Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica

Página principal: www.riiit.com.mx

Alternativas en la producción de hidrógeno

Alternatives for hydrogen production

García-Balderas, O.B., Domínguez-Sánchez, G.*, Sosa-Villalobos, C.A.

Tecnológico Nacional de México Campus Veracruz; C.P. 91897 Veracruz, México.
garciab1398@gmail.com; genoveva.ds@veracruz.tecnm.mx*; cinthya.sv@veracruz.tecnm.mx

Área de aplicación industrial: Producción de energía.

Recibido: 13 junio 2023
Aceptado: 10 enero 2024

Abstract

One of the most important challenges facing today's society is transition from the global energy system to a decarbonized energy system that generates clean energy with minimal environmental impact. Hydrogen has become a topic of interest in the energy industry as a potentially carbon-free fuel. Electrolysis, thermolysis, dark fermentation, biophotolysis, photocatalysis and sonolysis are the processes most commonly used today to for hydrogen production because they are potentially sustainable; that is, they do not emit greenhouse gases and the energy they require is provided by renewable energy sources such as solar or wind power. This document explains the principle of each mentioned process, the approach that researchers are following to improve the performance of each one and an example of the results obtained.

Keywords: Hydrogen, Production, Advances, Innovation, Methods.

Resumen

Uno de los retos más importantes que enfrenta la sociedad actual es la transición del sistema energético global a un sistema energético descarbonizado que genere energía limpia y con un impacto ambiental mínimo. El hidrógeno se ha vuelto un tema de interés en la industria energética al figurar como un combustible potencialmente libre de emisiones de carbono. La electrólisis, termólisis, fermentación oscura, biofotólisis, fotocatálisis y sonólisis; son los procesos más empleados en la actualidad para la producción de hidrógeno porque son potencialmente sostenibles, es decir, no emiten gases de efecto invernadero y la energía que requieren procede de fuentes de energías renovables como la solar o eólica. En este documento se explica el principio de cada proceso mencionado, el enfoque que siguen los investigadores para mejorar el rendimiento de cada uno de ellos y un ejemplo de los resultados obtenidos.

Palabras clave: Hidrógeno, Producción, Avances, Innovación, Métodos.

1. Introducción

La demanda energética a nivel mundial ha ido incrementando con la sobrepoblación (más de 8000 millones de personas) [1]. El 80% de la energía actual sigue generándose mediante el uso de combustibles fósiles [2] y esto ha tenido como efecto un incremento en los gases de efecto invernadero que contribuyen al aumento de la temperatura promedio del planeta [3].

Por ello se está llevando a cabo la transición de todo el sistema energético global a un sistema descarbonizado que logre generar energía limpia y con un mínimo impacto ambiental [4,5].

Debido a esta situación, el hidrógeno ha ganado interés en la industria energética ya que se presenta como un combustible potencialmente libre de emisiones de carbono [5]. El hidrógeno fue descubierto por Henry Cavendish en 1781 y es considerado el elemento más abundante del universo. Se calcula que el 90% de todos los átomos del universo son de hidrógeno [6].

Al ser un elemento capaz de reaccionar con toda la tabla periódica, es habitual encontrar que el hidrógeno forma parte de muchos compuestos, dificultando hallar hidrógeno puro en la naturaleza (H_2). Por ello es necesario aplicar una serie de procesos que extraigan el hidrógeno de los compuestos que forma parte [7]. El objetivo de este trabajo es dar a conocer las tecnologías de producción del hidrógeno existentes, junto con los avances científicos y tecnológicos que se han logrado.

