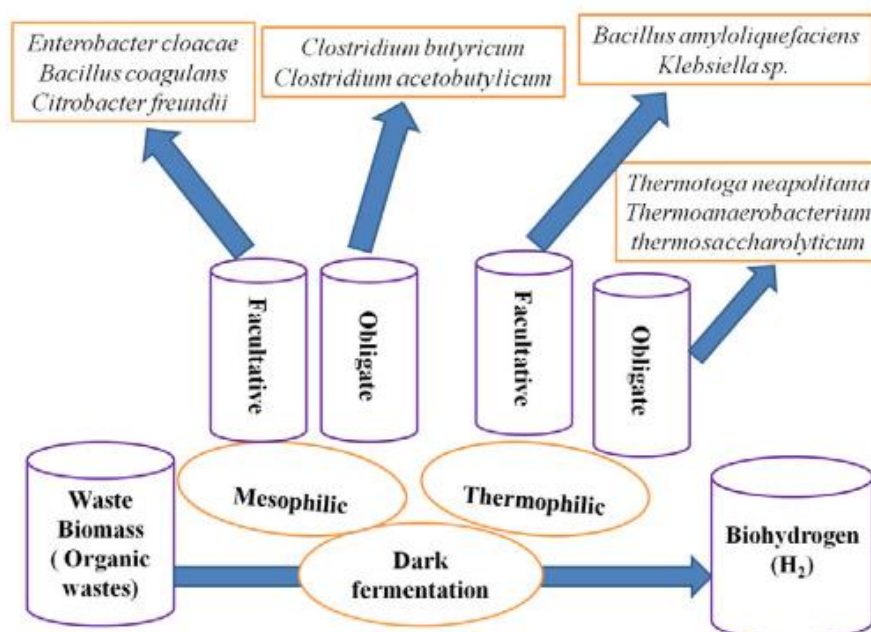
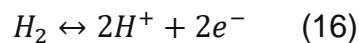


Figura 16. Microorganismos involucrados en la fermentación oscura (Sarangi & Sonil, 2020).

5.1.1 Rutas metabólicas

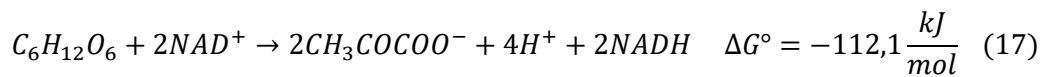
Las bacterias anaerobias para la producción de hidrógeno a través de la fermentación oscura usan sustratos ricos en carbohidratos, donde destaca la glucosa seguido de la xilosa, almidón, celulosa y mediante la hidrólisis de polisacáridos, proteínas y lípidos.

En ambientes anóxicos, los protones pueden actuar como un aceptor de electrones, gracias a la presencia de la enzima hidrogenasa en las células es posible la producción de hidrógeno ya que cataliza la oxidación reversible de hidrógeno molecular (16). La hidrogenasa está ampliamente distribuida en los microorganismos anaeróbicos. Produce hidrógeno tanto irreversible como reversiblemente, dependiendo de las condiciones en las que se encuentre, siendo reversible sólo en condiciones de anaerobiosis estricta. La hidrogenasa se clasifica en tres grupos: Fe-hidrogenasa, Ni-Fe-hidrogenasa e hidrogenasa libre de metales.(Bedoya et al., 2008)

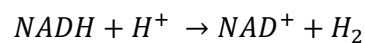


En estas condiciones las bacterias anaerobias fermentan sustratos ricos en carbohidratos, este proceso de fermentación se divide en diferentes rutas metabólicas en la que participan diversas clases de microorganismos.(Andrés et al., 2012)

En la producción de hidrógeno por hidrólisis de materiales más complejos a materiales más simples llevada a cabo por bacterias fermentativas hidrolíticas, se degrada la molécula inicial hasta ácido pirúvico o su derivado. Si la molécula inicial es glucosa, el proceso se denomina glucólisis o ruta de Embden-Meyerhof (Andrés et al., 2012)(Martínez & García, 2010).

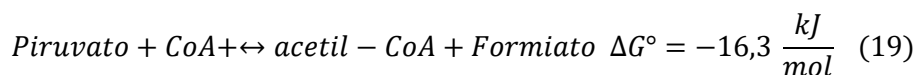
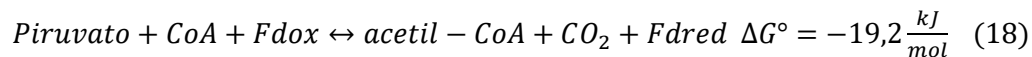


Por medio de la ecuación (17) 2 moles de hidrógeno pueden ser generados a partir de glucosa bajo la acción de la coenzima NAD⁺ (forma oxidada) mientras se regenera NADH (forma reducida). La citada coenzima se halla en las células vivas y su función principal es el intercambio de electrones y protones, así como la producción de energía de todas las células.



Seguidamente, el ácido pirúvico sufre un proceso de descarboxilación oxidativa por la coenzima acetil-CoA, según el sistema enzimático de los microorganismos se metaboliza en acetato, butirato o formiato de los cuales se generan entre 2-4 moles de H₂ por mol de glucosa consumida. (Andrés et al., 2012)

Mediante las ecuaciones (18) y (19) se puede generar el Acetil-CoA



En la ecuación 18 la enzima piruvato-ferrodoxinoxidorreductasa (PFOR) cataliza la reacción y el ferredoxín es el receptor de electrones. El acetil-CoA puede ser metabolizado a acetato o a butirato. En ambos casos en la reoxidación de cada mol de ferredoxín se genera un mol de H₂ gracias a la ayuda de la enzima hidrogenasa. (Andrés et al., 2012; Lukajtis et al., 2018)

Cuando el producto final es el acetato, se genera un mol extra de H₂ de la reducción de cada mol de *NADH* a *NAD*⁺ generando 4 moles de H₂ por cada mol de glucosa consumida. Si el butirato es el producto final se produce 2 moles de H₂ por cada mol de glucosa consumida, ya que en este caso el *NADH* tiene como función la oxidación del acetil-CoA a butirato. (Łukajtis et al., 2018)

La reacción de la ecuación 6 es catalizada por la enzima piruvato formiato liasa (PFL), donde el acetil-CoA es metabolizado a formiato.

