

Efecto de la configuración de reactores anaerobios de alta tasa en la producción de hidrógeno: biomasa fija y UASB-híbrido

Effect of high rate anaerobic reactor configuration on hydrogen production: packed-bed and hybrid-UASB

Efeito da configuração dos reatores anaerobios de alta tasa na producao de hidrogênio: biomasa fixa e UASB-hibrido

Diana Margarita Hernández Avilés; Dayana Katerine Grisales Penagos; Adela Tatiana Rodríguez Chaparro*

Programa de Ingeniería Civil. Universidad Militar Nueva Granada (UMNG), Cra 11 Nº 101-80, Bogotá-Colombia

*adela.rodriguez@unimilitar.edu.co

Fecha Recepción: 22 de noviembre de 2015 Fecha Aceptación: 6 de enero de 2016

Resumen

El objetivo de este estudio es comparar la producción de hidrógeno en un reactor de biomasa fija y de manto de lodos y flujo ascendente (Hybrid UASB). Se utilizó neumático triturado y anillos de Biopack como material de soporte. Los reactores fueron operados por 35 días con un tiempo de detención hidráulica de 12h y una carga orgánica volumétrica de 11,26gDQO/L.d, usando sacarosa como fuente de carbono. La producción porcentual promedio de hidrógeno fue de 45 y 48% para el reactor de biomasa fija y el reactor UASB-Híbrido, respectivamente. Con base en los resultados y análisis estadístico, se determinó que la configuración del reactor no influye en la producción de H, Adicional a lo anterior, se observó estabilidad en el proceso.

Palabras clave: ácidos volátiles totales, conversión de la sacarosa, energía renovable, fermentación natural.

Abstract

The aim of this study is to compare the hydrogen production on a packed-bed reactor and upflow anaerobic sludge blanket (Hybrid UASB). Crumb rubber (recycled tires) and Biopack rings were used as a support matrix. The reactors were operated for 35 days with hydraulic retention time of 12h and an organic volumetric load of 11.26gCOD/L.d, using sucrose as carbon source. The average hydrogen production was 45 and 48% for packed-bed reactor and Hybrid-UASB, respectively. Based on the results and the statically analysis, it was determined that the configuration of the reactor does not influence on the hydrogen production. Moreover, it was observed stability of the process.

Keywords: volatile fatty acids, natural fermentation, renewable energy, sucrose conversion.

Resumo

O propósito desse estudo foi comparar a produção de hidrogênio num reator de biomassa fixa e no reator de manto de lodos e fluxo ascendente (UASB-Hibrido). Foram utilizados como material de suporte pneu reciclado e anels de Biopack. Os reatores foram operados durante 35 dias com um tempo de detenção hidráulica de 12h e uma carga orgânica volumétrica de 11,26gCOD/L.d, com sacarose como fonte de carbono. O porcentual media produção de hidrogênio foi de 45 e 48% para o reator de biomassa fixa e o reator UASB-Hibrido, respectivamente. Com base nos resultados e a analise estadística, foi observado que a configuração do reator não influencia na produção do hidrogênio. Além disso, se encontrou que o processo foi estável.

Palabras-chave: ácidos voláteis totais, conversão de sacarose, energia renovável, fermentação natural.

Introducción

En las últimas décadas, la investigación sobre alternativas de fuentes de energías limpias y renovables se ha convertido en una prioridad para la política y la ciencia, debido a que diferentes estudios han indicado el aumento de la demanda energética y así mismo su futuro agotamiento. Algunas proyecciones realizadas por la Agencia Internacional de Energía (IEA), muestran un aumento en el consumo de energía del 60% para el año 2030, cifra que genera una gran preocupación en la actual economía mundial por ser fuertemente dependiente del combustible fósil. De otro lado, su uso para producir energía plantea varios problemas ambientales como contaminación y producción de gases de efecto invernadero [1].

Las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) son infraestructuras capaces de generar energía renovable que puede ser usada para fines propios [2]. Es usual que en las PTAR se utilicen aguas residuales domésticas o de una industria específica para mejorar las tasas de producción y rendimientos del biogás [3], el cual está compuesto comúnmente por metano (50-70%) y dióxido de carbono (30-50%), entre otros gases [4] como hidrógeno y nitrógeno. El metano y el dióxido de carbono son fuentes de energía renovable aceptables, pero también son gases de efecto invernadero que pueden contribuir a la contaminación del medio ambiente [5]. Por esta razón, la producción de hidrógeno a partir de la aplicación de procesos biológicos anaerobios en aguas residuales es reconocida como una mejor opción para generar energía.