2. Electrólisis

Es el método más común en la producción de hidrógeno, se basa en el uso de una corriente eléctrica para disociar el agua en sus dos componentes: hidrógeno y oxígeno. Consiste en sumergir un electrodo positivo (ánodo) y uno negativo (cátodo) en una solución electrolítica (agua + electrolito), y aplicar una diferencia de potencial entre ellos que dará como resultado final la concentración de los átomos de oxígeno en el ánodo y de hidrógeno en el cátodo [8] como se demuestra en la Ec. (1) y la figura 1.

$$\text{Ánodo}: H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$$
$$\text{Cátodo}: 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$
$$\text{Reacción completa}: H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2 \quad \textbf{(Ec. 1)}$$

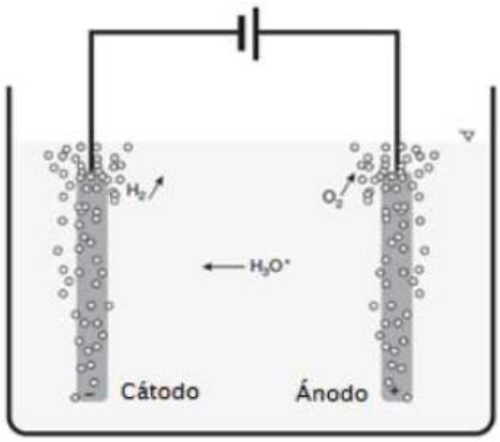


Figura 1. Principio fundamental de la electrólisis.

Las investigaciones realizadas para su optimización se concentran en sus componentes, por ejemplo, electrodos compuestos por metales no nobles (níquel, hierro, cobalto y cromo, entre otros), como la aleación Ra-Ni siendo la que presenta los mejores resultados con un sobrepotencial de reacción de evolución de hidrógeno (hydrogen evolution reaction; HER) de 110 – 115 mV a 100 mA/cm^2 [9, 10] o la sinterización de un electrodo híbrido de nanopartículas NiMo con grafeno vertical cuyo sobrepotencial HER bajo es de 70.95 mV a 10 mA/cm^2 [11].

Otros autores investigan la producción de hidrógeno usando agua de mar como solución electrolítica, logrando producir hidrógeno a una tasa de 29.16 ml/min al emplear electrodos de grafito de 12 cm cada uno [12], y 0.5 ml/min utilizando electrodos que contenían nanopartículas de hexacianoferrato de cobalto [13]. También se ha estudiado el uso de nanofluidos de celulosa como electrolito alcanzando una producción de hidrógeno de ≈0.16 ml/min y una eficiencia del 99.4% [14].

La optimización de electrolizadores de membrana de intercambio aniónico (anion-exchange membrane, AEM) y membrana de intercambio protónico (proton exchange membrane, PEM), es una alternativa que también se está investigando. Estos electrolizadores se diferencian de un electrolizador común al emplear una membrana delgada y sólida como electrolito en lugar de una solución acuosa. En el primer caso, se utilizan óxidos/hidróxidos basados en metales no nobles obteniendo un sobrepotencial de 89 – 320 mV a 10 mA/cm^2, según la combinación de estos [15]; en el segundo caso se agrega naftaleno a una celda PEM y se logra aumentar en 3.6 veces la retención del gas de hidrógeno [16].

3. Termólisis

Se puede entender como termólisis al acto de elevar la temperatura de un compuesto para que este reaccione separándose en al menos dos elementos conformantes. Este proceso es muy utilizado en la deshidrogenación de hidruros metálicos, siendo los materiales con base en boro los que captan el mayor interés de los investigadores [17].

Por otro lado, la termólisis del agua asistida es una opción que también está siendo estudiada. En la literatura encontramos situaciones donde es asistida por energía solar empleando concentradores solares para el calentamiento del agua logrando generar 7.57 slpm de hidrógeno [18] o asistida por energía nuclear con una generación de 150 l/h en una prueba piloto y 60 l/h a escala de laboratorio [19].

Tabla 1. Rendimientos de deshidrogenación de H_2 en hidruros metálicos.

Material	Aditivo	Temperatura inicial (°C)	Rendimiento (wt. % H_2)	Tiempo de producción	Referencia
Borano de amoníaco (BH_6N)	Ácido músico ($C6H10O8$)	80	10.77	1 min	20
Borohidruro de litio ($LiBH_{4)}$	Amoníaco (NH_3) / Hidruro de litio y aluminio ($LiAlH_4$)	110	6.53	-	21
Borano de amoníaco (BH_6N)	Óxido de silicio (SiO_2)	85	11.2	1 min	22
Borano de amoníaco (BH_6N)	D-Mannitol (C_6H_8 $(OH)_6$)	90	9.1	-	23
Borano de amoníaco (BH_6N)	Acido maleico ($C_4H_4O_{4)}$	90	2.4	-	24

4. Fermentación oscura

Proceso que se realiza en ausencia de luz a partir de la digestión anaerobia de una variedad de sustratos, en donde interactúan microorganismos (inóculo), en donde interactúan microorganismos (inóculo), como los del género *Clostridium* y *Enterobacter* [25, 26, 27, 28]. La digestión anaerobia consta de cuatro etapas: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis; siendo la etapa de la acetogénesis donde se obtiene el gas de hidrógeno [25].