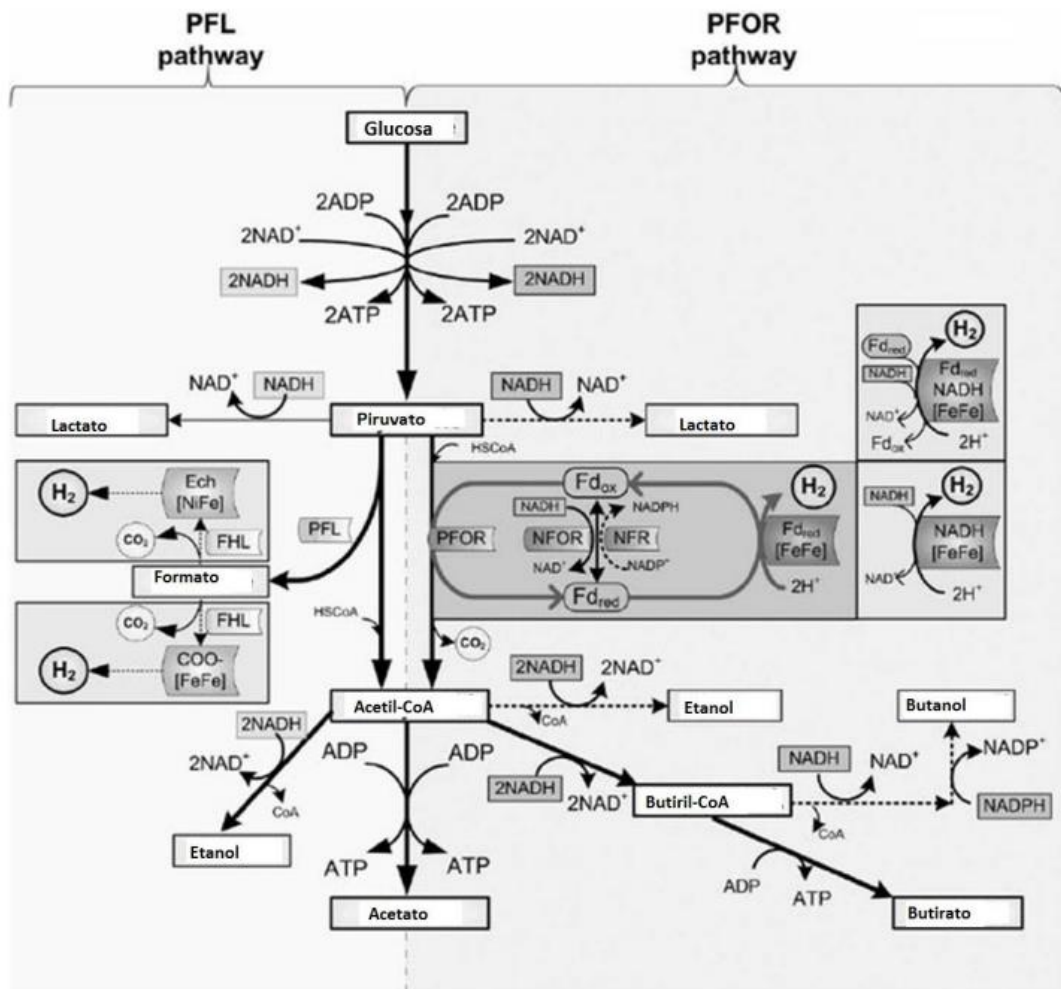


Figura 17. Rutas metabólicas de producción de hidrógeno fermentativo (Laura & Fuentes Casullo, 2020)

5.1.2 Reacciones y microorganismos consumidores de hidrógeno

Cabe destacar que se puede conseguir una mayor producción de hidrógeno con un proceso híbrido que consta de un proceso en dos etapas, una de fermentación oscura y otra etapa de fotofermentación, ya que durante la fermentación oscura se producen varios ácidos orgánicos que se puede utilizar como sustrato en fotofermentación (Gopalakrishnan et al., 2019).

Para obtener la mayor cantidad de H₂ hay que alterar la cadena trófica evitando los procesos en los cuales existen consumo de H₂, como en la última fase de metanogénesis y en la fase de homoacetogénesis. Para alcanzar este objetivo se debe alterar las condiciones de operación de tal manera que desfavorezca las vías de consumo de H₂ y favorezca las de su producción.

La metanogénesis es llevada a cabo por organismos anaerobios estrictos del Dominio Archea. Los microorganismos metanogénicos pueden ser acetoclásticos o hidrogenotróficos. Los hidrogenotróficos son los encargados de convertir el H₂ y el CO₂ producidos en CH₄ (20). El CH₄ es una causa común de bajo rendimiento en los reactores que producen H₂ (Si et al., 2015).



La homoacetogénesis es llevada a cabo por microorganismos acetógenicos autótrofos, que producen acetato a través de la reducción de CO₂ con H₂. No se debe confundir la acetogénesis con la homoacetogénesis, ya que la acetogénesis es la formación de acetato a través de la oxidación de los ácidos orgánicos (ácido propiónico, butírico, valérico y alcoholes) mediante microorganismos heterótrofos, y aunque también se produzca acetato como en la

homoacetogénesis, se produce H_2 y CO_2 , mientras que en la homoacetogénesis se consume H_2 y CO_2 (Saady, 2013).

En el caso de obtener como producto ácido láctico, etanol o propionato, no se produce hidrógeno. Algunos microorganismos anaerobios facultativos en estas condiciones realizan la respiración anaerobia, siendo el nitrato o fumarato, entre otros, los aceptores de electrones. Por este motivo, durante la producción de hidrógeno, no deben contener estos aceptores de electrones. (Gopalakrishnan et al., 2019)

Los principales microorganismos consumidores de H_2 distintos a los metanógenos y homoacetógenos son: (Saady, 2013)

- Bacterias de ácido láctico (BAL): Este tipo de bacterias son comunes en el proceso de fermentación oscura. Especies como *Lactobacillus paracasei*, *Lactobacillus ferintoshensis* y *Enterococcus durans* secretan bacteriocinas que inhiben la producción de H_2 .

Las bacteriocinas son péptidos biológicamente activos, que presentan propiedades antimicrobianas contra otros organismos, aumentando la permeabilidad de las membranas celulares permitiendo la salida de compuestos esenciales en dichas bacterias.

- Bacterias propiónicas y ácido butírico: Las especies de Clostridia como *Clostridium propionicum* producen principalmente propionato, pueden usar H_2 como donante de electrones para producirlo. También consumen NADH, lo que afecta a la producción de H_2 .
- Bacterias reductoras de sulfato: Algunas bacterias como *Desulfomicrobium*, *Desulfobulbus* y *Desulfo botulus* usan H_2 como donante de electrones.

Microorganismo	Tipo de metabolismo	Temperatura (°C)	Productos de fermentación	Referencia
Productores de propionato				
<i>Propionispira arboris</i>	fermentativo	35	acético, propiónico	Ueki et al., 2014
<i>Schwartzia succinivorans</i>	fermentativo	45	propiónico	Van Gylswyk et al., 1997
<i>Selonomonas sp.</i>	fermentativo	36-39	acético, láctico, propiónico, fórmico	Prins, 1971
<i>Selenomonas lactificex</i>	fermentativo	30	acético, láctico, propiónico	Schleifer et al., 1990
<i>Propionibacterium acidipropionici</i>	fermentativo	30	propiónico, acético, succínico	Himmi et al., 2000
<i>Clostridium propionicum</i>	fermentativo	30	acético, propiónico, butírico	Ueki et al., 2017
Metanogénicos hidrogenotróficos				
Methanobacteriales and Methanomicrobiales	anaerobio estricto	mesofilia, termofilia	CH ₄	Cabrol et al., 2017
Reductoras de sulfato				
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	anaerobio estricto	30	H ₂ S	Dalsgaard y Bak, 1994
<i>Desulfovibrio sp.</i>	anaerobio estricto	-	-	Chaganti et al., 2012
Bacterias ácido lácticas				
<i>Lactobacillus spp</i>	fermentativo	30	láctico, acético	Gomes et al., 2015
<i>Leuconostoc pseudomesenteroides</i> K13-2	fermentativo	30	láctico, acético	Gomes et al., 2015
<i>Pediococcus spp</i>	fermentativo	39	láctico, acético	Cobos et al., 2011
<i>Lactococcus lactis</i> CE-2	fermentativo	30	láctico	Gomes et al., 2015
<i>Streptococcus spp</i>	fermentativo	mesofilia, termofilia	láctico, acético, fórmico	Iyer et al., 2010
<i>Lactobacillus harbinensis</i>	fermentativo	30	láctico, acético	Gomes et al., 2015
<i>Bifidobacterium spp.</i>	fermentativo	30	láctico, acético	Gomes et al., 2015
<i>Sporolactobacillus spp</i>	fermentativo	30	láctico	Chang et al., 2008
<i>Enterococcus sp.</i>	fermentativo	30	láctico	Cai, 1999
<i>Sporolactobacillus laevolacticus</i>	fermentativo	30	láctico	Shida et al., 2012
Bacterias reductoras de nitrato				
<i>Pseudomonas spp</i>	anaerobio facultativo	30	NH ₃	

Figura 18. Principales microorganismos consumidores de H₂ (Laura & Fuentes Casullo, 2020)

5.1.3 Factores que afectan la producción de biohidrógeno por fermentación oscura

Existen varios factores que se han de tener en cuenta para que la producción de H₂ tenga un buen rendimiento. Estos factores son pH, temperatura, presión parcial, nutrientes, iones metálicos, tiempo de retención hidráulico (Gopalakrishnan et al., 2019), sustrato, inóculo y pretratamiento. (Bedoya et al., 2008).

- Efecto de la temperatura: La producción de hidrógeno a través de la fermentación oscura según el tipo de microorganismo, mesófilos, termófilos o extremófilos, puede ocurrir a diferentes temperaturas.

La temperatura es un parámetro clave en la producción de hidrógeno, ya que afecta a la tasa de crecimiento del microorganismo y la tasa de utilización del sustrato.

