

PRODUCCIÓN DE BIOHIDRÓGENO MEDIANTE FERMENTACIÓN OSCURA A PARTIR DE RESIDUOS SÓLIDOS ORGÁNICOS DE UNA PLAZA DE MERCADO EN BOGOTÁ COLOMBIA

Avendaño Diego^a, Ladino Juan^a, Acevedo Paola^{a,b}, Cabeza Iván^{a,b}.

^a *Universidad Santo Tomás, Facultad de Ingeniería Ambiental, INAM - USTA, Carrera 9 No. 51 - 11, Bogotá, Colombia*

^b *Universidad Cooperativa de Colombia, Ingeniería Industrial, Avenida Caracas 37 - 63, Bogotá, Colombia*

Resumen:

A nivel mundial, se registran pérdidas de alimentos en la cadena de suministro, estas pérdidas contribuyen a la acumulación de residuos sólidos orgánicos que pueden ser valorizados a través de procesos biológicos. El presente artículo, evalúa la producción de hidrógeno con residuos de alimentos provenientes de la Plaza de Mercado El Mortiño (Bogotá, Colombia). Se construyó un diseño experimental en base a la caracterización fisicoquímica del sustrato donde se construyó un sistema factorial con dos variables independientes: carga orgánica, en 2 niveles, 15gSV y 20gSV; y la temperatura, trabajando bajo condiciones mesofílicas (35°C) y termofílicas (55°C). Para garantizar la estabilidad del proceso se establecieron condiciones de pH entre 5.5-6.0. Se realizó un seguimiento diario de la producción de H₂, las pruebas finalizaron al identificar presencia de CH₄. Los resultados evidenciaron que las mejores condiciones para producción de hidrógeno con este residuo son a 20gSV, con una producción de hidrógeno igual a 1032 mL/gSV. La cuantificación económica permitió definir que el proyecto de valorización no es viable, lo indicadores financieros proyectaron un VPN \$82'260.564.329 y TIR -10%.

Palabras clave: fermentación oscura, residuo sólido orgánico, producción de hidrógeno, evaluación económica.

1. Introducción

Las plazas de mercado han estado presentes a lo largo de la historia del país, considerándose como una actividad económica fundamental para el desarrollo de la mayoría de poblaciones. Teniendo en cuenta la importancia de las plazas de mercado en general, y su incidencia en el medio ambiente por la cantidad de productos orgánicos que circulan diariamente en estos sitios, se observa que cualquier tipo plaza de mercado debe tener un buen manejo de los recursos naturales y de los residuos producidos por dicha actividad; se estima que estos residuos son subproductos de procesos comerciales o industriales, es por esto que pueden ser reincorporados a la cadena productiva a convenir.

El 70% del volumen total de desechos generados por la plaza de mercado son sólidos orgánicos urbanos, por ende, es de vital importancia buscar una estrategia integral que solvante la problemática del manejo de adecuado de los mismos, valorizando los residuos que no tienen una disposición final correcta, minimizando así el gran número de impactos ambientales que conlleven a la sostenibilidad de los recursos naturales (Henao, 2008).

Las problemáticas energéticas que se han evidenciado a lo largo de los años en todo el mundo crecen exponencialmente; sin embargo, actualmente aún se usan las reservas de combustibles fósiles, las cuales se agotan vertiginosamente, lo que conlleva a pensar en nuevas alternativas para solventar este peligro latente, dando lugar a nuevas fuentes energéticas alternativas y renovables; debido a esto, hace unos años expertos mostraron interés al evaluar al hidrógeno como una de las mejores soluciones para dicha problemática, ya que el H_2 es el portador de energía más limpio y renovable a comparación de cualquier combustible conocido, el cual posee un alto contenido energético por unidad de peso (142 kJ/g, 2.75 veces más alto que los combustibles hidrocarbonados), convirtiéndolo así en objeto de estudio de alta demanda (Redondas, 2013).

El gas hidrógeno H_2 , tiene gran variedad de fuentes y métodos de generación, ventaja utilizada a favor medioambiental si se apunta a la utilización de métodos biológicos y fuentes renovables (Alzate *et al.*, 2007). La fermentación oscura es un método biológico disponible usado para producir H_2 , su característica principal es que la metodología de dicho método es muy simple, pero con más potencial de desarrollo (Cappai *et al.*, 2014). Este método, al igual que otros procesos biológicos, depende fuertemente de la temperatura, el incremento de esta variable cada vez está más asociada con mayores producciones, la razón por la cual sucede esto, es porque la velocidad de reacción del proceso depende de la velocidad de crecimiento de los microorganismos presentes. Normalmente la mayoría de sistemas utilizados para producir hidrógeno por el método de fermentación oscura, operan en ambientes mesofílicos (entre 30-35°C) y termofílicos (entre 50-60°C); la temperatura es muy vulnerable a cambios, y esto debido a su sensibilidad que principalmente depende de diversos factores, como lo es el modo de operación, el tipo de reactor y la adaptación del cultivo principalmente (Redondas, 2013).

La temperatura juega un papel importante con respecto a la velocidad en la que las bacterias degradan la materia orgánica, mientras mayor sea la temperatura, menor es el tiempo de retención hidráulica (TRH); lo que tiene como resultado una óptima producción de gas y como consecuencias menores son los volúmenes de reactor que se necesitan para lograr una digestión a cierto volumen de material.

Ahora bien, la velocidad de carga orgánica (VCO) es la cantidad de materia orgánica que ingresa al sistema (reflejada normalmente como Demanda Química de Oxígeno o bien como Sólidos Volátiles) por unidad de volumen del reactor y unidad de tiempo, convirtiéndose así dependiente de la concentración de sustrato y del TRH. Así, a medida que el TRH disminuye la VCO aumenta. El TRH junto con la VCO, determinada por el tipo de sustrato, son los principales parámetros de diseño, determinando el volumen del reactor (Redondas, 2013).

Cualquiera que sea el sustrato en cuestión, la implementación a gran escala de la producción de H_2 requiere una generación significativa y estable. Para ello se debe tener en cuenta la configuración de la temperatura, el pH, concentración de sustratos, la relación (S/X) y la tasa de carga orgánica, con el fin de maximizar y optimizar la producción de H_2 . Sin embargo, la variable clave para que se lleve a cabo la fermentación

oscura es el pH, ya que se encarga de que haya procesos de hidrólisis, y la actividad de la hidrogenasa, así como el metabolismo (Cappai *et al.*, 2014). Los cambios en el pH se reflejan así por variaciones en el sustrato y aprovechamiento energético, síntesis de proteínas, varios productos de almacenamiento, y la producción de metabolitos (Fang *et al.*, 2002). En cultivos mixtos anaerobios, el pH operativo también afecta a las proporciones relativas de las especies microbianas (Shin *et al.*, 2004). Los valores de pH inciden en el metabolismo de las bacterias productoras de hidrógeno, cuando se presenta un pH bajo el sistema puede causar la inhibición de la hidrogenasa (WuHaiyun *et al.*, 2010). Estudios de literatura normalmente están de acuerdo con el hecho de que las vías productoras de H₂ que involucran la producción de acetato y butirato se ven favorecidas a pH de aproximadamente 4.5–6.0, mientras que los pH neutros o más altos promueven producción de etanol y propionato (asociada a cualquiera de H₂-neutral o vías que consumen H₂). Los efectos del pH sobre el metabolismo incide de acuerdo a las características específicas del inóculo y sustrato (ShihwuSung *et al.*, 2004).

En Colombia, se han realizado estudios por parte de entidades y facultades ambientales desde organizaciones educativas. Los cuales apuntan a puntos estratégicos de evaluación en el país, como lo es el municipio de Jamundí, Valle del Cauca, donde estudiantes aprendices del SENA (Ortegón, 2016), organizaron un sistema de gestión ambiental para la especialidad en técnico en sistemas de gestión ambiental, la cual tuvo como propósito encontrar un ambiente más amigable para toda el área de influencia directa e indirecta de la plaza de mercado, beneficiando así a funcionarios, consumidores y usuarios de esta actividad económica.