El proceso se lleva a cabo dentro de un reactor, en donde se monitorean los siguientes parámetros: pH, temperatura y tiempo de retención hidráulica (TRH) [29]. El rendimiento del proceso depende del inóculo y sustratos seleccionados, tipo de reactor, control del pH, temperatura y el TRH.

Tabla 2. Rendimientos de producción de hidrógeno por fermentación oscura en distintas condiciones.

Reactor	Condiciones	THR (h)	Carga orgánica (g)	Inóculo	Sustrato	Rendimiento (LH_2/día)	Referencia
Reactor discontinuo	pH= 5.5 35 °C	5	12	Digestor anaeróbico	Mucílago de residuos de cacao	0.70	30
UASB	pH= 7.0 35 °C	4	11.3	Lodo residual anaerobio	Sacarosa	6.2	31
Reactor discontinuo	pH= 7.0 35 °C	8	4.76	Lodo anaeróbico	Suero de queso	1.9	32
Reactor de lecho fijo	pH= 6.5 60 °C	6	22.5	Agua residual de matadero	Hidrolizado de tronco de palma	7.15	33
Frascos serológicos	pH= 7.5 45 °C	24	12	Lodo anaeróbico	Agua residual lactato	1.56	34

Por ello los investigadores se encuentran buscando la combinación de estos factores que dé como resultado una óptima producción de hidrógeno. Dentro de las estrategias investigadas para elevar el nivel de producción de hidrógeno está aplicar pretratamientos a los sustratos empleados en el proceso [35, 36], un pretratamiento alcalino es capaz de elevar el rendimiento de la tasa específica de producción de hidrógeno en 1.47 veces [37]. Los inóculos también pueden ser pretratados con el propósito de inactivar las bacterias consumidoras de hidrógeno y aumentando la producción final, siendo el pretratamiento por choque térmico la mejor alternativa logrando una producción

final de 191.8 ml-H_2/g y una tasa inicial de 170.91 ml-H_2/g [38].

La cofermentación es otra ruta estudiada en la mejora de producción de hidrógeno por fermentación oscura, por ejemplo, la codigestión de aguas residuales de destilería y desechos de glicerol en una proporción 99:1 (%v/v) con un rendimiento de 149,5 ml H_2/g [39]; otra combinación probada emplea un 80% agua residual de almazara más un 20% suero de queso logrando duplicar la producción de hidrógeno [40].

5. Biofotólisis

Proceso de división del agua que emplea luz solar como energía fotónica y microorganismos fotosensibles para producir oxígeno e hidrógeno. El proceso de biofotólisis se divide en dos categorías: biofotólisis indirecta y directa [41].

La biofotólisis directa solo se ha informado en microalgas verdes y cianobacterias debido a su capacidad para absorber la luz solar en forma de fotones en el fotosistema II (PSII). Estos fotones oxidan el agua produciendo electrones y protones, los electrones reducen a los protones para generar gas de hidrógeno y oxígeno [42]. A continuación, se muestra la ecuación general del proceso.

$$H_2O + luz \rightarrow 2H_2 + O_2 \qquad \textbf{(Ec. 2)}$$

La biofotólisis indirecta es realizada por microalgas en condiciones anóxicas mediante dos etapas; en la etapa fotosintética los sustratos reducidos (compuestos orgánicos) se acumulan durante la producción de oxígeno y fijación de dióxido de carbono. Estos se utilizan en una segunda etapa para la producción de hidrógeno en condiciones anaeróbicas con desprendimiento de dióxido de carbono [41, 42]. A continuación, se muestra la ecuación general del proceso.

$$6H_2O + 6CO_2 + luz \rightarrow (C_6H_{12}O_6)_n + 6O_2$$
$$(C_6H_{12}O_6)_n + 12H_2O + luz \rightarrow 12H_2 + 6CO_2 \qquad \textbf{(Ec. 3)}$$

De forma similar a la fermentación oscura, el rendimiento de la producción de hidrógeno en la biofotólisis dependerá del microrganismo empleado y su medio de cultivo. En la tabla 2 se hace una comparación de las distintas condiciones estudiadas.