Sin embargo, si la temperatura excede el valor óptimo puede conducir a la inactivación térmica de las enzimas celulares. Según estudios, la producción de hidrógeno a diferentes temperaturas se correlacionó con el cambio de las rutas metabólicas y los cambios en la comunidad microbiana. Por lo tanto, para optimizar el sistema de producción de hidrógeno, es necesario evaluar críticamente la dependencia de la temperatura de los microorganismos.

Se ha comprobado que los termófilos producen más hidrógeno en comparación con los mesófilos. Los termófilos requieren temperatura más alta, lo cual es termodinámicamente favorable para la producción de hidrógeno debido al incremento de la entropía del sistema, haciendo que el proceso sea más energético. Desde el punto de vista económico, podría no ser viable debido a los requisitos energéticos necesarios para el mantenimiento de altas temperaturas (Gopalakrishnan et al., 2019)

- Efecto del pH: El pH es un factor importante que influye en la actividad de las bacterias productoras ya que afecta el funcionamiento de diferentes enzimas celulares, afectando así la ruta metabólica de los microorganismos. Cada enzima tiene su rango óptimo de pH en el que su actividad es máxima, por tanto, el pH afecta a la actividad de la enzima hidrogenasa alterando la producción de hidrogeno.

Estudios comparativos con respecto al efecto del pH en la producción de H₂ han mostrado que el rango de pH óptimo para lograr la máxima producción de H₂ está entre 4,5 y 6,0 (Andrés et al., 2012). Aunque otros autores observaron que el pH óptimo para maximizar la tasa de producción de hidrógeno dependía del tipo de microorganismo y del sustrato (Gopalakrishnan et al., 2019).

- Efecto de la presión parcial del hidrógeno: Si se produce una acumulación del hidrógeno generado en el reactor puede tener lugar un aumento de la presión parcial de hidrógeno en el reactor.

En esta circunstancia y en virtud del principio de Le Chatelier, la reacción de avance será inhibida. Esto supone una menor producción de hidrógeno debida exclusivamente a la acumulación de hidrógeno ya producido. El aumento de la presión parcial de hidrógeno también puede provocar un cambio en la ruta metabólica llevándose a cabo la producción de metabolitos finales reducidos, como el etanol, ácido láctico, etc.

Por tanto, la eliminación del hidrógeno producido en el sistema es necesaria para mantener una mayor producción de hidrógeno. Existen estrategias para la separación o eliminación del hidrógeno del sistema tanto en la fase líquida como en la fase gaseosa (Gopalakrishnan et al., 2019).

- Nutrientes: En los procesos fermentativos para producción de H_2 la presencia de los iones fosfato, el nitrógeno, y algunos iones metálicos son muy importantes para el crecimiento celular de algunas bacterias productoras de H_2 lo que redundará en propiciar el máximo rendimiento de H_2 .

Se ha comprobado que la fuente de nitrógeno favorece el rendimiento global de producción de hidrógeno, pero también aumenta el costo de producción (Andrés & Londoño, 2013).

Las concentraciones óptimas de fosfato también son deseables para mejorar el rendimiento general del proceso. El fosfato actúa como un nutriente inorgánico importante para la producción óptima de hidrógeno. Un exceso de fosfato puede conducir a la producción de más ácidos grasos volátiles (AGV), esta situación es indeseable ya que una mayor producción de AGV desvía los reductores celulares de la producción de hidrógeno (Gopalakrishnan et al., 2019).

Es vital la suplementación de iones metálicos adecuados en el medio como Mg^{2+} , Na^+ , Zn^{2+} y Fe^{2+} , dado que estos iones metálicos actúan como cofactores de las enzimas y también participan en los procesos de transporte celular. el Fe^{2+} es el que más se ha investigado al ser un componente clave en la actividad enzimática de la hidrogenasa.

Sin embargo, los metales pesados se han considerado tóxicos para la producción de H_2 fermentativo de acuerdo con el siguiente orden de toxicidad: $Cu > Ni > Zn > Cr > Cd > Pb$ (Andrés & Londoño, 2013).

- Efecto del tiempo retención hidráulico: Con el fin de disminuir el consumo de hidrógeno por parte de bacterias metanógenas se usan cortos tiempos de retención hidráulico. En el caso de la producción continua de hidrógeno, el tiempo de retención hidráulico (TRH) es un factor crucial para la producción de hidrógeno.

El TRH es el tiempo medio que el líquido permanece en el interior del biorreactor y es un factor clave para la selección de microorganismos en función de su tasa de crecimiento. En los estudios en los que se utiliza un consorcio mixto de microorganismos, como lodos residuales, un TRH corto es capaz de impedir el crecimiento de los metanógenos de crecimiento lento del reactor (Andrés & Londoño, 2013).

- Inóculo: Para la obtención de H_2 se han empleado bacterias en cultivos puros y mixtos como inóculos. Actualmente, los cultivos mixtos de bacterias de lodos anaerobios, lodos de plantas de tratamiento, compost y el suelo se han empleado como inóculo para la producción de H_2 , debido a que existe una amplia fuente de alimentos que los contienen y son potencialmente más resistentes a cambios en las condiciones ambientales en relación con los cultivos puros.

Sin embargo, el H₂ producido puede ser consumido. Por esta razón el inóculo debe ser pretratado empleando métodos tales como: choque térmico, acidificación, alcalinidad, congelación y descongelación, aireación y adición de cloroformo (Andrés et al., 2012).

- Sustrato: Para la producción de H₂ se han empleado diferentes clases de sustratos. Los carbohidratos son los sustratos preferidos como fuente de carbono, principalmente la glucosa y la sacarosa (Bedoya et al., 2008).

Para la producción de H₂ no es ideal emplear sustratos con estructuras moleculares complejas debido a que estos son difíciles de asimilar por los microorganismos. Por ello, se realiza un pretratamiento para que de esta manera las estructuras moleculares sean fáciles de asimilar por los microorganismos (Andrés et al., 2012).

Se aplican procesos térmicos (temperaturas de ebullición por ciertos periodos de tiempo), químicos (tratamiento con ácidos y bases a pH extremos) o enzimáticos, para hidrolizar el almidón y la celulosa y dejar el medio con carbohidratos libres para la fermentación (Andrés et al., 2012).

- Tipo de Reactor: La configuración del reactor es fundamental para obtener mejores tasas de producción de hidrógeno. Los reactores por lotes son usados a escala de laboratorio mientras que a escala comercial el más usado es el reactor de tanque agitado continuo (CSTR). (Preethi et al., 2019)

La mayoría de los estudios por lotes tienen la ventaja de ser fáciles de operar y usan distintos residuos para producir hidrógeno. Sin embargo, estos reactores proporcionan tasas de producción de H₂ más bajas en comparación con los sistemas continuos (Pascualone, 2014).

Los reactores continuos de tanque agitado (CSTR) son el sistema continuo más común utilizado para la producción de hidrógeno mediante fermentación oscura a partir de aguas residuales a mayor escala. Hay que tener en cuenta que operar por lotes dificulta las tareas de operación en plantas depuradoras. Otros reactores usados para producir H₂ fermentativo a partir de aguas residuales son: reactores anaerobios de manto de lodos de flujo ascendente (UASB) (Ferreira Rosa & Luiz Silva, 2016).

Tipo de reactor Ventajas		Inconvenientes
CSTR	Construcción simple, fácil de operar y controlar.	Baja retención de biomasa
UASB	Buena retención de biomasa en todas las áreas del reactor (lecho y manto de lodos)	Desarrollo lento de gránulos.
AFBR	Buena retención de biomasa. Buena transferencia de masa debido a la mezcla eficiente	Un esfuerzo cortante excesivo puede desprender la biomasa Energía requerida para el lecho de fluidización
APBR	Buena retención de biomasa.	Atasco Menor transferencia de masa que FBR

Figura 19. Reactores usados para la producción de bio-H₂ (Ferreira Rosa & Luiz Silva, 2016)

5.2 Obtención de bio-H₂ a través de fermentación oscura de aguas residuales

La producción de hidrógeno a partir de agua residual mediante la fermentación oscura ha ganado importancia en los últimos años debido a su naturaleza sostenible con el medio ambiente, su carácter renovable, que no requiere energía externa y su alta tasa de producción en comparación con otros métodos biológicos (Fernández Izquierdo et al., 2021).