El gas de hidrógeno (H₂) representa una alternativa prometedora a los combustibles fósiles, es una fuente ambientalmente segura y renovable que ha empezado a ser considerada como "el combustible del futuro" porque produce agua durante su combustión y no carbono cuando se utiliza como combustible [6]. El hidrógeno es una eficiente fuente de energía (122kJ/g), con 2,75 veces más energía contenida que cualquier otro hidrocarburo, puede ser convertido en energía eléctrica y/o mecánica y térmica [7].

Según Das D *et al.* [8], el hidrógeno se puede extraer de los combustibles fósiles, el agua y la materia biológica. En el último caso, los compuestos orgánicos son fermentados por bacterias que liberan H_2 por medio de hidrogenasas y la eliminación de los electrones generados durante la degradación de los carbohidratos. Estas bacterias

pueden producir H₂ a un alto nivel, día y noche y sin luz. Además, al crecer y multiplicarse pueden proporcionar al sistema de producción con nuevos microorganismos rápidamente. Comparado con otros procesos, la fermentación oscura es uno de los procesos más atractivos [9] por usar la capacidad de los anaerobios estrictos o facultativos, tales como Clostridium, Enterobacter y Bacillus para producir H₂ y ácidos grasos volátiles (ácido acético, ácido butírico, ácido propiónico, etc.) a partir de materias primas orgánicas complejas [1]. Como se reporta en la literatura, los carbohidratos son el sustrato más eficaz para la producción de H₂ por fermentación oscura [10]. Por lo tanto, los residuos y las aguas residuales ricos en sacarosa y carbohidratos, como los son residuos de alimentos de fabricación, suero de queso, aguas residuales de fábricas de azúcar, aguas residuales de bodegas de arroz, etc., son las materias primas adecuadas para la producción de H₂ [11].

Dos tipos principales de reactores se emplean comúnmente para experimentos continuos y semi continuos [12]: (i) reactores de biomasa suspendida, en el que las bacterias fermentativas forman flocks de biomasa que se mezclan continuamente con las aguas residuales, y (ii) reactores de biopelícula, donde las bacterias fermentativas crecen en la superficie del material de soporte, formando un biofilm. [1]. Se considera que los reactores anaerobios de alta tasa como, los reactores de biomasa fija y los reactores tipo UASB son sistemas económicamente viables que han reportado notoriamente producciones de hidrógeno [13], utilizando tiempos de detención hidráulica (TDH) entre 2-24h para los UASB [14] y TDH entre 4-24h para los PBR [15] con cargas orgánicas entre 6,5-51,4gDQO/Ld [16].

De acuerdo a las condiciones de operación, se ha observado que los reactores UASB pueden presentar mayores tasas de producción de hidrógeno que los reactores de biomasa fija, utilizando como fuente de carbono la glucosa, debido a que la inoculación en la fase líquida de un reactor UASB es más rápida que la inoculación en la fase sólida de un reactor de biomasa fija [17]. Así mismo, se demostró que el reactor UASB tiene un mejor rendimiento en la producción de hidrógeno por su capacidad de transferencia de masa entre las comunidades microbianas y el sustrato [18,19]. El objetivo de este estudio es comparar la producción de hidrógeno a partir de dos configuraciones diferentes de reactores biológicos, reactor de lecho fijo (PBR) y reactor de biomasa

en suspensión (UASB) utilizando como medios de soporte neumático triturado y anillos de Biopacks respectivamente. Aplicando una carga orgánica volumétrica de 11,26gDQO/m³d y fuente de carbono sacarosa con un TDH de 12h.