Tabla 3. Rendimientos de producción de H_2 en biofotólisis.

Microalga	Medio	Rendimiento H_2	Tiempo de producción	Referencia
C. Reinhardtti	sin acetato y con absorción de oxígeno	0.042 mL/L	96 h	43
C. Reinhardtti C3	TRIS-acetato-fosfato	3.11 mL/L	144 h	44
Chlorella vulgaris MACC360	TRIS-acetato-fosfato	154 mL/L	≈ 48 h	45
Scenedesmus obliquus	agua residual artificial	128 mL/L	≈ 37 h	46
Chlorella vulgaris	agua residual artificial	60.4 mL/L	≈ 3 h	46

6. Fotocatálisis

El principio de este proceso es la descomposición del agua cuando la luz solar incide en un material fotoactivo (fotocatalizador) que reacciona generando una transferencia de electrones. Estas reacciones químicas permiten la extracción

del hidrógeno y el oxígeno de la molécula del agua [47].

Actualmente se investiga el desarrollo de fotocatalizadores como el ZnO/Co_3O_4 que muestra una tasa de producción de hidrógeno fotocatalítica de 3963 μmol/g a través de una prueba de cinco horas bajo actividad de luz visible [48]. Otra alternativa es mejorar la eficiencia de producción del fotocatalizador mediante el uso de metales nobles; el compuesto Ag-MoS_2 exhibió una mejora de 1.75 veces, aproximadamente el doble en su producción de hidrógeno, que es de 24.8 a 43.4 μmol/h [49].

7. Sonólisis

La sonólisis es un tratamiento fisicoquímico que al aplicar ondas ultrasónicas (frecuencia ≥ 20 kHz) en líquidos provoca un fenómeno llamado cavitación acústica, es decir, la formación, crecimiento e implosión de microburbujas [50]. La sonólisis del agua produce radicales $H\bullet$ y $\bullet OH$, los cuales más tarde pueden combinarse para producir hidrógeno y peróxido de hidrógeno o recombinarse y producir agua como se observa en la Ec. (4) [51].

$$H_2O \rightarrow \bullet H + \bullet OH$$
$$\bullet H + \bullet H \rightarrow H_2$$
$$\bullet OH + \bullet OH \rightarrow H_2O_2$$
$$\bullet H + \bullet OH \rightarrow H_2O \qquad \textbf{(Ec. 4)}$$

Actualmente se investiga la combinación de la sonólisis con otras tecnologías que incrementen su producción de hidrógeno. Tal es el caso de la ablación láser con un campo ultrasónico utilizando Al, Mg y algunas aleaciones de Al-Mg, con una producción de 23.2 mmol/min/g [52]. Un sistema de hidrólisis acelerada por irradiación de ultrasonidos con un rendimiento del 100% y una producción máxima de 1582 mL/min [53]. Otra estrategia empleada es la adición de sustratos en los medios sonicados, por ejemplo, aguas residuales con la presencia de metanol (20% (vol/vol) de metanol y saturadas con 70% molar de argón) con una conversión equivalente al 59% del rendimiento molar de metanol degradado en hidrógeno [54].