La rápida industrialización y la explotación de la población están generando enormes cantidades de aguas residuales. La necesidad reglamentaria de tratar a las aguas residuales previamente a su eliminación hace que aumente el coste en las operaciones de la planta de tratamiento de aguas.

Las aguas residuales valoradas negativamente pueden usarse como sustrato en la producción de bio-H₂, ya que estas se valorizan y al mismo tiempo se consigue el control de la contaminación (Venkata Mohan et al., 2019).

Las características de las aguas residuales dependen de su origen. Las principales fuentes de aguas residuales incluyen aguas residuales domésticas, industriales y pluviales. La interpretación de la naturaleza de las aguas residuales es un factor importante para la gestión y el diseño de los sistemas de tratamiento (Aydin et al., 2021).

Las aguas residuales industriales provienen de muchas industrias diferentes. El hierro y el acero, el papel, la minería, los productos petroquímicos, las destilerías, el procesamiento de alimentos, las curtiembres, las lecherías, etc., son los principales contribuyentes a la generación de aguas residuales a nivel mundial (Aydin et al., 2021).

Para evaluar la calidad del agua se consideran tres parámetros: demanda bioquímica de oxígeno (DBO), demanda química de oxígeno (DQO) y sólidos suspendidos totales (SST). La DBO determina la cantidad de materia orgánica biodegradable, la DQO mide la cantidad total de materia orgánica y los SST hacen referencia al material sólido en suspensión en el efluente (Laura & Fuentes Casullo, 2020).

En la figura 20 se muestra un esquema de la producción de H₂ a través de la fermentación oscura de las aguas residuales publicado en la revista *Bioresource Technology* en el año 2020.

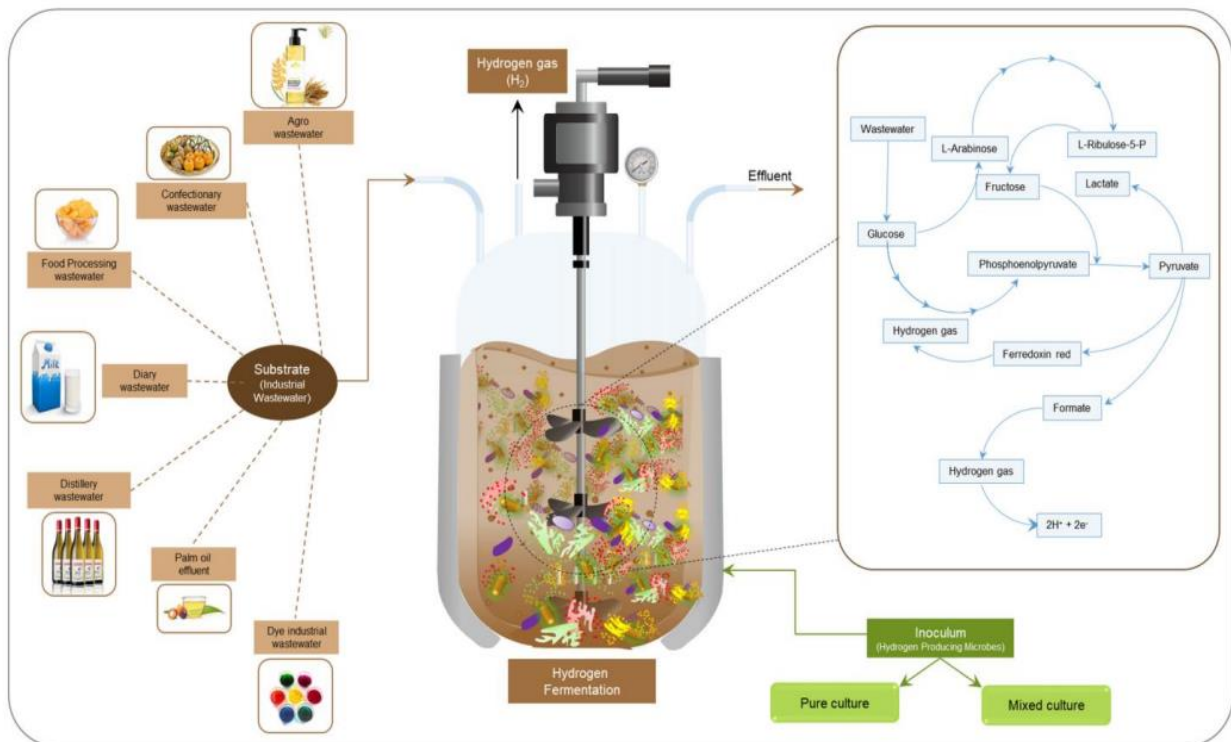


Figura 20. Producción de H₂ a través de la fermentación oscura de aguas residuales (Rajesh Banu et al., 2020)

En la tabla 4 se muestran los artículos revisados que recogen estudios y experiencias de producción de hidrógeno por fermentación oscura a partir de aguas residuales de distintos orígenes.

Tabla 4.Revisión de los estudios de fermentación oscura de aguas residuales

Aguas Residuales (AR)	pH	Temperatura (°C)	Concentración del sustrato (g DQO/L)	Modo de operación	TRH (h)	TPH (L/L d)	Referencias
AR de bebida	6,5	37	5	Batch	-	1,75	(Kumar et al., 2017)
AR de destilería	5,5	37	34,8	Batch	-	1,5	(Wicher et al., 2013)
AR de industria del plástico	5,5	36	3	Batch	-	2,88	(Moreno-Andrade et al., 2015)
AR de almazara	7	37	50	Batch	-	0,28	(Gonçalves et al., 2014)
AR de la industria textil	7	37	20	Batch	-	4,32	(Li et al., 2012)
AR azucaradas	4,5	35	6	Continuo	-	3,45	(B. Wang et al., 2013)
AR de melaza	4,4	35	8	Continuo	-	7,47	(B. Wang et al., 2013)
AR de la almazara	7	35	39	Continuo	-	7	(Kumar et al., 2017)
AR de yuca	5,5	55	80	Continuo	-	0,64	(Chavadej et al., 2019)

Aguas Residuales (AR)	pH	Temperatura (°C)	Concentración del sustrato (g DQO/L)	Modo de operación	TRH (h)	TPH (L/L d)	Referencias
AR de bebidas	5,95	36	6,05	Batch	-	8,52	(Gadhe et al., 2013)
AR de melaza	7	35	50	Batch	-	1,92	(Hsiao et al., 2009)
AR de melaza	6	35	40	Batch	-	2,39	
AR de lactosuero	5,5	55	47	Continuo	84	1,5	(Azbar et al., 2009)
AR de café	5,5	35	20	Continuo	6	0,34	(Jung et al., 2010)
AR de pulpa de aceituna	4,9	35	19,6	Continuo	7,5	0,48	(Lin et al., 2012)
AR azucaradas	6,8	60	31,85	Continuo	0,5	4,85	(Lin et al., 2012a)
AR de ácido tereftálico purificado	6	35	4,0	Continuo	6	0,79	(Lin et al., 2012)
AR ácido cítrico	7	35	19,2	Continuo	12	0,72	(Yang et al., 2006)
AR de fabricación de café	5,5	35	20	Continuo	4	4,64	(Lin et al., 2012)
AR de vino de arroz	5,5	55	34	Continuo	2	3,81	(Lin et al., 2012)
AR de procesamiento de manzanas	6,1	23	9	Batch	-	2,16	(van Ginkel et al., 2005)
AR de ganado	5,5	45	1,32	Batch	-	0,34	(Tang et al., 2008)

A partir de los resultados obtenidos en cada estudio, se analizan cómo afectan los parámetros pH, concentración de sustrato, temperatura y tiempo de retención hidráulico a la producción de H₂.

Para ello se utilizan las gráficas que enfrentan las tasas de producción de hidrógeno a cada uno de los parámetros estudiados. Todo ello se muestra en las figuras 21,22, 23 y 24.