Materiales y Métodos

Reactores Anaerobios

Se utilizaron dos tipos de reactores anaerobios de alta tasa y flujo ascendente, a saber: un Reactor de biomasa fija (R_1) y un Reactor tipo UASB-Híbrido (R_2) . Los dos reactores se construyeron con geometría cilíndrica y material de acrílico transparente (polimetilmetacrilato, PMMA). Las dimensiones fueron las siguientes: para el reactor R, la altura, el diámetro interno y el volumen fueron de 675mm, 74mm y 1,8L, respectivamente; para el reactor R_a la altura, el diámetro interno y el volumen fueron de 700mm, 74mm y 3L. En la parte superior se colocó una campana y un deflector de 60mm y 70mm de diámetro, respectivamente para hacer una separación adecuada de los gases y sólidos. La Figura 1 muestra una fotografía del montaje y el material de soporte utilizado en cada uno.



Figura 1. Esquema de los reactores Anaerobios R1 y R2. AF=Afluente; EF=Efluente.

Materiales de soporte

En el reactor R_1 se utilizó como medio de soporte neumático triturado reciclado. El Neumático se caracterizó por medio de un análisis granulométrico [20], que resultó en valores del diámetro entre

2,36-4,75mm y un coeficiente de uniformidad de 1,48. La altura del lecho y la porosidad fue 580mm y 62%, respectivamente. En el caso del reactor R_2 , se utilizaron anillos de Biopack, dentro de los cuales se colocó un núcleo de espuma de poliuretano; esta modificación se realizó con la finalidad de mejorar la adherencia de la biomasa en los reactores UASB, de acuerdo con estudios previos realizados por el Grupo de Tratamiento de Agua en este mismo tipo de sistemas. Los Biopack son anillos tipo Biomax PFC-1, fabricados con polietileno de alta densidad que presentan un área superficial específica de 950m²/m³. Para conformar una altura de lecho de suspensión de 100mm se utilizaron 94 unidades de anillos.

Agua sintética

Se preparó un agua residual utilizando sacarosa como fuente de carbono siguiendo las recomendaciones de Carminato VM [21], a la cual se le adicionó una concentración de 5630mg/L para mantener el valor de la carga orgánica volumétrica de 11,26gDQO/m3d. Este valor de carga se tomó a partir de estudios previos realizados por el Grupo de Investigación en Tratamiento de Agua para reactores de lecho fijo utilizando el neumático triturado como material de soporte [22]. También, se adicionaron micronutrientes con una concentración de 36,38mgCH₄N₂O/L, 1,58mgNiSO₄6H₂O/L, 7,90mg FeSO₄7H₂O/L, 0,79mgFeCl,6H,O/L,6,51mgCaCl,2H,O/L,0,13mg CoCl₂2H₂O/L, 0,11mgSeO₂/L, 16,94mgKH₂PO₄/L, 4,11mgK₂HPO₄/L y 8,72mgNa₂HPO₄2H₂O/L.

Inoculación y operación

El reactor R_1 se inoculó utilizando la fermentación natural. Este proceso consiste en permitir que el agua sintética inicie contacto con el aire y la temperatura ambiente durante 3 días previos a la operación [23]. Después, el agua fermentada se recircula en su totalidad a través del reactor R_1 durante 7 días. Para el reactor R_2 (UASB-Híbrido), se utilizó el agua previamente fermentada y recirculada procedente del reactor R_1 , esto con el fin de incrementar la adherencia de la biomasa en el reactor UASB-Híbrido, según estudios previos realizados por el Grupo de investigación en Tratamiento de Agua.

Los reactores $R_1 y R_2$ fueron operados en régimen continuo con temperatura controlada de 35 ±1°C. El pH inicial del agua residual sintética se ajustó a 5,48 ±0,34 por adición de Ácido clorhídrico 10N (HCL) y Bicarbonato de sodio (500mgNaHCO₃/L), lo anterior con el fin de facilitar un ambiente ácido para inhibir la actividad metanogénica [24,25,26]. Los reactores fueron operados durante 35 días con una carga orgánica volumétrica de 11,26gDQO/m³d y un tiempo de detención hidráulica (TDH) de 12h que se controló mediante una bomba peristáltica de marca Masterflex L/S. Tanto el valor de la carga orgánica como el valor del TDH, se seleccionaron con base en los resultados de experimentos previos que se han realizado en el Laboratorio de Saneamiento Ambiental de la Universidad Militar Nueva Granada.