8. Conclusiones

La generación de hidrógeno mediante electrólisis es el proceso más investigado en la actualidad. Su capacidad de utilizar directamente agua de mar para la producción de hidrógeno es una razón de ello, de esta forma se evita un conflicto por destinar el agua dulce para consumo humano o generación de energía. Otra razón es que sus electrodos pueden fabricarse con metales no nobles de bajo costo y alta disponibilidad en el mercado. La fermentación oscura es un proceso cuya desventaja son sus condiciones operacionales e hidráulicas más complejas, pero su capacidad de aprovechar cualquier tipo de residuo orgánico para su implementación lo vuelven un proceso de interés para los investigadores, ya que emplearlo implica una reducción de desechos orgánicos al mismo tiempo que se busca solucionar la problemática energética. Por otro lado, la biofotólisis y fotocatálisis podrían ser opciones asequibles cuando no exista la infraestructura para implementar procesos de producción de hidrógeno que requiera una fuente de energía externa; como la electrólisis, termólisis, sonólisis y fermentación obscura. La termólisis logra la mayor tasa de producción de hidrógeno (150 LH_2/h) registrada en este documento. Ya que, al aprovechar el calor generado por la energía nuclear, evidenciando su gran potencial para trabajar de manera conjunta con procesos de generación eléctrica que produzcan grandes cantidades de calor. Finalmente, la sonólisis será capaz de eficientizar otros procesos, al combinarse con ellos.

Es oportuno recalcar que todos los procesos descritos en este documento tienen la capacidad de producir hidrógeno verde al ser capaces de operar con fuentes de energía renovable, lo cual implica un gran paso a la descarbonización del sistema energético actual.

9. Agradecimientos

Agradezco al CONAHCYT por la beca otorgada con número 832753, la cual me ha brindado la oportunidad de continuar con mi formación profesional al estudiar en el programa de Maestría en Eficiencia Energética y Energías Renovables, perteneciente al Sistema Nacional de Posgrados de CONAHCYT con N° 005845.

Referencias

1. Fondo de Población de las Naciones Unidas. (2023). “Estado de la Población Mundial 2023: 8000 millones de vidas, infinitas posibilidades: argumentos a favor de los derechos y libertades”. https://www.unfpa.org/sites/default/files/swop23/SWOP2023-SPANISH-230403-web.pdf. Consultado el 25 de abril del 2023.

2. Scott Foster y David Elzinga. “El papel de los combustibles fósiles en un sistema energético sostenible”. https://www.un.org/es/chronicle/article/el-papel-de-los-combustibles-fosiles-en-un-sistema-energetico-sostenible#:~:text=Los%20combustibles%20f%C3%B3siles%20comprenden%20el,emisiones%20globales%20de%20CO2. Consultado el 10 de marzo del 2024.

3. Toledo-Alarcón, J., Capson-Tojo, G., Marone, A., Paillet, F., Júnior, A. D. N. F., Chatellard, L., ... & Trably, E. (2018). “Basics of bio-hydrogen production by dark fermentation”. *Bioreactors for microbial biomass and energy conversion*, 199-220.

4. Urrego, O. C., & Sandoval, J. A. (2022). “Revisión del potencial de obtención de biohidrógeno a partir de microalgas en Colombia”. *Entre Ciencia e Ingeniería*, 16(32), 9-15.

5. Pascualone, M. J. (2019). “Producción de biohidrógeno por fermentación: efecto de la concentración de inóculo”. *Revista de la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 6(2), 15-19.

6. Falfari, S., Cazzoli, G., Mariani, V., & Bianchi, G. M. (2023). “Hydrogen application as a fuel in internal combustión engines”. *Energies*, *16*(6), 2545.

7. Suárez-Alcántara, Karina. (2019). “Un poco de todo sobre el hidrógeno”. *Ciencia* 70 (1):72-80

8. Bailón, R., Rodríguez, J., & Woocay, A. (2021). “Energy Efficiency Analysis of a PEM Electrolyzer and a PEM Hydrogen Fuel Cell”. *Memorias del XXVII congreso internacional anual de la SOMIM.*

9. Colli, A. N., Girault, H. H., & Battistel, A. (2019). “Non-precious electrodes for practical alkaline water electrolysis”. *Materials*, 12(8), 1336.

10. Angeles-Olvera, Z., Crespo-Yapur, A., Rodríguez, O., Cholula-Díaz, J. L., Martínez, L. M., & Videa, M. (2022). “Nickel-based electrocatalysts for water electrolysis”. *Energies*, *15*(5), 1609.