Las cantidades de H₂ obtenidas por fermentación oscura son cuantificadas en términos de tasa de producción de hidrógeno (TPH), cantidad de H₂ (L) producido por unidad de tiempo(d) y por unidad de volumen (L).

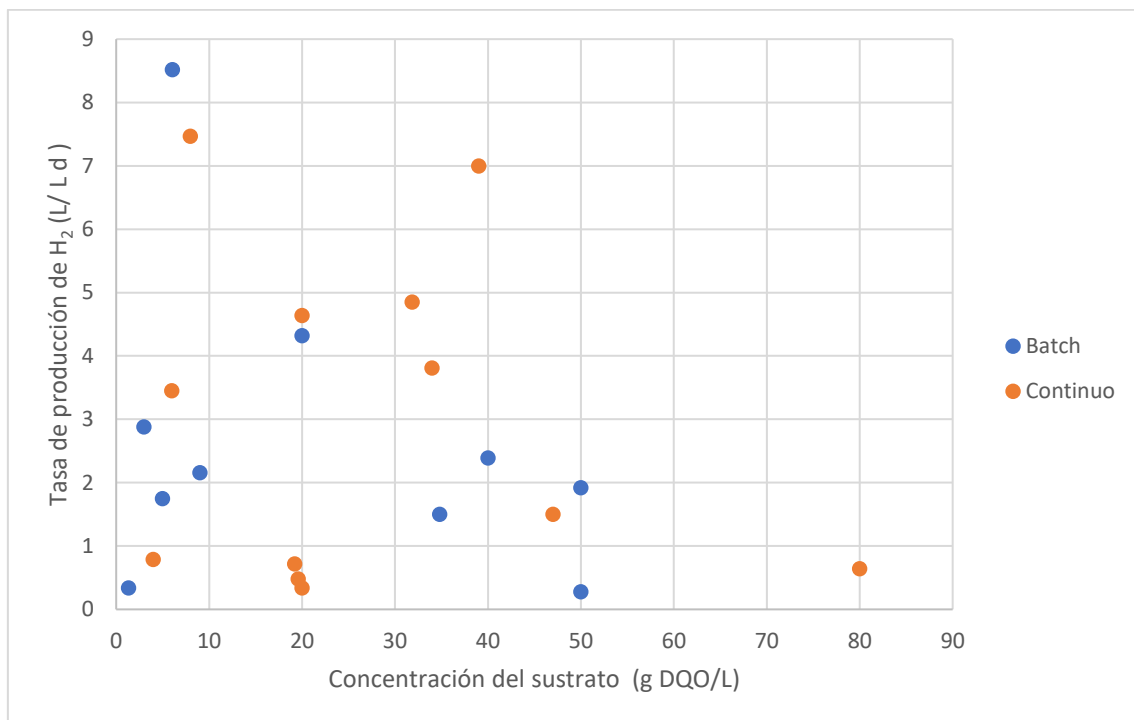


Figura 21. Representación de la concentración del sustrato frente a TPH. Fuente: Elaboración Propia.

Un aumento de la concentración del sustrato conlleva un aumento de las bacterias productoras de H₂ durante la fermentación oscura, siempre y cuando el aumento de la concentración se produzca en un rango apropiado, ya que si

excede el umbral podría inhibirse la actividad de las bacterias productoras de H₂ (J. Wang & Wan, 2009).

Aún no se tiene con exactitud el valor de la concentración óptima para el sustrato usado en la producción de H₂, ya que se han reportado distintos valores y la diferencia entre ellos puede ser debida al rango de concentración estudiado del sustrato. (J. Wang & Wan, 2009).

De acuerdo con los procesos de obtención de H₂ de la gráfica de la Figura 21, se produce H₂ en aguas residuales a concentraciones inferiores a 40 g DQO/ L tanto en reactores tipo Batch, como en alimentación en continuo.

Para alimentación tipo Batch, salvo uno de los estudios analizados, la producción se mantiene entre 0,3 y 4,2 L/d de H₂ siempre dentro del citado umbral de concentraciones de sustrato.

Para funcionamiento en continuo se observa una mayor dispersión en los resultados habiéndose registrado un rango de valores entre 0,5 a 7 L/d de H₂ para concentraciones de sustrato por debajo también del citado umbral.

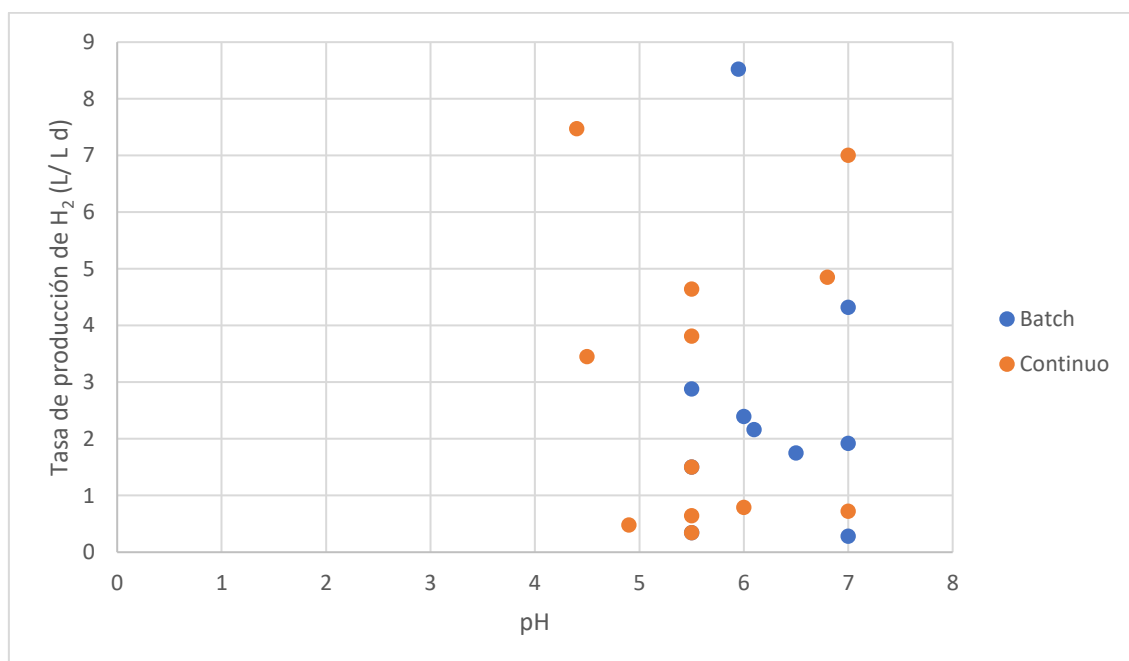


Figura 22. Representación del pH frente a TPH. Fuente: Elaboración Propia.

Con respecto a la influencia del pH, los estudios revisados informan, como puede verse en la gráfica de la Figura 22 que se obtuvo H₂ a partir de aguas residuales con pH comprendidos entre 4,4 y 7 para reactores en continuo mientras que reactores con alimentación Batch el rango de pH con resultados de producción aceptables se situó entre 5,5 y 7. Así mismo puede observarse que la máxima tasa de producción de H₂ se obtuvo operando en discontinuo y con un pH de 5,95. Mientras que trabajando en continuo se obtuvo la mayor tasa de producción de H₂ con un pH ácido de 4,4.