Estudiantes de la Universidad Nacional Autónoma de México, diseñaron una planta de producción de H₂, con el fin de tratar y valorizar los desechos producidos por la ciudad universitaria (CU), utilizando lodos de desecho de la PTAR de la CU (45 Ton/día), que, sumados a los residuos orgánicos de una granja porcina y restaurantes de la Universidad, generan en total 46.18 Ton/día. El estudio se evaluó como viable, teniendo en cuenta que la producción de es de 14.2678 KgH₂. (Juárez *et al.*, 2009).

Las plazas de mercado tienen diversos problemas relacionados con el manejo de los RSU, se identificaron impactos ambientales que representan mayor importancia con respecto al grado de frecuencia en que se ocasionan; aspectos ambientales tales como las emisiones, consumo de agua, uso del suelo, paisaje urbano, temas sociales, y vertimientos, evidencian una gran repercusión al ambiente por parte de esta actividad económica, teniendo en cuenta las diferentes etapas llevadas a cabo, como lo son los procesos de abastecimiento, comercialización y recolección. El recurso aire se ve afectado gracias a un aumento significativo de partículas en suspensión, ruido, y olores producidos por la descomposición de la materia orgánica; el recurso agua se ve afectado por los vertimientos de agua, afectando así directamente a la calidad de agua donde se vierten dichos residuos; el recurso suelo se ve mayormente amenazado por el uso comercial; en cuanto al tema social, se habla de seguridad y salubridad, esta problemática se evidencia presuntamente por temas de concientización ambiental en los sectores de influencia de las plazas de mercado, y por último, se destaca el paisaje urbano, ya que se

refleja una alta contaminación visual, ocupación del espacio público, hacinamiento vehicular, alta generación de residuos sólidos y orgánicos, y deterioro de zonas verdes (Ortegón *et al.*, 2011).

Con esta investigación se evaluó la producción de hidrógeno a partir de los residuos sólidos orgánicos; y las pruebas construidas en el laboratorio arrojaron resultados de productividad que conllevaron al dimensionamiento de una planta de producción de hidrógeno, en la cual se concluyó una viabilidad económica.

2. Metodología

En la figura 1, se observa la metodología que se utilizó para el proceso, donde se muestran una secuencia de actividades ejecutadas con el propósito de obtener resultados de potencial de producción de hidrógeno.

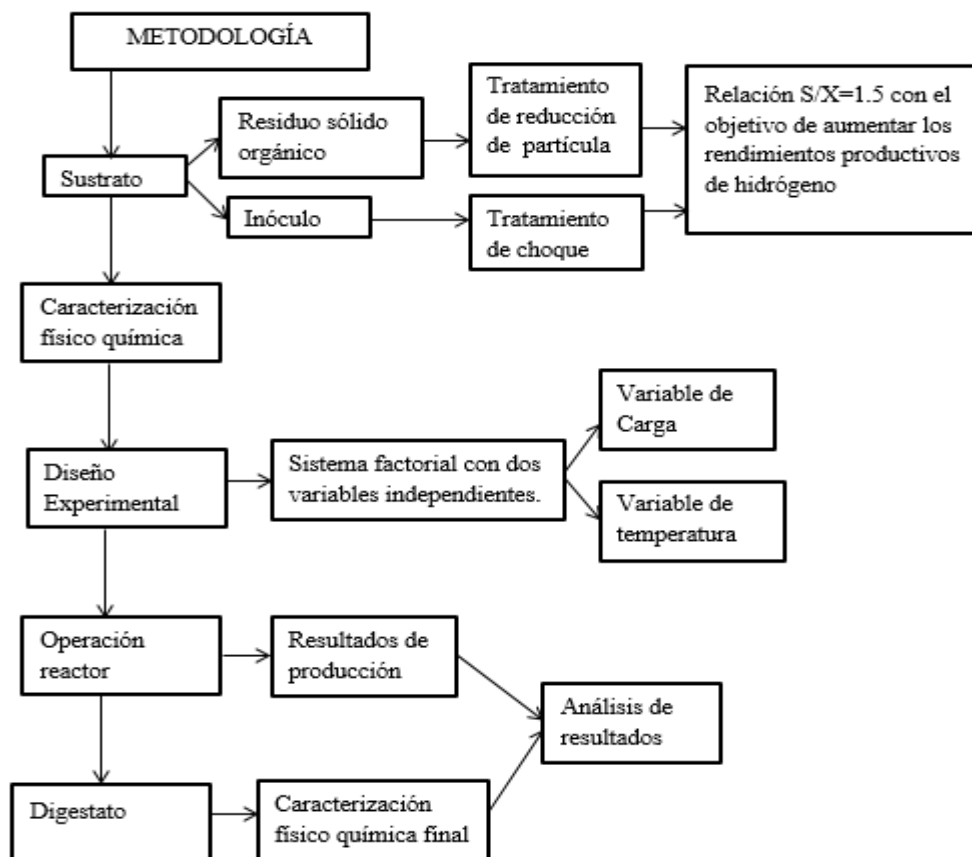


Figura 1: Diagrama metodológico.

2.1. Descripción del inóculo y el sustrato

El sustrato orgánico se obtuvo de la Plaza de Mercado a una escala local ubicada al norte de Bogotá, esta entidad genera un aproximado de 58 Kg de residuos sólidos orgánicos diarios que se compone una alta participación de verduras seguido de residuos de hortalizas y frutas; la alta cantidad de residuos orgánicos generados a diario se influencia por el rechazo del producto a causa del maltrato durante el transporte y por la carencia de estándares mínimos de calidad. Se tomaron 4 muestras de residuos sólidos orgánicos a diferentes días, debido a la variabilidad de productos que constituye el residuo a valorizar. Las muestras se sometieron a un proceso de reducción de partícula, y fueron combinadas obteniendo una muestra final que se congelo a -4°C con el objetivo de evitar la degradación biológica antes de los ensayos experimentales.

El inóculo fue extraído de un digester anaerobio de la Planta de Tratamiento de Agua Residual (PTAR) de Alpina S.A ubicada en el municipio de Sopo, Cundinamarca; la cual maneja residuos y devoluciones del proceso. El proceso de fermentación oscura depende primeramente del acondicionamiento del inóculo, sometiéndolo a un choque térmico; con el propósito de eliminar y/o disminuir el crecimiento de bacterias metanogénicas que consumen H_2 en un proceso continuo (Bedoya *et al.*, 2008).

2.2. Diseño experimental

Se construyó un diseño experimental factorial 2^2 , donde se tuvieron como variables independientes la carga orgánica y la temperatura, las cuales fueron evaluadas en dos niveles 15 gSV y 20 gSV, teniendo en cuenta la caracterización inicial del residuo; 35°C y 55°C , respectivamente (ver Tabla 1). Se manejó una relación sustrato inóculo (S/X) igual a 1.5, para cada reactor se realizó un ajuste del pH entre 5.5 a 6.0, con una solución amortiguadora y ácido clorhídrico.

Tabla 1: Condiciones experimentales adoptadas durante los experimentos de fermentación.

Combinación	Carga orgánica gSV/L	S/X	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1	20	1.5	35
	15		
2	20		55
	15		

Fuente: Autores

El montaje de pruebas experimentales de potencial de hidrógeno se evidencia en la ilustración 1 que consistió en botellas de vidrio tipo ámbar de 500 mL, las cuales fueron llenadas con sustrato, inóculo y agua, de acuerdo a lo establecido en el diseño. Posteriormente, estas botellas fueron selladas herméticamente, para luego llevarlas a un baño termostatzado para cumplir las condiciones de temperatura establecidas.

Para el proceso de fermentación oscura se hicieron montajes de desplazamiento utilizando botellas ámbar con una solución de hidróxido de sodio, a 0,5M; la intención del uso de este compuesto es retener el dióxido de carbono que se produce, logrando la medición de hidrógeno (Hernandez *et al.*, 2018). Las botellas contenidas de hidróxido o botellas de desplazamiento se conectan a los reactores por medio de mangueras de goteo que permiten la circulación de hidróxido de sodio hacia las botellas receptoras para medir el volumen desplazado.