Análisis de laboratorio

El gas hidrógeno y los demás componentes de biogás (Nitrógeno y Dióxido de Carbono) se determinaron por cromatografía de gases utilizando un detector TCD en un cromatógrafo de marca GC-Agilent 7890^a, usando el Argón como gas de arrastre y una columna capilar tipo Carboxen 1010 plot (longitud 30m, diámetro interno 0,32mm, capa interna de fase estacionaria 25µm). La cuantificación de biogás para cada uno de los reactores se realizó tres veces por semana con dos réplicas adicionales.

Ecuaciones 1 y 2 se utilizaron para calcular tanto la conversión de sacarosa como la producción de ácidos volátiles totales durante el proceso. Porcentaje de conversión de sacarosa

% Conversión de Sacarosa =
$$\frac{\left(S_0 - S_f\right)}{S_0} * 100$$
 (1)

En la cual S_0 es la concentración de sacarosa en el afluente, y S_f es la concentración de sacarosa en el efluente.

Porcentaje de producción ácidos volátiles totales.

$$\% AVT = \frac{\left(AVT_f - AVT_0\right)}{AVT_f} * 100$$
 (2)

En la cual AVT_{θ} es la concentración de ácidos volátiles totales en el afluente, y AVT_{f} es la concentración de ácidos volátiles totales en el efluente.

La concentración de Ácidos Volátiles Totales (*AVT*), Alcalinidad, Sólidos Suspendidos Totales (SST), Sólidos Suspendidos Volátiles (SSV), Azúcares, Demanda Química de Oxígeno (DQO) y pH se midieron siguiendo las metodologías descritas en Ripley LE *et al.* [27] y APHA [28]. Los ensayos se realizaron tres veces por semana para el afluente y los efluentes de los reactores R₁.Todos los datos fueron analizados por medio de la estadística descriptiva y un análisis ANOVA con un nivel de significancia $\rho < 0,05$ utilizando el *software* ORIGIN PRO 8.0.

Resultados y Discusión

Configuración de los reactores y estabilidad en la producción de hidrógeno

En el reactor R₁ se obtuvo un promedio de producción de hidrógeno similar al del reactor R₂, 45 ± 3% y 48 ±15%. La Figura 2 muestra que los datos del R₁ y R₂ son cercanos al valor medio indicando estabilidad en el proceso. Sin embargo, en el reactor R₂ se observa un valor de producción de hidrógeno más bajo que el reactor R1 (8%), el cual correspondió al primer día de operación. Lo anterior puede indicar que la configuración del R₂ y la estrategia utilizada para generar inóculo favorece la producción rápida del gas hidrógeno. Sin embargo, otros factores como el pH inicial y la concentración del sustrato también pueden intervenir en la producción de hidrógeno y la composición del biogás [29], por lo cual estos fueron fijados previamente de acuerdo a los estudios mencionados anteriormente.

Se observó la presencia de otros gases tales como el dióxido de carbono y nitrógeno. Para el reactor R_1 , la producción promedio de dióxido de carbono y nitrógeno fue de 44±8% y 11±8%, respectivamente; mientras que para el reactor R_2 , la producción de dióxido de carbono y nitrógeno fue de 30±11% y 22±11%, respectivamente. Vale la pena mencionar que durante la operación de los reactores no hubo presencia de metano.



Figura 2. Diagrama de cajas para producciones de hidrógeno en reactores R₁ y R₂.

Comparación de la producción de hidrógeno en los reactores

En la Tabla 1 se muestran las producciones de hidrógeno ya reportadas previamente por otros autores que realizaron investigaciones similares. Muchas de estas investigaciones han sido realizadas aplicando técnicas de inoculación complejas que pueden acarrear mayores costos; así mismo, el uso de materiales para la fijación de masa como la arcilla o los nanotubos de carbón pueden contribuir a la explotación y consumo de recursos de difícil acceso.