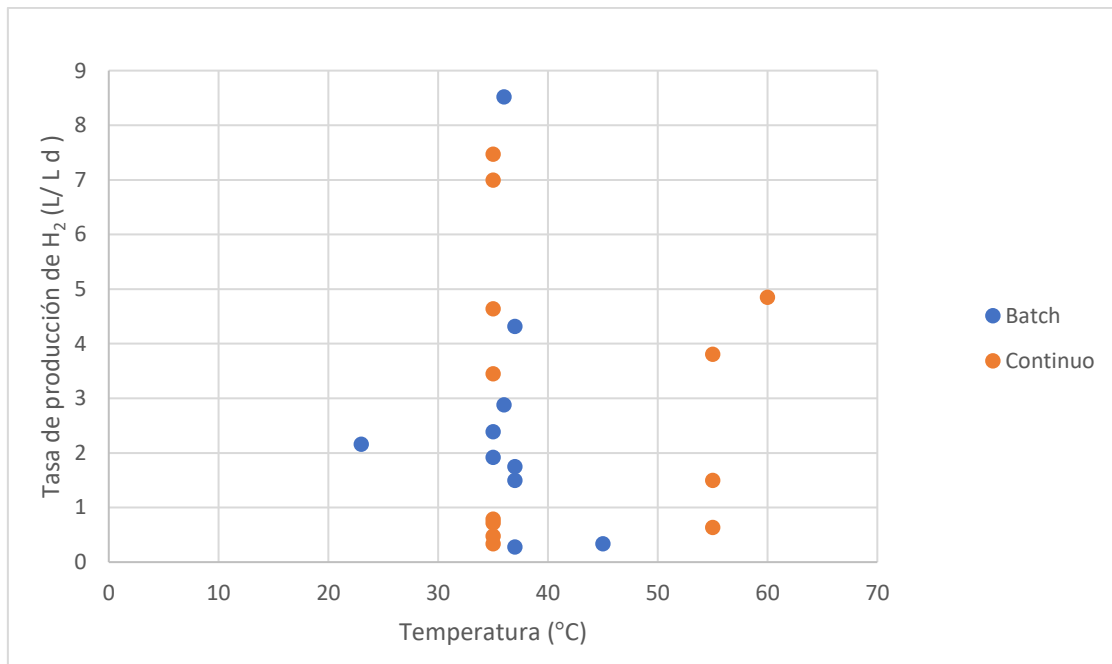


Figura 23. Representación de la temperatura frente a TPH. Fuente: Elaboración Propia.

En cuanto a la influencia de la temperatura en la tasa de producción de H₂, se observa en la gráfica de la Figura 23, que la mayoría de los estudios se han realizado en condiciones mesófilas (temperaturas comprendidas entre 35 °C y 37 °C), habiéndose localizado cinco en condiciones termófilas y ninguno de los estudios revisados en condiciones extremófilas. El rango de temperaturas usadas ha sido entre 23 y 60 °C.

Dentro de este intervalo de temperaturas tanto en sistemas continuos como discontinuos se alcanzó una tasa máxima de producción de H_2 en condiciones mesófilas con temperaturas comprendidas entre 35 y 37 °C.

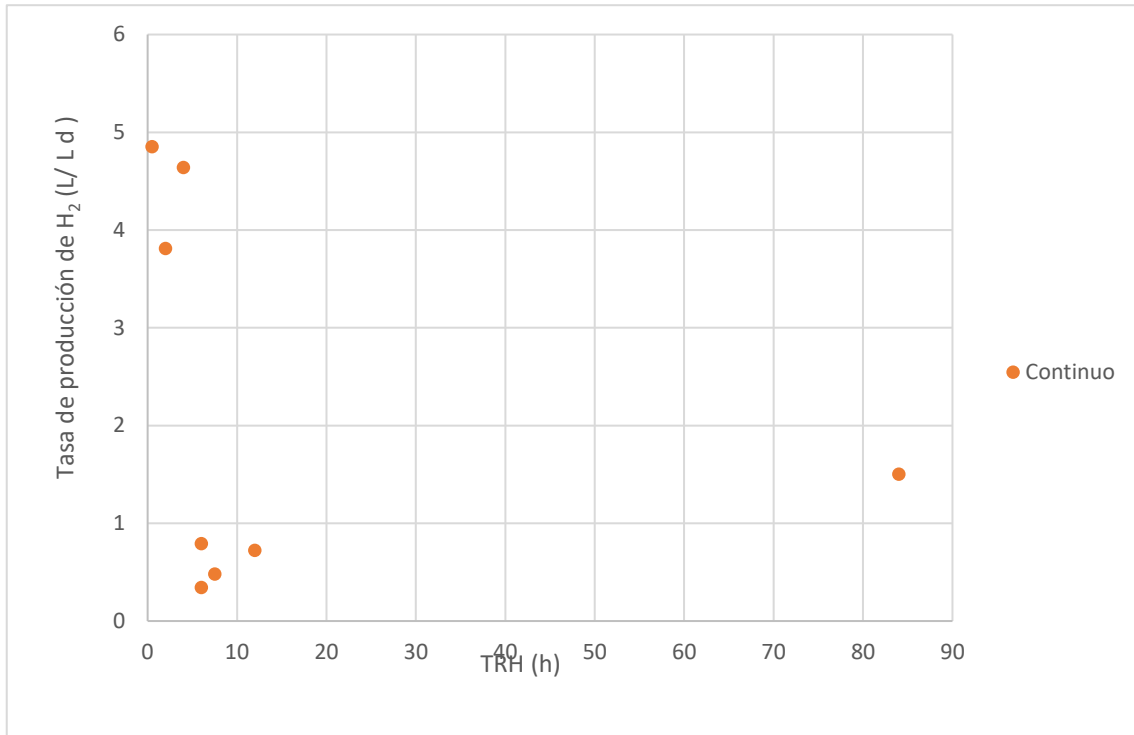


Figura 24. Representación del tiempo de retención hidráulico frente a TPH. Fuente: Elaboración Propia.

Referente a la influencia del TRH respecto a la tasa de producción de hidrógeno se puede observar en la figura 24, que los estudios revisados muestran que al aumentar el TRH se disminuye la tasa de producción de H_2 . Obteniéndose una mayor tasa de producción de H_2 con el THR más corto (0,5 h). Salvo en uno de los estudios que puede observarse como los TRH oscilan entre las 6 y las 17 h estando las producciones registradas entre 0,2 a 4,9 L H_2 /d.

Todos los estudios encontrados en relación con el TRH han sido trabajando con alimentación en continuo, no habiéndose localizado experiencias con alimentación tipo Batch, que si están disponibles para el análisis de otros parámetros.

5.3 Sistemas de producción de energía en dos etapas.

En los sistemas de biorreactores de H₂ no se logra la conversión de todo el sustrato a biogás. Es por ello por lo que se propone un sistema de fermentación en dos etapas para maximizar la eliminación de materia orgánica y la recuperación de energía de las aguas residuales (Pascualone, 2014).

Se trata de un proceso secuencial de fermentación oscura y fotofermentación. A continuación, se enumeran las ventajas que se obtienen con este sistema en dos etapas: (Lin et al., 2012a)

1. Se podría conseguir el rendimiento máximo teórico de 12 moles de H₂ por mol de glucosa.
2. A partir de aguas residuales se podría producir simultáneamente bio-hidrógeno y bio-butanol. El bio-butanol podría usarse como combustible ya que su contenido energético (27 MJ/L) es similar al de la gasolina (32 MJ/L).
3. Se produce metano, otro bio-combustible producido en la fermentación anaeróbica. En una primera etapa las bacterias acidogénicas convierten los sustratos a bio-hidrógeno, dióxido de carbono y ácidos grasos.
En una segunda etapa los ácidos grasos volátiles (AGV) se convierten en CH₄ y CO₂.

El CO₂ resultante podría ser capturado por un cultivo de algas autótrofas para su crecimiento, considerándose un proceso de obtención de energía verde.

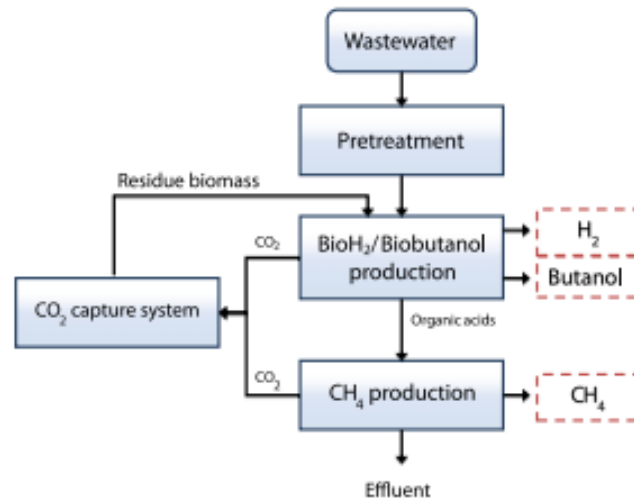


Figura 25. Proceso en dos etapas de fermentación oscura y fotofermentación (Lin et al., 2012)

6.CONCLUSIONES

Los resultados de la presente revisión bibliográfica muestran que existen suficientes estudios en la literatura científica que avalan la posibilidad de obtención de hidrógeno por el proceso de fermentación oscura de aguas residuales.