Finalmente, la mezcla 1 y la mezcla 2 se trabajaron por triplicado y los resultados se determinaron calculando el promedio de los datos replicados con la desviación estándar. Cada prueba se detuvo cumpliendo los días de operación o una vez que se detectó producción de gas metano (Akhlaghi *et al.*, 2018), en los reactores operados de acuerdo al diseño experimental que consistió en un sistema factorial con dos variables independientes.

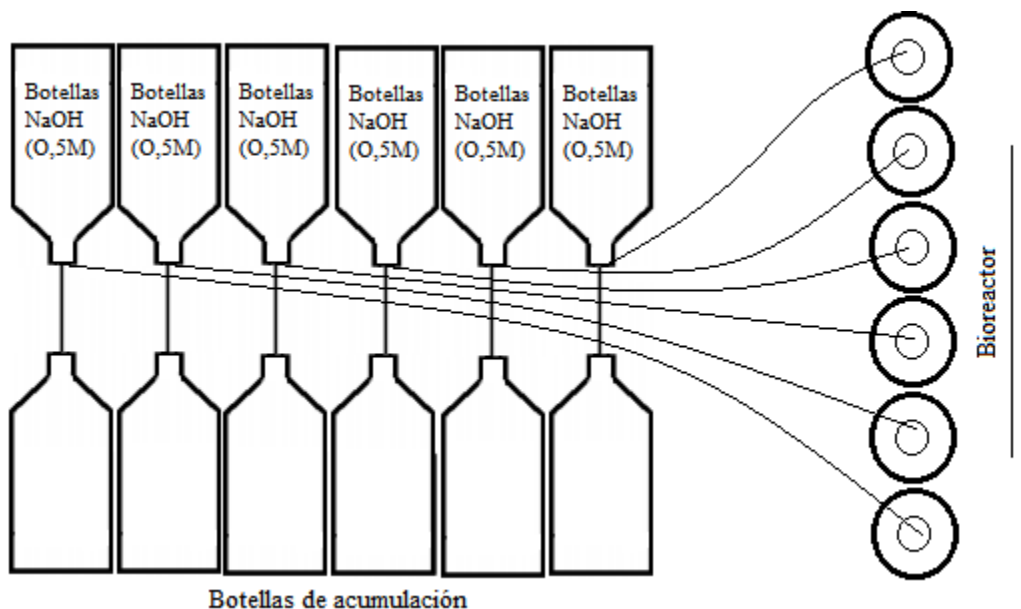


Ilustración 1. Montaje de pruebas experimentales de fermentación oscura

2.3. Método Analítico

El sustrato y el inóculo utilizados en el experimento se caracterizaron individualmente antes de dar inicio al proceso de fermentación oscura. El análisis fisicoquímico de los sustratos consistió en la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO), el nitrógeno Kjeldahl (NTK), ácidos grasos volátiles (AGV), los sólidos totales (ST) y sólidos volátiles y totales (SV) se midieron de acuerdo con los métodos estándar (APHA, 2005). Para la medición de pH inicial se realizó utilizando un medidor de pH Edge modelo HI2002. A su vez, se realizó la caracterización del efluente.

Para asegurar la calidad de producción de hidrógeno, se usó el Biogás 5000 Landtec que permitió monitorear la composición del gas; en el momento que se presentara trazas de metano en la producción se detenía la operación del reactor, por lo tanto, la TRH se calculó de acuerdo a la presencia de gas metano que causa consumo de H_2 (Francisco *et al.*, 2017).

2.4. Proceso productivo de la producción de biohidrógeno

La valorización de los residuos sólidos orgánicos se llevó a cabo mediante la conversión de energía química en eléctrica, utilizando una pila de combustible de tipo PEM; estas pilas ofrecen mayor flexibilidad y versatilidad a comparación de otros tipos de pilas; sus aplicaciones van desde la alimentación de pequeños aparatos portátiles, como radios y ordenadores, con potencias de 1 a 100 w, hasta sistemas de generación doméstica (1 a 5 kW) o residencial (200 kW), pasando por la alimentación del vehículo eléctrico. (Fundación de la energía de la fundación de Madrid., 2003) Se evaluó la viabilidad económica de la comercialización un sistema de almacenamiento estacionario que puede ser utilizado para la generación de electricidad y calor en empresas, hospitales, zonas residenciales, y como generadores de potencia en casos de emergencia cuando falle el suministro principal (Centro nacional de Hidrógeno *et al.*, 2018).

En la figura 2 se evidencia el diagrama de flujo del proceso de producción de biohidrógeno.

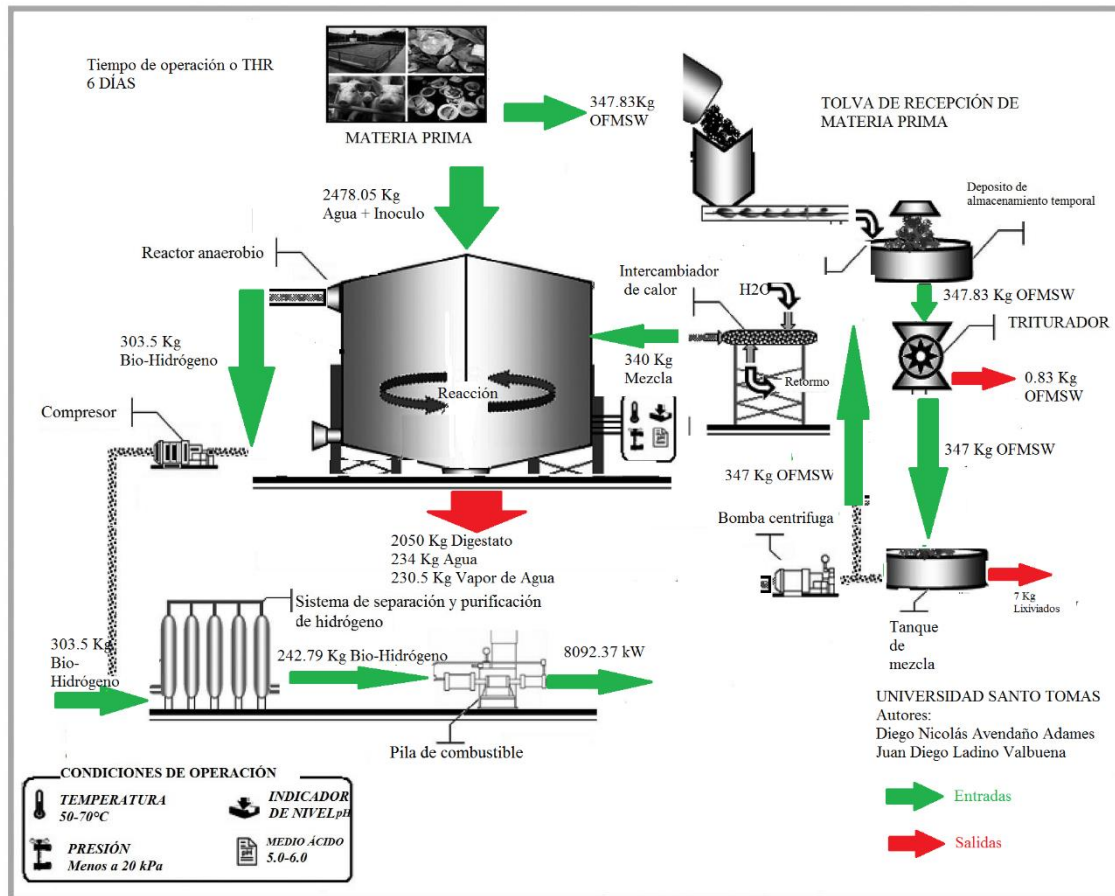


Figura 2. Diagrama del proceso productivo de generación eléctrica a partir de bio hidrógeno

2.5. Evaluación económica

Se calculó el Valor Actual Neto (VAN) y Tasa Mínima de Rendimiento Aceptable (TMRA), con ayuda de la siguiente ecuación:

$$VAN = -P \frac{fNE1}{(1+i)} + \frac{fNE2}{(1+i)^2} + \frac{fNE3}{(1+i)^3} + \dots + \frac{fNE_n}{(1+i)^n}$$

Donde P se refiere a la inversión inicial del proyecto; i es la TMRA o costo del capital; n, el horizonte del proyecto, y fNE son los flujos netos de efectivo.