Tipo de reactor	Características del sistema		Producción de Hidrógeno	
			(Referencia)	
UASB	Tratamiento térmico (mezcla de inóculos no anaeróbicos), agua sintética (glucosa): 7gDQO/Ld, arcilla expandida	24	50 (Álzate-Gaviria LM <i>et al</i> . [17])	
Biomasa Fluidizada	Tratamiento térmico (lodo UASB), agua sintética (glucosa): 96gDQO/Ld, arcilla expandida	1	51 (Barros AR <i>et al</i> . [6])	
Biomasa Fija	Fermentación natural, agua sintética (sacarosa): 24gDQO/Ld, polietileno reciclado de baja densidad	2	49,8 (Lima DM y Zaiat M [30])	
UASB- Pelicula fija	I ratamiento térmico (lodo digeridos), agua residual (industria aceite de palma): 51,8gDQO/Ld, anillos de biopack	12	50 (Mohammadi P <i>et al</i> . [18])	
UASB	Lodo UASB (industria de zumo de frutas), agua sintética (Lactosa): 35gDQO/Ld	24	47,7 (Kisielewska M <i>et al</i> . [31])	
UASB	Tratamiento térmico (lodo anaeróbico), agua sintética (glucosa): 24gDQO/Ld, nanotubos de carbono	8	46 (Si B <i>et al</i> . [19])	
Biomasa Fija	Tratamiento térmico (lodo anaeróbico), agua sintética (glucosa): 96gDQO/Ld, anillos de polietileno	2	39,6 (Si B <i>et al</i> . [19])	
UASB Hibrido	Fermentación natural. Recirculación 7 días. Agua sintética (Sacarosa:11,26gDQO/Ld, anillos de biopack		45 (Este estudio)	
Biomasa fija	con núcleo de espuma de poliuretano, Ilanta triturada reciclada		48 (Este estudio)	

Tabla 1. Reactores tipo UASB y de biomasa fija utilizados para la producción de hidrógeno.

La producción de hidrógeno en este estudio en el reactor R₁ (Neumático triturado) fue parcialmente menor a la obtenida por Lima DM y Zaiat M [30], debido a que estos aplicaron una concentración menor de sustrato, por lo que se puede afirmar que utilizar concentraciones altas de sustrato puede inhibir la producción de hidrógeno, tal observación fue también citada por Van Ginkel SW y Logan B [32]. Para reactores tipo UASB, Álzate-Gaviria LM et al. [17] y Mohammadi P et al. [18] reportaron un promedio de producción de hidrógeno similar al obtenido en esta investigación, sin embargo se destaca que el rendimiento del reactor R, fue mejor, debido a que en la inoculación de éste se utilizó un proceso natural y sencillo; adicional a esto, también se evitó aplicar recirculación durante la operación del reactor tal y como lo realizó Mohammadi P et al. [18]. Por otro lado, la producción hidrógeno obtenida se asemeja más a la producción de hidrógeno obtenida por Kisielewska M et al. [31], aun cuando éste aplica una carga orgánica y un TDH mayor a los utilizados en este estudio.

Producción de ácidos volátiles totales

En este estudio, se considera que la producción de ácidos volátiles totales para los reactores R, y R₂ fue estable durante los 35 días de operación. En la Figura 3 se muestra que en ambos reactores la concentración de AVT del efluente fue mayor al 90%. A pesar que la producción de AVT fue alta, la producción de hidrógeno no superó el 50% para ninguno de los dos sistemas, indicando que no siempre la presencia de ácidos volátiles conlleva a optimizar la producción de hidrógeno. Un estudio realizado por Cardeña R et al. [33], indican que producciones altas de ácidos volátiles inhiben la producción de hidrógeno, estos autores observaron valores de producción de hidrógeno entre 77 y 87% y valores de AVT entre 21 y 51%, por lo que concluyeron que valores bajos de AVT contribuyen al alto rendimiento en la producción de hidrógeno. Esta misma observación la indican autores como Trad Z et al. [34]. Por lo cual, regular la producción de AVT en los reactores anaerobios utilizados para producción de hidrógeno puede ser un indicador para mejorar la estabilidad y rendimiento.



-■— % Producción de Hidrógeno , ---▲--- % Producción de AGV

Figura 3. Variación temporal de la producción de hidrógeno y producción de ácidos volátiles totales en los reactores R, y R,.

Conversión de sacarosa

La Figura 4 muestra la producción de hidrógeno y la conversión de sacarosa para el reactor R_1 y R_2 respectivamente. El promedio de sacarosa utilizado en el afluente fue de 5630mg/L. Los resultados indican una conversión de sacarosa en ambos reactores. Según Barca C *et al.* [1] los sustratos basados en glucosa y sacarosa para producción de hidrógeno mostraron mayor eficiencia de conversión que las aguas residuales domésticas y los carbohidratos complejos.