Este método de producción de bio-H₂ es prometedor ya que no emite gases de efecto invernadero y contribuye a la reducción de los costes de tratamiento de las aguas residuales mediante la generación de productos bioenergéticos limpios.

El proceso consiste en la fermentación en ausencia de luz de sustratos ricos en carbohidratos (donde destaca la glucosa) por hidrólisis de polisacáridos, proteínas y lípidos llevada a cabo por bacterias anaerobias estrictas.

En ambientes anóxicos, los protones pueden actuar como un aceptor de electrones, gracias a la presencia de la enzima hidrogenasa ampliamente presente en microorganismos anaeróbicos.

Si el producto final es acetato, se generan 4 moles de H₂/mol glucosa consumida.

Si el butirato es el producto final se produce 2 moles de H₂/mol glucosa consumida.

Alterar la cadena trófica evitando procesos en los que existe consumo de H₂ (última fase de metanogénesis y la fase de homoacetogénesis) beneficia las tasas globales de producción. Los principales microorganismos consumidores de H₂ distintos de metanógenos y homoacetógenos son bacterias de ácido láctico, propiónicas, ácido butírico y bacterias reductoras de sulfato.

La temperatura es un parámetro clave, si excede el valor óptimo puede conducir a la inactivación térmica de enzimas celulares. La producción de H₂ a diferentes temperaturas se relaciona con el cambio de las rutas metabólicas y los cambios en la comunidad microbiana. El sistema se ve termodinámicamente favorecido

con microorganismos termófilos debido al incremento de la entropía del sistema, lo que hace al proceso más energético.

El pH afecta a la actividad de la hidrogenasa alterando la producción de H₂. Se ha obtenido una producción aceptable de H₂ a pH entre 4,4 y 7 para reactores en continuo y a pH entre 5,5-7, para reactores tipo Batch, la máxima tasa de producción se obtuvo a pH de 5,95 y para CSTR a pH de 4,4.

Un aumento de la presión parcial de H₂ por acumulación de H₂ en el reactor disminuye su producción pudiendo provocar cambios en la ruta metabólica. Por tanto, es necesaria la eliminación de H₂ producido en el sistema.

La presencia de iones fosfato, nitrógeno y algunos iones metálicos es esencial para el crecimiento celular de algunas bacterias productoras de H₂.

Un TRH corto es capaz de impedir el crecimiento de los metanógenos. Se han obtenido resultados satisfactorios trabajando en continuo con TRH 6-17h, estando las producciones registradas entre 0,2 a 4,9 L H₂/d.

Los carbohidratos son los sustratos preferidos como fuente de carbono para la producción de H₂, principalmente la glucosa y sacarosa. Sustratos con estructuras moleculares complejas exigen tratamientos térmicos, químicos o enzimáticos.

Un aumento de la concentración del sustrato conlleva un aumento de bacterias productoras de H₂ siempre y cuando no exceda el umbral de 40 g DQO/L que puede inhibir la actividad de las bacterias productoras de H₂.

Dentro de los límites citados, para la alimentación tipo Batch, la producción se mantiene entre 0,3-4,2 L/d, y para CSTR entre 0,5-7 L/d de H₂.

La tecnología de producción de H₂ aún no está totalmente desarrollada.

Actualmente se cuenta con las siguientes limitaciones:

1. La escasa conversión del sustrato (entorno a un 30%)
2. El rendimiento del proceso está restringido a un máximo de 4 mol H₂/ mol de glucosa.

En esta situación, la integración de los procesos de fermentación y fotofermentación parece ser la mejor vía posible para superar estas limitaciones, consiguiéndose un mayor rendimiento de producción de H₂ y otros combustibles como el bio-butanol y metano.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Andrés, S., & Londoño, B. (2013). *Producción de biohidrógeno a través de la fermentación oscura de residuos-Revisión crítica*.
- Andrés, S., Londoño, B., & Chaparro, T. R. (2012). *Producción de biohidrógeno a partir de residuos mediante fermentación oscura: una revisión crítica (1993-2011) Biohydrogen production from wastes via dark fermentation: A critical review (1993-2011)*. *Revista Chilena de Ingeniería*, 20(3), 398–411.
- Aydin, M. I., Karaca, A. E., Qureshy, A. M. M. I., & Dincer, I. (2021). *A comparative review on clean hydrogen production from wastewaters*. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 279). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111793>
- Bedoya, A., Camilo Castrillón, J., Ramírez, J. E., Vásquez, J. E., & Asociado, P. (2008). *PRODUCCIÓN BIOLÓGICA DE HIDRÓGENO: UNA APROXIMACIÓN AL ESTADO DEL ARTE BIOLOGICAL PRODUCTION OF HYDROGEN: A LITERATURE SURVEY MARIO ARIAS ZABALA*. *Año*, 75, 137–157.
- bp Statistical Review of World Energy. (2021). *Full report – Statistical Review of World Energy 2022*.
- Brijaldo, M. H., Castillo, C., & Pérez, G. (2021). *Principales Rutas en la Producción de Hidrógeno*. *INGENIERÍA Y COMPETITIVIDAD*, 23(2), e30211155. <https://doi.org/10.25100/iyc.v23i2.11155>
- Cercado-Quezada, B. (2016). *Revista de Tecnología e innovación*. *Revista de Tecnología e Innovación*.
- Chavadej, S., Wangmor, T., Maitriwong, K., Chaichirawiwat, P., Rangsunvigit, P., & Intanoo, P. (2019). *Separate production of hydrogen and methane from cassava wastewater with added cassava residue under a thermophilic temperature in relation to digestibility*. *Journal of Biotechnology*, 291, 61–71. <https://doi.org/10.1016/J.JBIOTEC.2018.11.015>
- da Silva Veras, T., Mozer, T. S., da Costa Rubim Messeder dos Santos, D., & da Silva César, A. (2017). *Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(4), 2018–2033. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2016.08.219>
- Doménech Martínez, P. (2020). *GOBIERNO DE ESPAÑA MINISTERIO DE CIENCIA E INNOVACIÓN*.
- Elías Castells, X. (2011). *Biomasa y Bionergía*.
- Fernández Izquierdo, G., López Martínez, M. E., & Aranzadi | bDepartamento de Redacción. (n.d.). *Economía Circular: fundamentos y aplicaciones*. Retrieved June 12, 2022, from https://books.google.com/books/about/Econom%C3%ADa_Circular_fundamentos_y_aplicaciones.html?hl=es&id=mzc0EAAAQBAJ