Se calculó la Tasa Interna de Retorno (TIR) con ayuda de la siguiente ecuación:

$$P = \frac{fNE1}{(1+i)} + \frac{fNE2}{(1+i)^2} + \frac{fNE3}{(1+i)^3} + \dots + \frac{fNE_n}{(1+i)^n}$$

Donde i representa la TIR.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización físico química del residuo e inóculo

La caracterización del sustrato se realizó en base húmeda y los resultados de cada variable se pueden observar en la tabla 2 que garantizaron condiciones iniciales.

Tabla 2. Caracterización inicial de los sustratos

	ST (%)	SV (%)	C/N	NTK	DQO (mg/L)
Residuo orgánico	17.18 ±0.37	16.24 ±0.25	37.08 ±0,50	1.44 ±0.51	2605.93
Inoculo	21.33 ±0.42	25.30 ±0.28	-	-	-

Fuente: Autores

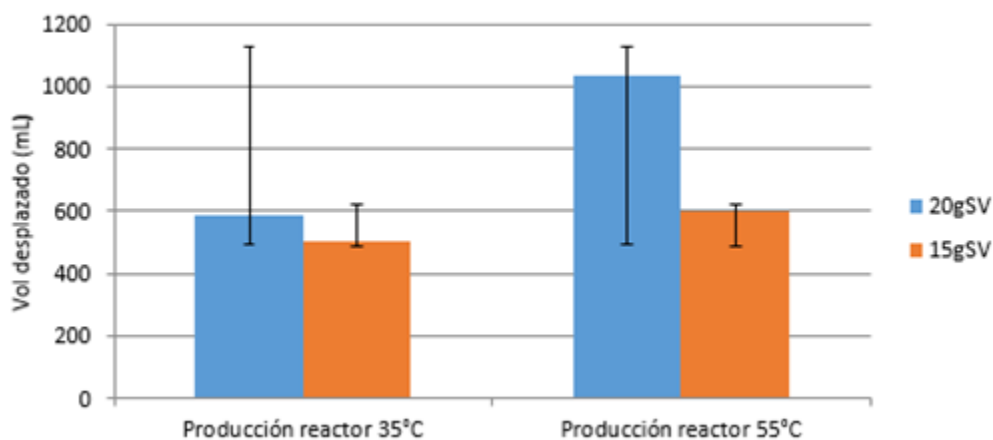
Los residuos sólidos orgánicos contienen carbohidratos en forma de azúcares simples, almidón, celulosa que facilitan la fermentación y otros metabolitos de interés que contribuyen al potencial de hidrógeno, los efluentes industriales contienen glucosa, lactosa y sacarosa que aumentan la dinámica metabólica mediante previo ajuste de pretratamiento y diseño basado en la caracterización inicial de los sustratos (Montoya & Perez, 2017). El mayor porcentaje de sólidos volátiles se presentó en el inóculo; por lo tanto, indica que perdió mayor peso comparado con el residuo orgánico; esta pérdida de peso puede ser de materia orgánica e inorgánica en el caso de volatilización de sales minerales Giraldo *et al.* (1995), los valores porcentuales de ST Y SV reflejan la capacidad de biodegradación del sustrato, la relación carbono nitrógeno es un parámetro que puede tener incidencia sobre la producción de hidrógeno y para este caso fue de C/N=37.08, se consideró que los valores de C/N superiores a 40 disminuyen la incidencia de degradación de los sustratos causando inhibición de microorganismos contribuyentes de hidrógeno y la velocidad de descomposición es lenta (Chenlin *et al.* 2007), mientras que los valores de C/N menores a 25 conlleva a la pérdida de nitrógeno e hidrógeno por volatilización en forma de amoníaco (Parada, 2017).

Zhang *et al.* (2014) indica que cantidades excesivas de nitrógeno disminuyen los rendimientos de producción de hidrógeno y en cuanto a mayores niveles de carbono se favorecen los rendimientos de producción de hidrógeno. El DQO determinó la concentración de materia orgánica, pero causa la presencia de sustancias inorgánicas susceptibles de ser oxidadas.

3.2. Análisis del proceso productivo de fermentación oscura:

La fermentación oscura con las temperaturas analizadas presentó resultados que se observan en la gráfica 1. El rendimiento de producción máximo se presentó a temperatura de 55°C para la combinación con carga de 20 gSV produciendo un total de 1032 mL de

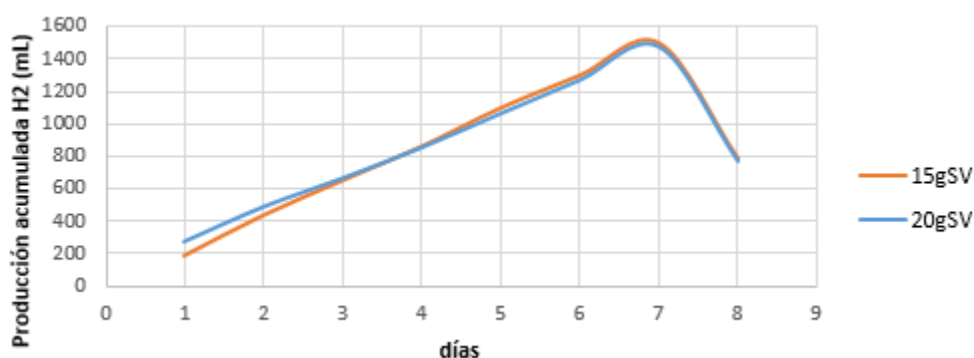
H₂, mientras que la combinación con carga de 15gSV presentó menor producción de 586 ml de H₂ con la misma condición de temperatura con tiempo operativo de 6 días ya que a partir del día 7 la producción presentó gas metano obligando a la finalización operativa del reactor. El comportamiento de potencial de H₂ fue similar para el reactor operado a temperatura de 35°C ya que presentó 602 mL de H₂ y 506 mL de H₂, respectivamente las combinaciones y su tiempo operativo fue de 11 días, sin presencia de gas metano. Los resultados evidencian que las combinaciones con carga de 20gSV arrojaron mejores rendimientos de producción de hidrógeno debido a las mayores y óptimas cantidades de sustrato, mientras que los rendimientos bajos de producción de hidrógeno se presentaron en las combinaciones con carga de 15gSV debido a la menor cantidad de sustrato disponible para el proceso metabólico de acidificación y es importante resaltar que la tasa excesiva de carga orgánica disminuye la producción a causa de la inhibición del sustrato (Ilgi *et al.*, 2018). Los mayores rendimientos para este estudio y otros según la literatura se presentan a temperaturas termofílicas debido a una mejor hidrólisis de compuestos lignocelulósicos, sin embargo, mantener esta temperatura es una desventaja porque el requerimiento de energía para calefacción y mantenimiento es mayor produciendo revisiones continuas en la operación y sobrecostos (Xin *et al.*, 2010). El reactor mesofílico presento desviaciones estándar inferiores al 13% mientras que el reactor termofílico presento una producción de H₂ con valores dispersos que equivalen a desviaciones estándar no superiores al 18% para todas las combinaciones. La mayor dispersión de datos para el reactor termofílico se ve influenciada por las dinámicas de estabilización de densidades poblacionales, cuya actividad depende de la reacción de alta aclimatación del afluente y debido a la falta continua de controles operativos que exigieron las altas temperaturas del reactor (Rincón *et al.*, 2010).