11. Wang, H., Ye, B., Li, C., Tang, T., Li, S., Shi, S., ... y Zhang, Y. (2023). "Nanopartículas de NiMo soportadas con grafeno vertical como electrocatalizadores eficientes para la reacción de evolución de hidrógeno en condiciones alcalinas". *Materiales,* 16 (8), 3171.

12. García-Gutiérrez, Rafael & Montes, Jorge. (2021). "Hydrogen synthesis from seawater by means of solar energy Síntesis de hidrógeno a partir de agua de mar mediante energía solar". *ECORFAN Journal-Bolivia,* 8 (14)*,* 18-22. 10.35429/EJB.2021.14.8.18.22.

13. González-Cobos, J., Rodríguez-García, B., Torréns, M., Alonso-Almirall, Ò., Aliaguilla, M., Galí, D., ... & Galán-Mascarós, JR (2022). "Un Dispositivo Autónomo para la Producción Solar de Hidrógeno a partir de Agua de Mar". *Agua*, 14 (3), 453.

14. Choi, D., & Lee, K. Y. (2020). "Experimental study on water electrolysis using cellulose nanofluid". *Fluids*, *5*(4), 166.

15. Lee, G., Jun, SE, Kim, Y., Park, IH, Jang, HW, Park, SH y Kwon, KC (2023). "Electrocatalizadores multicomponentes a base de óxido e hidróxido metálicos para disociación de agua alcalina". *Materiales,* 16 (8), 3280.

16. Ko, E. J., Lee, E., Lee, J. Y., Yu, D. M., Yoon, S. J., Oh, K. H., ... & So, S. (2023). "Multi-Block Copolymer Membranes Consisting of Sulfonated Poly (p-phenylene) and Naphthalene Containing Poly (arylene Ether Ketone) for Proton Exchange Membrane Water Electrolysis". *Polymers*, *15*(7), 1748.

17. Castilla-Martinez, CA, Moury, R., Ould-Amara, S., & Demirci, UB (2021). "Desestabilización de compuestos a base de boro para almacenamiento de hidrógeno en estado sólido: Avances recientes". *Energías*, 14 (21), 7003.

18. Butt, MS, Shahid, H., Butt, FA, Farhat, I., Sadaf, M., Raashid, M. y Taha, A. (2022). "Análisis de generación de energía de celda electrolizadora de óxido sólido asistida por ultravioleta terrestre". *Energías*, 15 (3), 996.

19. Wang, M., Wang, G., Sun, Z., Zhang, Y. y Xu, D. (2019). "Revisión de los procesos de producción de hidrógeno basados en energías renovables para la innovación energética sostenible". *Interconexión de Energía Global,* 2 (5), 436-443.

20. Shin, S., Jin, J. H., & Jung, J. (2020). Sugar Acid–Assisted "Thermolysis of All-Solid-State Ammonia Borane Hydrogen Fuel". *Energy Technology,* 8(3), 1901195.

21. Li, Z., Wang, H., Ouyang, L., Liu, J., & Zhu, M. (2017). "Enhanced dehydrogenation of LiBH4· NH3–LiAlH4 composites". *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(35), 22406-22410.

22. Shin, S., Jin, J. H., & Jung, J. (2020). "Thermolytic dehydrogenation of cotton-structured SiO2-Ammonia borane nanocomposite". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry,* 88, 278-284.

23. Kim, G. J., Boone, A. M., Chesnut, M., Shin, J. H., Jung, J., & Hwang, H. T. (2019). "Enhanced thermal dehydrogenation of ammonia borane by D-mannitol". *Industrial & Engineering Chemistry Research,* 59(2), 620-626.

24. Kim, G. J., Hunt, S. G., & Hwang, H. T. (2020). "Effect of maleic acid on onset temperature and H2 release kinetics for thermal dehydrogenation of ammonia borane". *International Journal of Hydrogen Energy,* 45(58), 33751-33758.

25. Lara, A. L. F., de la Cruz Romero, D., Vidal, H. P., Sosa, J. G. P., Torres, J. G. T., & Cuauhtémoc, I. L. (2022). "Producción biológica de hidrógeno mediante fermentación oscura". *Journal of Basic Sciences*, 8(23), 45-56.