Esto debido a que los azúcares simples como la glucosa y la sacarosa son fácilmente biodegradables, mientras que la fermentación de carbohidratos complejos como el almidón, celulosa y hemicelulosa entre otros, se enfrentan a una primera etapa de hidrólisis a monosacáridos antes de ser utilizado para la producción de H_2 [10].

En el reactor R_1 (Neumático triturado) se observó un promedio de conversión de sacarosa de 55 ± 10% con un porcentaje de producción de H_2 de 45%. El reactor R_2 (Anillos de biopack) presentó un promedio de conversión de sacarosa de 41 ± 11%, y de producción de hidrógeno 48%. Autores como Barros *et al.* [6], observaron una conversión de glucosa estable del 90% en reactores de biomasa fluidizada con neumático triturado en tiempos de detención hidráulica de 2, 4, 6 y 8h y en reactores de biomasa fluidizada con material PET del 90% en tiempos de detención hidráulica de 6 y 8h. Barca *et al.* [1], indica rangos de conversión de sustratos de 22% a 100% para reactores de biomasa fija, y de 7% a 100% para reactores de biomasa fluidizada.

Los mayores porcentajes de conversión de sacarosa en el R, fueron 70 y 69% en el día 7 y 24 de operación, sin embargo, los porcentajes de producción de H₂ para estos mismos días fueron los más bajos, a saber 41 y 44%, respectivamente. El mayor porcentaje de conversión en el R₂ fue de 63% en el día 13 de operación con una producción de H₂ de 53%. A partir este día, el R₂ presentó comportamiento estable en la conversión de sacarosa y la producción H₂. Fontes DM y Zaiat M [30] reportan un comportamiento similar en un reactor de biomasa fija con material de soporte en polietileno de baja densidad a los 23 días de operación; definen este comportamiento como el final de la fase transitoria y el comienzo de la fase estable.



Figura 4. Variación temporal de la producción de hidrógeno y conversión de sacarosa en los reactores R, y R,.

Test ANOVA

El análisis de varianza (ANOVA) para los datos experimentales de producción de hidrógeno se presenta en la Tabla 2. La hipótesis de igualdad fue comprobada por los valores de probabilidad (ρ) . El valor de ρ encontrado es mayor al nivel de significancia de 0,05, lo que sugiere que los promedios de la producción de hidrógeno en los reactores analizados no presentan diferencias significativas, con un 95% de confiabilidad. Lo anterior indica que en la configuración no influyó en la producción de hidrógeno que se obtuvo en el estudio.

Iabla 2. ANOVA para la produccion de hidrogeno.								
	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	Valor F	Valor p	Valor crítico F		
Modelo	49,11	1	49,12	0,48	0,5	4,38		
Error	1956,68	19	102,98					
Total	2005,79	20						

-

Conclusiones

En este estudio se encontró que la configuración de los reactores no ejerce una influencia directa en la producción de hidrógeno operando con TDH de 12h y un valor de carga volumétrica de 11,26gDQO/L.d. Adicionalmente, se observó que con una producción cercana al 90% de AVT, la producción de hidrógeno no supera el 50 % para ninguno de los casos. La presencia inmediata de hidrógeno en los primeros días de operación del reactor tipo UASB-Híbrido puede ser atribuida a las modificaciones que se realizaron al material de fijación y a la estrategia de inoculación. Lo anterior permite abrir la posibilidad de utilizar reactores UASB no solo para la producción de metano sino para la producción de otro tipo de energía renovable como el hidrógeno.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Vicerrectoría de Investigaciones de la Universidad Militar Nueva Granada por la financiación del proyecto ING 1756 - 2015 y al grupo de investigación de tratamiento de agua por brindar la oportunidad de generar conocimientos.

Referencias bibliográficas

- [1] Barca C, Audrey S, Ranava D, Giudici-Orticoni MT, Ferrasse JH. Anaerobic biofilm reactors for dark fermentative hydrogen production from wastewater: A review. Bioresour. Technol. 2015;185:386-98.
- [2] Reinders M, Beckhaus P, Illing F, Misz U, Riße H, Schroder M, et al. Biogas as a source for

producing hydrogen at wastewater treatment plants e EuWaK e A pilot project. Int J Hydrogen Energy. 2015;40(28):8601-6.