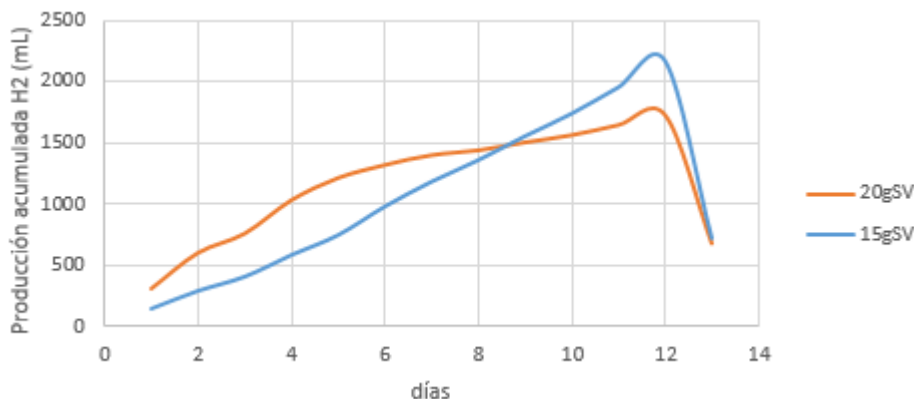
Gráfica 1. Desplazamiento total en fermentación oscura

En la gráfica 2 evidencia los resultados de operación del reactor a 55°C obteniendo una producción óptima de potencial de H₂ que se presentó entre los días 6 y 7 y el día 8 disminuye la producción. La combinación 20gSV obtuvo mayor producción de H₂ para

los días 1 y 2. La gráfica 3 muestra el comportamiento acumulativo de potencial de H₂ a condición de 35°C e indica que la combinación 20gSV en los primeros días muestra mayor producción en comparación con la combinación 15gSV; esta obtiene su mayor rendimiento entre el día 10 y 12 y cae la producción en el día 14. Se deduce que los mejores rendimientos de hidrógeno se dan gracias a una mejor transferencia de masa en el fermentador como lo muestra la combinación 20gSV en los primeros días de operación y en el día 12 para el reactor de 35°C (Montoya & Perez 2017). A condiciones termofílicas se considera manejar TRH cortos ya que se pueden presentar trazas de metano en la composición del gas como lo evidencia este estudio ya que la producción del día 7 se contaminó de metano por lo que se finalizó la operación del reactor y se despreció la productividad de dicho día.



Gráfica 2. Acumulación de hidrógeno en reactor de 55°C



Gráfica 3. Acumulación de hidrógeno en reactor de 35°C

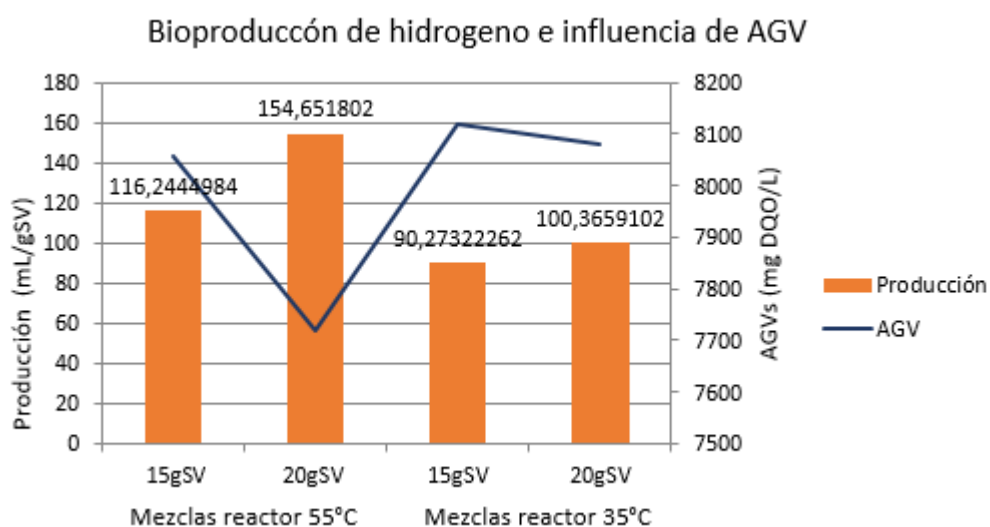
Los datos presentes en la Tabla 3 son los resultados de la caracterización para los dos reactores donde se evidencia que la mayoría de los sustratos tienen considerable contenido de materia orgánica, lo que indica un alto potencial de biodegradabilidad, también se demuestra la remoción de sólidos volátiles y sólidos totales que se produjeron

gracias a la actividad microbiana y se indica que la abundancia relativa de microorganismos estaba directamente relacionada con la eliminación de sólidos volátiles y disminución del sustrato (Zahedi, 2013). Esta relación de remoción también indica que la fermentación muestra una serie de interacciones de competencia por el sustrato entre los grupos microbiológicos y la temperatura (Rincón *et al.*, 2010). El factor de AGV toma valores de 7720 mg DQO/L a 12780 mg DQO/L que se relaciona con las tasas de potencial de hidrógeno de acuerdo a la capacidad de biodegradación, para este caso no se presentó ausencia de AGV pero se produjo un AGV mínimo de 7720 mg DQO/L que indica que toda la materia orgánica acidificada de dicha combinación puede presentar gas metano como se obtuvo a partir de la medición haciendo uso del Biogás 5000 que arrojó un promedio de 3.6% de metano en la composición del gas en las combinaciones del reactor termofílico.

Tabla 3. Caracterización final de los sustratos

Mezcla	Sólidos totales (%)	Sólidos volátiles (%)	Materia orgánica (%)	Ácidos grasos volátiles AGV (mg DQO/L)
Caracterización final residuo orgánico reactor a 55°C				
Combinación 20gSV	5.50	4.83	87.64	8080
Combinación 15gSV	7.71	6.78	87.88	7720
Caracterización final residuo orgánico reactor a 35°C				
Combinación de 20gSV	6.20	5.50	88.55	8055
Combinación 15gSV	4.50	3.71	80.85	12780

Fuente: Autores



Gráfica 4. Comparación producción de hidrógeno y AGVs

En la gráfica 4 se observa el potencial productivo de hidrógeno acompañado de la producción de ácidos grasos volátiles (AGV) que permitieron cuantificar la cantidad de materia prima que fue degradada para el proceso de fermentación oscura. Ambos son el resultado de procesos microbianos reflejo del metabolismo de los microorganismos productores de hidrógeno. De este modo, la distribución de AGV son aptos indicadores de la evolución de la producción de hidrógeno.

Los valores altos de concentración de AGV se registraron en el reactor mesofílico asociados a bajos rendimientos de potencial de hidrógeno debido al efecto que produce la baja temperatura sobre el desarrollo biológico de los microorganismos fermentadores; esta disminución de potencial de biogás se produce ya que la acumulación de formas no ionizadas de AGV inhiben los procesos de las bacterias (FAO, 2011). A su vez, la reducción de la concentración de AGV en el reactor termofílico se garantiza una conversión completa del biogás que se asocia al aumento del rendimiento de hidrógeno.

El rendimiento de hidrógeno está asociado a la formación de ácido acético y ácido butírico que favorece la producción (dos moles de hidrógeno son producidos con la producción de una mol de ácido butírico o de ácido acético) mientras que la producción de una mol de ácido propiónico consume 1 mol de hidrógeno (Antonopoulou *et al.*, 2008). De esta manera, la baja producción de hidrógeno a condición mesofílica pudo ser ocasionada por una producción más alta de ácido propiónico que consume hidrógeno (Li *et al.*, 2009). Las bajas producciones de hidrógeno también se asocian por la ruta de acético hacia metano que consiste en la acetogénesis por deshidrogenación en donde las bacterias son inhibidas por pocas cantidades de oxígeno y por consiguiente solo sobreviven en asociaciones con bacterias homoeacetogénicas y bacterias sulfato reductoras que consumen hidrógeno (Constanza *et al.*, 2015). También se determinó que a temperaturas termofílicas la asociación de bacterias adquiere mayor capacidad para metabolizar compuestos (Rincón *et al.*, 2010).