26. Talapko, D., Talapko, J., Erić, I. y Škrlec, I. (2023). "Producción biológica de hidrógeno a partir de biorresiduos mediante fermentación oscura, almacenamiento y transporte". *Energías*, 16 (8), 3321.

27. Beschkov, V., Parvanova-Mancheva, T. y Vasileva, E. (2023). "Estudio Experimental de Producción de Bio-Hidrógeno por Clostridium beijerinckii a partir de Diferentes Sustratos". *Energías,* 16 (6), 2747.

28. Toscano, G., Zuccaro, G., Corsini, A., Zecchin, S., & Cavalca, L. (2023). "Fermentación oscura de Arundo donax: Caracterización del Consorcio Microbiano Anaeróbico". *Energías,* 16 (4), 1813.

29. Toledo-Alarcón, J., Capson-Tojo, G., Marone, A., Paillet, F., Júnior, ADNF, Chatellard, L., ... & Traably, E. (2018). "Fundamentos de la producción de biohidrógeno por fermentación oscura". *Biorreactores para biomasa microbiana y conversión de energía*, 199-220.

30. Rojasa, J. C., Ramíreza, K. G., Velasqueza, P. E., Acevedoa, P., & Santisa, A. (2020). "Evaluation of bio-hydrogen production by dark fermentation from Cocoa waste mucilage". *CHEMICAL ENGINEERING,* 79.

31. Hernández, D. M., Hurtado, L. A. D. P., & Rodríguez-Chaparro, A. T. (2018). "Hydrogen production in a novel configuration of UASB reactor under different hydraulic retention time". *Dyna,* 85(205), 157-162.

32. Mikheeva, E. R., Katraeva, I. V., Kovalev, A. A., Kovalev, D. A., Nozhevnikova, A. N., Panchenko, V., ... & Litti, Y. V. (2021). "The start-up of continuous biohydrogen production from cheese whey: Comparison of inoculum pretreatment methods and reactors with moving and fixed polyurethane carriers". *Applied Sciences,* 11(2), 510.

33. Khamtib, S., Sittijunda, S., Imai, T., & Reungsang, A. (2021). "Co-digestion of oil palm trunk hydrolysate and slaughterhouse wastewater for biohydrogen production in a fixed bed reactor by immobilized Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum KKU19 on expanded clay". *Frontiers in Energy Research*, 9, 683989.

34. Ziara, R. M., Miller, D. N., Subbiah, J., & Dvorak, B. I. (2019). "Lactate wastewater dark fermentation: the effect of temperature and initial pH on biohydrogen production and microbial community". *International Journal of Hydrogen Energy,* 44(2), 661-673.

35. Kazimierowicz, J., Dębowski, M., & Zieliński, M. (2023). "Biohythane Production in Hydrogen-Oriented Dark Fermentation of Aerobic Granular Sludge (AGS) Pretreated with Solidified Carbon Dioxide (SCO_2)". *International Journal of Molecular Sciences*, *24*(5), 4442.

36. Mikheeva, ER, Katraeva, IV, Kovalev, AA, Biryuchkova, PD, Zhuravleva, EA, Vishnyakova, AV y Litti, YV (2022). "El pretratamiento en el aparato Vortex Layer aumenta la producción de hidrógeno fermentativo oscuro a partir del suero de queso". *Fermentación,* 8 (12), 674.

37. Nam, JY (2023). "Condiciones óptimas para la producción mejorada de biohidrógeno a partir de una mezcla de residuos de alimentos y lodos de depuradora con pretratamiento alcalino". *Energías*, 16 (7), 3281.

38. Al-Haddad, S., Okoro-Shekwaga, CK, Fletcher, L., Ross, A. y Camargo-Valero, MA (2023). "Evaluación de diferentes tratamientos de inóculo para mejorar la producción de hidrógeno a través de la fermentación oscura". *Energías*, 16 (3), 1233.

39. Sittijunda, S., Baka, S., Jariyaboon, R., Reungsang, A., Imai, T. y Kongjan, P. (2022). "Integración de fermentación oscura con células de electrólisis microbiana para la producción de biohidrógeno y metano a partir de aguas residuales de destilería y codigestión de residuos de glicerol". *Fermentación*, 8 (10), 537.