- Fernández Rodríguez, C., Martínez Torres, E. J., Morán Palao, A., & Gómez Barrios, X. (2016). *Procesos biológicos para el tratamiento de lactosuero con producción de biogás e hidrógeno. Revisión bibliográfica. Revista ION, 29(1), 47–62.*
<https://doi.org/10.18273/revion.v29n1-2016004>
- Ferreira Rosa, P. R., & Luiz Silva, E. (2016). *Capítulo 13 Información adicional está disponible al final del capítulo.* <https://doi.org/10.5772/110416>
- García Jarana, B. M. (2009). “ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN Y GASIFICACIÓN EN AGUA SUPERCRÍTICA APLICADO AL TRATAMIENTO DE VERTIDOS INDUSTRIALES.”
- García Jarana, M., & Sánchez-Oneto, J. (2008). *GENERACIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE BIOMASA MEDIANTE GASIFICACIÓN EN AGUA SUPERCRÍTICA (GASC).*
- Gonçalves, M. R., Costa, J. C., Pereira, M. A., Abreu, A. A., & Alves, M. M. (2014). *On the independence of hydrogen production from methanogenic suppressor in olive mill wastewater. International Journal of Hydrogen Energy, 39(12), 6402–6406.*
<https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2014.02.056>
- Gopalakrishnan, B., Khanna, N., & Das, D. (2019a). Dark-Fermentative Biohydrogen Production. *Biohydrogen, 79–122.* <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64203-5.00004-6>
- Gopalakrishnan, B., Khanna, N., & Das, D. (2019b). Dark-Fermentative Biohydrogen Production. *Biohydrogen, 79–122.* <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64203-5.00004-6>
- Gutiérrez Jodra, L. (2005). *EL HIDRÓGENO, COMBUSTIBLE DEL FUTURO.* In *Cienc.Exact.Fís.Nat. (Esp)* (Vol. 99, Issue 1).
- Huertas, B. R., Ricardo, J., & David, L. M. (2020). *Desarrollo de un modelo de funcionamiento de electrolizadores alcalinos autopresurizados, para la optimización de su sistema de control* MEMORIA Autores: Eric Fabrega.
- Hydrogen Council. (2017). *A sustainable pathway for the global energy transition.*
www.hydrogencouncil.com.
- IDAE. (2007). “*Biomasa: Gasificación.*”
- IEA. (2021a). *Electricity Market Report.* www.iea.org/t&c/
- IEA. (2021b). *Hidrógeno, IEA, París.* <https://www.iea.org/reports/hydrogen>
- IRENA. (2019). *HYDROGEN: A RENEWABLE ENERGY PERSPECTIVE.* www.irena.org
- Khetkorn, W., Rastogi, R. P., Incharoensakdi, A., Lindblad, P., Madamwar, D., Pandey, A., & Larroche, C. (2017). *Microalgal hydrogen production – A review. Bioresource Technology, 243, 1194–1206.* <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.07.085>
- Kumar, G., Sivagurunathan, P., Pugazhendhi, A., Thi, N. B. D., Zhen, G., Chandrasekhar, K., & Kadier, A. (2017). *A comprehensive overview on light independent fermentative hydrogen production from wastewater feedstock and possible integrative options. Energy Conversion and Management, 141, 390–402.*
<https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2016.09.087>

- Lamb, J. J., Hillestad, M., Rytter, E., Bock, R., Nordgård, A. S. R., Lien, K. M., Burheim, O. S., & Pollet, B. G. (2020). *Traditional Routes for Hydrogen Production and Carbon Conversion*. In *Hydrogen, Biomass and Bioenergy* (pp. 21–53). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102629-8.00003-7>
- Lambert, M. (2020). *OXFORD ENERGY COMMENT EU Hydrogen Strategy A case for urgent action towards implementation*. <https://www.oxfordenergy.org/publications/hydrogen-and-decarbonisation-of-gas-false-dawn-or-silver-bullet/>
- Laura, L., & Fuentes Casullo, C. (2020a). *Producción de hidrógeno por fermentación oscura y producción de electricidad a partir de suero de queso y otros subproductos industriales*.
- Laura, L., & Fuentes Casullo, C. (2020b). *Producción de hidrógeno por fermentación oscura y producción de electricidad a partir de suero de queso y otros subproductos industriales*.
- Li, Y. C., Chu, C. Y., Wu, S. Y., Tsai, C. Y., Wang, C. C., Hung, C. H., & Lin, C. Y. (2012). *Feasible pretreatment of textile wastewater for dark fermentative hydrogen production*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(20), 15511–15517. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2012.03.131>
- Lin, C. Y., Lay, C. H., Sen, B., Chu, C. Y., Kumar, G., Chen, C. C., & Chang, J. S. (2012a). *Fermentative hydrogen production from wastewaters: A review and prognosis*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(20), 15632–15642. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.02.072>
- Łukajtis, R., Hołowacz, I., Kucharska, K., Glinka, M., Rybarczyk, P., Przyjazny, A., & Kamiński, M. (2018). *Hydrogen production from biomass using dark fermentation*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 91, 665–694. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2018.04.043>
- Martínez, V. L., & García, R. E. (2010). *Fermentación oscura, fotofermentación y biofotólisis*.
- MITERD. (2020). *Hoja de Ruta del Hidrógeno: Una apuesta por el Hidrógeno Renovable*.
- Moreno-Andrade, I., Moreno, G., Kumar, G., & Buitrón, G. (2015). *Biohydrogen production from industrial wastewaters*. *Water Science and Technology : A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 71(1), 105–110. <https://doi.org/10.2166/WST.2014.471>
- Nazir, H., Louis, C., Jose, S., Prakash, J., Muthuswamy, N., Buan, M. E. M., Flox, C., Chavan, S., Shi, X., Kauranen, P., Kallio, T., Maia, G., Tammeveski, K., Lymperopoulos, N., Carcadea, E., Veziroglu, E., Iranzo, A., & Kannan, A. M. (2020). *Is the H2 economy realizable in the foreseeable future? Part I: H2 production methods*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(27), 13777–13788. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2020.03.092>
- Pascualone, M. J. (2014). *Producción de biohidrógeno por fermentación: efecto de la concentración de inóculo*. In *FÍSICAS Y NATURALES* (Vol. 6, Issue 2).
- Peñaranda Carillo, P. P. (2021). *Análisis De La Eficiencia De Catalizadores Heterogéneos Usados En La Valoración De Biomasa Mediante El Proceso De Pirólisis Para La Obtención De Hidrógeno*.

- Preethi, Usman, T. M. M., Rajesh Banu, J., Gunasekaran, M., & Kumar, G. (2019). *Biohydrogen production from industrial wastewater: An overview*. *Bioresource Technology Reports*, 7, 100287. <https://doi.org/10.1016/J.BITEB.2019.100287>
- Rajesh Banu, J., Kavitha, S., Yukesh Kannah, R., Bhosale, R. R., & Kumar, G. (2020). *Industrial wastewater to biohydrogen: Possibilities towards successful biorefinery route*. In *Bioresource Technology* (Vol. 298). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122378>
- Ramón, J., Teresa, M., Gotzon, A., Guilera, G. J., Tarancón, A., & Torrell, M. (2020). *Hidrógeno Vector energético de una economía descarbonizada*.
- Rodríguez Bachiller, A. (2019). *Tecnología del hidrógeno y pilas de combustible*. https://play.google.com/store/books/details?id=iBDmDwAAQBAJ&rdid=book-iBDmDwAAQBAJ&rdot=1&source=gbs_vpt_read&pcampaignid=books_booksearch_viewport
- Saady, N. M. C. (2013). *Homoacetogenesis during hydrogen production by mixed cultures dark fermentation: Unresolved challenge*. In *International Journal of Hydrogen Energy* (Vol. 38, Issue 30, pp. 13172–13191). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.122>
- Sarangi, P. K., & Sonil, N. (2020). *Biohydrogen Production through Dark Fermentation _ Enhanced Reader*. *Chemical Engineering & Technology*, 4, 601–612.
- Si, B., Li, J., Li, B., Zhu, Z., Shen, R., Zhang, Y., & Liu, Z. (2015). *The role of hydraulic retention time on controlling methanogenesis and homoacetogenesis in biohydrogen production using upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor and packed bed reactor (PBR)*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(35), 11414–11421. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2015.04.035>
- Sotelo Navarro, P. (2017). *División de Ciencias Básicas e Ingeniería*.
- Vega de Kuyper, J. C. (2018). *Principios y aplicaciones de la energía fotovoltaica y de las baterías*.
- Venkata Mohan, S., Chiranjeevi, P., Chandrasekhar, K., Babu, P. S., & Sarkar, O. (2019). *Acidogenic Biohydrogen Production from Wastewater*. In *Biohydrogen* (pp. 279–320). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-64203-5.00011-3>
- Villa Gómez, K. (2013). *ESTUDIO DE LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA*.
- Wang, B., Li, Y., & Ren, N. (2013). *Biohydrogen from molasses with ethanol-type fermentation: Effect of hydraulic retention time*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(11), 4361–4367. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2013.01.120>
- Wang, J., & Wan, W. (2009). *Factors influencing fermentative hydrogen production: A review*. In *International Journal of Hydrogen Energy* (Vol. 34, Issue 2, pp. 799–811). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.015>

Wicher, E., Seifert, K., Zagrodnik, R., Pietrzyk, B., & Laniecki, M. (2013). *Hydrogen gas production from distillery wastewater by dark fermentation. International Journal of Hydrogen Energy*, 38(19), 7767–7773. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2013.04.008>

Wiley, J. (2005). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fifth Edition*.