Los mejores potenciales de H_2 se obtuvieron a temperaturas termofílicas con valores de 154.65 mL/gSV y 116,24 mL/gSV de acuerdo a las combinaciones 20gSV y 15gSV con pH de 5 a 6 según lo recomiendan estudios de (Chen & Sung, 2006; Nathao *et al.*, 2013). La relación S/X para esta investigación se basó en las pruebas realizadas con relaciones de 0.5, 1.0 y 1.5 a pH inicial 5.0 según el análisis de efectos de los parámetros operativos sobre la producción de hidrógeno a partir de biomasa que identificaron que la relación de 1.5 favoreció la producción de H_2 obteniendo una producción de 60mL H_2 /gSV (Ghimire *et al.*, 2016). Con base a la literatura los diseños experimentales con relación S/X=7.5 o mayores no se recomiendan porque generan sobrecarga alimentaria, y los microorganismos acidogénicos convirtieron desperdicios de comida cambiando la condición de pH y sus resultados productivos de H_2 fueron bajos ya que se presentó el fenómeno de inhibición (Chen & Sung, 2006). Esta investigación maximizó los rendimientos midiendo TRH en días y la variabilidad de potencial de H_2 se debe a la heterogeneidad de los residuos sólidos orgánicos como residuos de verdura hortalizas y frutas varían su composición de carbohidratos que influyen en la capacidad fermentativa.

En un estudio previo obtienen un rendimiento de 310 mL de H₂/gSV que se considera un potencial mayor comparado con los 154 mL/gSV de potencial obtenidos en este estudio debido a que Valdez-Vázquez *et al.* (2005) operaron un reactor en modo continuo de secuenciación en condiciones de temperatura termofílica y pH de 5.5; es importante resaltar que dichos rendimientos se obtienen gracias a la eficiencia operativa del reactor y sus debidos controles que consistio en un lecho de lixiviación a partir de residuos de alimentos que varían su rendimiento productivo de H₂ de acuerdo a la variabilidad de productos.

3.3. Evaluación económica de producción de hidrógeno:

La plaza de mercado el Mortillo genera alrededor de 20 Ton de RSU al año, para tratar y valorizar estos residuos se diseñó una planta de producción eléctrica a escala real, la cual está compuesta por una serie de equipos dimensionados teniendo en cuenta las condiciones de operación de las pruebas experimentales realizadas (ver anexo 3); la producción de hidrógeno proyectada se estimó en función del promedio de producción de H₂ de la combinación 20gSV a temperatura de 55°C. En la tabla 4 se puede observar los equipos empleados para la producción de bio-hidrógeno y comercialización de energía eléctrica.

Tabla 4. Equipos del proceso productivo de producción de H₂

Equipo	Costo	
Intercambiador de calor tubular	COP	2607356.950
Triturador	COP	2500000.0
Tanque de depósito temporal	COP	7128085.670
Tanque de fermentación	COP	13543362.770
Compresor de hidrógeno (240 bar)	COP	2798833.0
Bomba centrífuga	COP	1330000.0
bandas transportadoras	COP	630605.440
Cromatógrafo	COP	9010120.0
Otros accesorios	COP	5666601.140
Pila de combustión	COP	49298228.0
Tanque de mezcla	COP	3217900.0

Fuente: Autores

3.3.1. Operaciones y equipos

- Tanque de almacenamiento: este equipo cumple la función de almacenar de forma segura 347.8 RSU/semana, su capacidad de almacenamiento es de 5m³.
- Triturador: el triturador orgánico eléctrico Tramontina TRO25 con motor de 2 hp bivolt cumple la función de reducir el volumen de materiales orgánicos triturándolos de forma eficiente. Es un equipo muy eficiente y compacto, capaz

de triturar los 347.83 Kg RSU sin problema alguno. En esta etapa se genera 0.85 Kg residuo/semana.

- Banda transportadora: se estimó una longitud de banda de transporte igual a 5 m, la cual se encarga de transportar los RSU triturados a la etapa de mezclado.
- Tanque de mezcla: la etapa de mezcla no se realizó en simultáneo con la etapa de fermentación, debido a que las condiciones de operación de las pruebas experimentales no se utilizó ningún tipo de mezcla continua. Esta etapa está comprendida por un tanque de mezcla con capacidad de carga de 5000L, y el tipo de mezclador es un agitador de pala, que opera a 125 rpm/min, el tanque mezcla 347Kg/semana. En esta etapa se presentan 7Kg de lixiviados.
- Intercambiador de calor: este equipo cumple la función de calentar a temperaturas termofílicas el reactor de forma continua, Envolvente exterior construida en Alucoil y plástico ABS. Cuerpo en acero inoxidable, serpentín en aleación de titanio, bomba de recirculación primaria y termostato de control de salida de inmersión, presión de trabajo primario de 10 bares y presión secundaria de trabajo de 3 bares.
- Fermentador: el inóculo será captado de la PTAR de Alpina de Sopo, Cundinamarca, el cual fue calificado como adecuado para generar hidrógeno. Se expondría a un pre-tratamiento térmico a alta temperatura entre 80 y 100 °C, para eliminar las cepas de microorganismos consumidores de hidrógeno o hidrogenófilos (Juárez-Hernández, 2009). La cantidad de agua e inóculo a utilizar se estimó con respecto a la cantidad de residuos a tratar, la densidad de SV; el volumen total a fermentar estimado es de 2818.041L / semana (6 días). La estimación hecha fue fundamental para poder dimensionar el fermentador a operar, el cual se estimaron las siguientes dimensiones:

Tabla 5. Dimensiones del fermentador

DIMESIONES DEL REACTOR	
Volumen del reactor (m3)	3.381657916
Altura	9.775768651
volumen cono (m3)	123.5134281
volumen cilindro (m3)	370.5402844

Fuente: autores

Teniendo en cuenta las dimensiones anteriores se utilizó un tanque de fermentación anaerobia con capacidad de 10 m³, normalmente usado para la industria cervecera y de alimentos. El fermentador genera 303.5 Kg de H₂/semana, 2050 Kg/semana de digestato, 234 Kg/semana de vapor de agua, y 230.55 Kg/semana de agua residual.

- Sistema de purificación y separación de gases: el sistema opera por cromatografía gaseosa, El porcentaje de H₂ de las mezclas se determina mediante cromatografía gaseosa en un cromatógrafo CK-GC102AF, utilizando el gas nitrógeno como carrier y una columna HP-MOLESIEVE de 30 m x 0,536 mm x 50,00 µm. La columna es no polar y tiene la capacidad de separar hidrógeno. El cromatógrafo cuenta con un inyector split/splitless y con un detector de conductividad térmica (TCD). el cual separa y monitorea la cantidad de hidrógeno disponible en la mezcla gaseosa. Es alimentado por un compresor de 3HP, la eficiencia de separación del sistema es del 80%, la estimación de producción de H₂ purificado es de 242.79 Kg/semana.
- Conversión de energía química a eléctrica: se estableció la utilización de una pila de combustible tipo PEM. La EOS3000 es la potencia adecuada para la mayoría de aplicaciones móviles como motocicletas y sistemas de energía de respaldo. Este sistema de celdas de combustible solo necesita una fuente de hidrógeno (hasta 36 L/min a la potencia máxima) y el compacto, el sistema de celda de combustible ligero entregará energía CC no regulada a un voltaje nominal de 48 V También se incluye en el precio el módulo accesorio que contiene el controlador de celda de combustible, la válvula de alivio de hidrógeno y el convertidor DC/DC para operar los ventiladores. Este módulo tiene dimensiones de 230mm x 170mm x 150mm y pesa 4 kg. La capacidad de generación eléctrica es de 8092.37Kw/semana, la cual se determinó teniendo en cuenta las conversiones mostradas en la tabla 6.

Tabla 6. Conversión utilizada para estimar la producción eléctrica.