40. Policastro, G., Lamboglia, R., Fabbricino, M. y Pirozzi, F. (2022). "Mejora de la producción de hidrógeno fermentativo oscuro a partir de sustratos problemáticos a través de la estrategia de cofermentación". *Fermentación*, 8 (12), 706.

41. Ahmed, SF, Rafa, N., Mofijur, M., Badruddin, IA, Inayat, A., Ali, MS, ... & Yunus Khan, TM (2021). "Producción de biohidrógeno a partir de fuentes de biomasa: vías metabólicas y análisis económico". *Fronteras en la investigación energética,* 9, 753878.

42. Ghiasian, M. (2019). "Biophotolysis-based hydrogen production by cyanobacteria". *Prospects of Renewable Bioprocessing in Future Energy Systems,* 161-184.

43. Nagy, V., Podmaniczki, A., Vidal-Meireles, A., Tengölics, R., Kovács, L., Rákhely, G., ... & Tóth, S. Z. (2018). "Water-splitting-based, sustainable and efficient H 2 production in green algae as achieved by substrate limitation of the Calvin–Benson–Bassham cycle". *Biotechnology for biofuels*, 11, 1-16.

44. Krishna, P. S., Styring, S., & Mamedov, F. (2019). "Photosystem ratio imbalance promotes direct sustainable H 2 production in Chlamydomonas reinhardtii". *Green Chemistry,* 21(17), 4683-4690.

45. Shetty, P., Boboescu, I. Z., Pap, B., Wirth, R., Kovács, K. L., Bíró, T., ... & Maróti, G. (2019). "Exploitation of algal-bacterial consortia in combined biohydrogen generation and wastewater treatment". *Frontiers in Energy Research,* 7, 52.

46. Ruiz-Marin, A., Canedo-López, Y., & Chávez-Fuentes, P. (2020). "Biohydrogen production by Chlorella vulgaris and Scenedesmus obliquus immobilized cultivated in artificial wastewater under different light quality". *Amb Express,* 10(1), 1-7.

47. Benghanem, M., Mellit, A., Almohamadi, H., Haddad, S., Chettibi, N., Alanazi, AM, ... & Alzahrani, A. (2023). "Métodos de producción de hidrógeno basados en energía solar y eólica: una revisión". *Energías,* 16 (2), 757.

48. Tien, TM y Chen, EL (2023). "Una nueva nanopartícula de ZnO/Co_3O_4 para la evolución fotocatalítica de hidrógeno mejorada bajo irradiación con luz visible". *Catalizadores,* 13 (5), 852.

49. Yadav, AA, Hunge, YM, Dhodamani, AG y Kang, SW (2023). "Compuesto Ag@ MoS2 sintetizado hidrotérmicamente para la producción mejorada de hidrógeno fotocatalítico". *Catalizadores,* 13 (4), 716.

50. Bhangu, S. K., & Ashokkumar, M. (2017). "Theory of sonochemistry*". Sonochemistry: From Basic Principles to Innovative Applications*, 1-28.

51. Penconi, M., Rossi, F., Ortica, F., Elisei, F., & Gentili, P. L. (2015). "Hydrogen production from water by photolysis, sonolysis and sonophotolysis with solid solutions of rare earth, gallium and indium oxides as heterogeneous catalysts". *Sustainability*, 7(7), 9310-9325.

52. Escobar-Alarcón, L., Iturbe-García, J. L., González-Zavala, F., Solis-Casados, D. A., Pérez-Hernández, R., & Haro-Poniatowski, E. (2019). "Hydrogen production by ultrasound assisted liquid laser ablation of Al, Mg and Al-Mg alloys in water". *Applied Surface Science,* 478, 189-196.

53. Huang, H. (2020). "Hydrolysis acceleration in an Al-Ga-Gr particle material utilizing ultrasound irradiation". *Ultrasonics Sonochemistry,* 65, 105064.

54. Kerboua, K., Hamdaoui, O., & Al-Zahrani, S. (2021). "Sonochemical production of hydrogen: A numerical model applied to the recovery of aqueous methanol waste under o xygen-argon atmosphere". *Environmental Progress & Sustainable Energy,* 40(2), e13511.