Equivalencias caudal de hidrógeno - producción eléctrica*			
H ₂ (kg/h)	H ₂ gas (Nm ³ /h)	H ₂ líquido (l/h)	Energía (kWh)
1	11,12	14,12	33,33
0,0899	1	1,270	3,00
0,0708	0,788	1	2,359
0,0300	0,333	0,424	1
*Basadas en poder calorífico inferior			Fuente: ARIEMA

Fuente: (Centro nacional de Hidrógeno, 2018)

- 3.3.2. Factibilidad técnica:** la capacidad de producción de hidrógeno para un THR de 6 días de acuerdo con las estimaciones, alcanzaría los 303.5 KgH₂/semana. Sin embargo, el sistema de separación empleado solo recupera el 80% de hidrógeno presente en la mezcla, por ende, la cantidad de H₂ utilizado para la producción de energía eléctrica es de 242.79Kg/H₂.
- 3.3.3. Factibilidad ambiental:** el calentamiento global es una de las problemáticas que más alarman a los científicos hoy en día; uno de los gases efecto invernadero que ocasionan esta problemática es el dióxido de carbono, el cual es generado en este proceso de producción, sin embargo cabe resaltar que el CO₂ es proveniente de biomasa, y es por esto que se considera que no hay

emisiones netas de dicho gas (Reith, 2005). Ocasionalmente, los residuos generados por la fermentación, podrían ser utilizados para la generación de hidrógeno por medio de diferentes procesos biológicos, tales como la foto-fermentación o producción de metano (CH_4), teniendo en cuenta que se deberá emplear un segundo reactor anaerobio (Reith *et al.*, 2005).

3.3.4. Factibilidad económica: a continuación, se evidencia en la tabla 7 el estimado de la inversión inicial. Se tuvo en cuenta que los costos de inversión fueron estimados para un año.

En la tabla 8 se evidencian las estimaciones de los costos capitales y por consumo de energía por año de la planta de producción de hidrógeno, teniendo en cuenta que se asume como nulo el costo por adquisición de la materia prima y sin tener en cuenta costos de transporte.

Tabla 7. Estimación de la inversión inicial para el proyecto

Equipo	Costo estimado (\$)	Equipo	Costo estimado
Triturador	COP 2500000.0	bandas transportadoras	COP 630605.440
Tanque de depósito temporal	COP 7128085.670	Cromatógrafo	COP 9010120.0
Tanque de fermentación	COP 13543362.770	Otros accesorios	COP 5666601.140
Compresor de hidrógeno (240 bar)	COP 2798833.0	Pila de combustión	COP 49298228.0
Bomba centrífuga	COP 1330000.0	Tanque de mezcla	COP 3217900.0
Intercambiador de calor tubular	COP 2607356.950		
Inversión inicial estimada =COP 97'731.092.97			

Fuente: autores

Tabla 8. Estimación de los costos capitales y por consumo de energía anuales al año 2019.

Equipo	Costo (COP)	Potencia kW	Consumo eléctrico (kW/h) h=8280
--------	-------------	-------------	---------------------------------

Triturador	COP 2500000.0	1.49	12337.2
Tanque de depósito temporal	COP 7128085.670		
Tanque de fermentación	COP 13543362.770	20	165600
Compresor de hidrógeno (240 bar)	COP 2798833.0	1.8	14904
Bomba centrífuga	COP 1330000.0	2.2	18216
bandas transportadoras	COP 630605.440		0
Cromatógrafo	COP 9010120.0	1.5	12420
Otros accesorios	COP 5666601.140		0
Pila de combustión	COP 49298228.0	3	24840
Tanque de mezcla	COP 3217900.0	2.2	18216
Intercambiador de calor tubular	COP 7531143.190	20	165600
TOTAL COSTO CAPITAL : \$146'331.700.3COP			

Fuente: autores

Se espera que con una producción anual de hidrógeno igual a 13960.425 $Kg h_2/semana$, y que los costos anuales totales de la planta asciendan a COP146'331.700,3 el costo estimado de producción por Kg de hidrógeno sea igual a COP 10481.89/ $Kg h_2$.

3.3.5. Factibilidad financiera: en la determinación del VAN del proyecto de la planta de hidrógeno, los flujos netos de efectivo se estimaron por anualidades; los egresos están representados por las estimaciones de los costos totales por año (COP146'331.700,3) y se supondrá que éstos aumentarán cada año a un ritmo del 10%. El horizonte del proyecto será de 10 años, periodo de vida máximo de la mayoría de los fermentadores. Si la TMRA es del -10%, el VAN es igual a \$ \$82'260.564,329; se traduce en que la inversión NO se recuperaría a la TMRA correspondiente en un el flujo neto de efectivo calculados y con una ganancia adicional; por lo tanto, el proyecto se califica como económicamente no viable.

4. Conclusiones

Los mayores rendimientos productivos de hidrógeno se presentan a condiciones termofílicas ya que esta temperatura tiene gran influencia en la dinámica metabólica de microorganismos acidogénicos y con respecto a los tiempos de retención deben ser cortos para el reactor de 55°C para evitar la generación de trazas de gas metano. Para los dos reactores las mezclas 20gSV contiene mayor carga orgánica que beneficia la producción de hidrógeno y para la relación s/x debe ser balanceada ya que el exceso de materia orgánica inhibe el proceso metabólico de la fermentación oscura.

Para la producción de hidrógeno a nivel comercial se recomienda trabajar volúmenes grandes de sustrato y valorizar el sustrato final como fertilizante ya que puede contener trazas de nitrógeno y fósforo que se consideran componentes nutritivos para los cultivos.

La experimentación que se realizó a escala de laboratorio ha evidenciado que puede alcanzarse una mayor optimización y eficiencia utilizando plantas anaerobias de producción de H_2 , sin embargo la falta de almacenamiento del biogás, el alto costo de redes de distribución, y de las pilas de combustión generan una barrera frente a la producción a escala comercial; la evaluación económica realizada apunta a que el proyecto no es viable por tema de costos, ya que la inversión necesaria para satisfacer las características técnicas de una planta de producción de H_2 es muy alta, debido a que la suma de los flujos de fondos es menor a la inversión inicial.

La conclusión esencial de este proyecto es que se diseñó para la zona de estudio un ciclo para cero residuos y su aprovechamiento, sin embargo, no es factible tener un modelo energético de hidrógeno en su producción y uso en esta plaza de mercado.

El bio-hidrógeno producido por la planta diseñada requiere de un sistema de purificación y separación más eficiente, ya que la cromatografía gaseosa no genera una eficiencia alta de producción, ocasionando pérdidas de energía y de la relación costo-beneficio.

Para las pruebas a escala de laboratorio se recomienda emplear sistemas de agitación continua, con el fin de homogenizar el medio y asegurar una adecuada distribución de nutrientes, y así, obtener mejores rendimientos en las pruebas en batch.

Las metodologías tecnológicas para transformar energía química en eléctrica son altamente costosas si se piensan utilizar a una producción de escala relativamente pequeña, aún faltan muchos estudios para evaluar la capacidad de generación a bajo costo y a una alta eficiencia.

5. Bibliografía

- Akhlaghi, M., Polettini, A., & Pomi, R. (2018). *Fermentative H₂ production from food waste: parametric analysis of factor effects*. Bioresource Technology.
- Alejandra Sofía Teresa Ortegón, & J. (2011). Diagnostio ambiental de las plazas de mercado locales. En & J. Alejandra Sofía Teresa Godoy Ortegón. Bogotá.
- Alzate-Gaviria, L. M. (2007). Comparison of two anaerobic systems for hydrogen production from the organic fraction of municipal solid waste and synthetic wastewater. Mexico: International Journal of Hydrogen Energy.
- APHA. (2005). *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. Washington DC.
- Bedoya, A. (2007). Producción biológica de hidrógeno . Medellin: UN.
- Beedoya Andrea, C. J. (2008). Producción bilogica de hidrógeno.
- Campos, E. X. (2005). La digestión anaerobia y el compostaje. Madrid: Fundación Universitaria Iberoamericana Díaz de Santos.
- Cappai, G. (2014). An experimental study on fermentative H₂ production from food waste as affected by pH. PubMet.
- Cappai, G., & Munton, A. (2018). *Biohydrogen Production from Food Waste: Influence of the Inoculum-To-Substrate Ratio*. Environmental Engineering journal.
- Castro, L. P. (2017). Formulación de un plan de manejo ambiental para la plaza. Bogotá D.C: Universidad Distrital Francisco José De Caldas.
- Centro nacional de Hidrógeno. (2018). *Hidrógeno y pilas de combustible*. Obtenido de <https://www.cnh2.es/pilas-de-combustible/>
- Centro Nacional de Investigaciones Científicas. (2006). *La fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos como fuente potencial de producción de biogás*. Cuba: Revista CENIC Ciencias Biológicas.
- Chen, W. C., & Sung, S. (2006). *Kinetic study of biological hydrogen production by anaerobic fermentation*. International Journal of Hydrogen Energy.
- Chenlin Li, H. H. (2007). *Fermentative Hydrogen Production From Wastewater and Solid Wastes by Mixed cultures*. Hong Kong: Critical Reviews in Environmental Science and Technolog.

- Chunsheng Qiu, P. Y. (2017). *Effect of fermentation temperature on hydrogen production from xylose and the succession of hydrogen-producing microflora*. Tus-Sound Environmental Resources .
- Constanza Lucia, D. M. (2015). *Bacterias anaerobias: procesos que realizan y contribuyen a la sostenibilidad de la vida en el planeta*.
- De La Merced, D. (2012). *Evaluación de los parametros de un biodigestor anaerobio tipo continuo*. Journal Energy.
- Diana, P. P. (2017). *Evaluación del potencial de hidrógeno a partir de biomasa residual presente en Santander mediante procesos de codigestión anaerobia–estudio de caso*. Buacaramanga.
- Fang, H. H. (2002). Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture. Bioresource Technology,. Technology, Bioresource.
- FAO. (2011). *"Manual de Biogas"*.
- Francisco, J. a. (2017). *Producción de BioH₂ Por Fermentación Oscura Apartir de Pañales Desechables Usados*. Mexico.
- Fundación de la energía de la fundación de Madrid. (2003). *Energías renovables para todos*. Madrid España: Energías Renovables.
- Ghimire, A., & Frunzo, L. (2015). *A review on dark fermentative biohydrogen production from organic biomass: Process parameters and use of by-products*. Applied energy.
- Ghimire, A., Sposito, F., Frunzo, L., Trably, E., Escudié, R., Pirozzi, F., & Lens PNL, E. G. (2016). *Effects of operational parameters on dark fermentative hydrogen production from biodegradable complex waste biomass*. journal homepage.
- Giovanna Cappai, G. D. (2018). *Biohydrogen Production from Food Waste: Influence of the Inoculum-To-Substrate Ratio*. Sustainability.
- Henao, G. J. (2008). Aprovechamiento de los residuos sólidos orgánicos de Colombia. Antioquia: Universidad de Antioquia.
- Hernández, Alicia, J., González, Suarez F, S., & C. I. (2018). *Assessment of the Biohydrogen Production Potential of Different Organic Residues In Colombia: Cocoa Waste, Pig Manure and Coffee Mucilage*. Chemical Engineering Transactions .
- Hernando Castillo, G. A. (2014). *Plazas de mercado en Bogotá, generadoras de residuos y desarrollo*. Bogotá: Congreso Nacional de medio ambiente.
- I.O. Cabeza, R. L.-M. (2013). *Maximising municipal solid waste e Legume trimming residue mixture degradation in composting by control parameters optimization*. Journal of Environmental Management.

- Ilgi Karapinar, P. G. (2018). *The effect of hydraulic retention time on thermophilic dark fermentative biohydrogen production in the continuously operated packed bed bioreactor*. international journal of hydrogen energy.
- Jinming Pana, R. Z.-M. (2008). *Effect of food to microorganism ratio on biohydrogen production from food waste via anaerobic fermentation*. international journal of hydrogen energy.
- Juárez-Hernández, S. (2009). Factibilidad técnica y económica de la producción de hidrógeno a partir de lodos de tratamiento de agua. Ciudad de Mexico: Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).
- Lavagnolo, M. A. (2009). *Hydrogen and methane production from the organic fraction of MSW in a double phase lab scale plant*. International Waste Management and Landfill.
- Luo G, K. D. (2011). *Long-term effect of inoculum pretreatment on fermentative hydrogen production by repeated batch cultivations: homoacetogenesis and methanogenesis as competitors to hydrogen production*. Biotechnol Bioeng.
- Montoya Luisa, P. (2017). *Producción de Hidrógeno a partir de la fermentación de residuos agroindustriales de la piña*. Costa Rica.
- Morales Ginna, A. O. (2007). *Estudio de factibilidad técnico financiero de abono orgánico a partir de los desechos orgánicos de la plaza de Corabastos de Bogotá*. En U. d. Salle. Bogotá.
- Nathao, C., Sirisukpoka, U., & Pisutpaisal, N. (2013). *Production of hydrogen and methane by one and two stage fermentation of food waste*. international journal of hydrogen energy.
- Ortegón, A. S. (2016). *Diagnóstico ambiental de las plazas de mercado locales doce de octubre, Kennedy Y Trinidad Galán en la ciudad de Bogotá*. Bogotá D.C: Universidad Distrital Francisco José de Caldas.
- Rechtenbach, D., & R, S. (2009). *Combined bio-hydrogen and metahane production*. Twelfth International Waste Management and Landfill Symposium.
- Rechtenbach, D., Meyer, M., & Stegmann, R. (2008). *Discontinuous production of biohydrogen and biomethane from raw and waste materials by fermentation*. Twelfth international waste management and Landfill.
- Redondas, V. (2013). *Obtención de hidrógeno mediante la fermentación oscura de residuos de comida y lactosuero*. Universidad de Leon. España.
- Reith, R. W. (2005). *Dark Hydrogen fermentations*. Holanda: Dutch Biological Hydrogen Foundation.
- Rincón Maribet, R. N. (2010). *Estabilización anaerobia mesofílica y termofílica de lodos activados provenientes de la industria cervecera*.
- Rodriguez, A. R. (2017). *renovables, Análisis comparativo de los sistemas de producción de hidrógeno a partir de fuentes*. Sevilla.

- Rojas, J. M. (2012). *Comparación de metodos de determinación de densidad aparente*. Provincia de Chaco, Argentina: Centro Regional Chaco Formosa.
- ShihwuSung, S. K.-H. (2004). *Biological hydrogen production: Effects of pH and intermediate products*.
- Shin, S.-K. H.-S. (2004). *Performance of an innovative two-stage process converting food waste to hydrogen and methane*. . Daejeon, South Korea: Journal of the Air & Waste Management Association.
- Sinha, P. &. (2011). *An evaluative report and challenges for fermentattive biohydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy.
- Valdez-Vazquez, I. R.-L.-G.-V. (2005). *Semi-continuous solid substrate anaerobic reactors for H₂ production from organic waste: Mesophilic versus thermophilic regime*. J. Hydrogen Energy.
- WuHaiyun, C. (2010). *Optimization of volatile fatty acid production with co-substrate of food wastes and dewatered excess sludge using response surface methodology*.
- Xin Mei Guo, E. T. (2010). *Hydrogen production from agricultural waste by dark fermentation: A review*. international journal of hydrogen energy.
- Ya-Chieh Li, Y.-F. L.-Y.-L.-W. (2012). *Techno-economic evaluation of biohydrogen production from wastewater and agricultural waste*. international journal of hydrogen energy.
- Zahedi. (2013). *Hydrogen production from the organic fraction of municipal solid waste in anaerobic thermophilic acidogenesis: Influence of organic loading rate and microbial content of the solid waste*. Bioresource Technology.
- Zmora-Nahum, S. M. (2005). *Dissolved Organic Carbon (DOC) as a parameter of Compost Maturity*. Soil Biology and Biochemistry.