- [3] Pisutpaisal N, Chananchida N, Sirisukpoka U. Biological Hydrogen and Methane Production in from Food Waste in Two-stage CSTR. Energy Procedia. 2014;50:719-22.
- Shen Y, Linville JL, Demirtas MU, Mintz MM, [4] Snyder SW. An overview of biogas production and utilization at full-scale wastewater treatment plants (WWTPs) in the United States: Challenges and opportunities towards energy-neutral WWTPs. Renew. Sustainable Energy Rev. 2015;50:346-62.
- [5] Cakir FY, Stenstrom MK. Greenhouse gas production: A comparison between aerobic and anaerobic wastewater treatment technology. Water Res. 2005;39(17):4197-203.
- [6] Barros AR, Tallarico MA, Sakamoto IK, Maintinguer SI, Amâncio MB, Silva EL. Performance evaluation and phylogenetic of characterization anaerobic fluidized bed reactors using ground tire and pet as support materials for biohydrogen production. Bioresour. Technol. 2011;102(4):3840-7.
- [7] Kapdan IK, Kargi F. Bio-hydrogen production from waste materials. Enzym. Microb. Technol. 2006;38(5):569-82.
- [8] Das D, Veziroglu TN. Hydrogen production by biological process: a survey of literature. International Journal of Hydrogen Energy. 2001;26(1):13-28.
- [9] Nath K, Das D. Improvement of fermentative hydrogen production: various approaches. Appl. Microbiol. Biotechnol. 2004;65(5):520-9.
- [10] Show KY, Lee DJ, Chang JS. Bioreactor and process design for biohydrogen production.

Bioresour. Technol. 2011;102(18):8524–33.

- [11] Lin CY, Lay CH, Sen B, Chu C, Kumar G, Chen C, Chang J. Fermentative hydrogen production from wastewaters: a review and prognosis. Int. J. Hydrogen Energy. 2012;37(20):15632–642.
- [12] Jung K, Kim D, Kim S, Shin H. Bioreactor design for continuous dark fermentative hydrogen production. Bioresour. Technol. 2011;102(18):8612–20.
- [13] Li WW, Yu HQ. Biohydrogen Production with high-rate bioreactors. En: Biofuels. Pandey A, Larroche CI, Ricke SC, Dussap CG, Gnansounou E, editors. Estados Unidos: Elsevier Inc. Academic Press; 2011.p. 537-67.
- [14] Yu H, Zhu Z, Hu W, Zhang H. Hydrogen production from rice winery wastewater in an upow anaerobic reactor by using mixed anaerobic cultures. Int J Hydrogen Energy. 2002;27(11-12):1359-65.
- [15] Chang FY, Lin CY. Biohydrogen production using an up-flow anaerobic sludge blanket reactor. Int J Hydrogen Energy. 2004;29(1):33-9.
- [16] Nunes Ferraz ADJ, Zaiat M, Gupta M, Elbeshbishy E, Hafez H, Nakhla G. Impact of organic loading rate on biohydrogen production in an up-flow anaerobic packed bed reactor (UAnPBR). Bioresour. Technol. 2014;164:371-9.
- [17] Alzate-Gaviria LM, Sebastian PJ, Pérez-Hernández A, Eapen D. Comparison of two anaerobic systems for hydrogen production from the organic fraction of municipal solid waste and synthetic wastewater. Int J Hydrogen Energy. 2007;32(15):3141-6.
- [18] Mohammadi P, Ibrahim S. High-rate fermentative hydrogen production from palm oil mill effluent in an up-flow anaerobic sludge blanket-fixed film reactor. Chemical Engineering Research and Design. 2014;92(10):1811-7.
- [19] Si B, Li J, Li B, Zhu Z, Shen R, Zhang Y, et al. 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). Int J Hydrogen Energy. 2015;40(35):11414-21.
- [20] I.N.V.E-123. Análisis granulométrico por tamizado. Bogotá, Colombia: Instituto Nacional de vías (INVIAS); 2007.
- [21] Carminato VM. Influência do cálcio na produção biológica de hidrogênio a partir de

águas residuárias em biorreatores anaeróbios (tesis maestria). São Paulo, Brasil: Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo; 2013.

- [22] Mendez AA, Hernández DM, Torres YV, Chaparro AT. Influencia del medio de soporte en la producción de biohidrógeno a partir del tratamiento de aguas residuales de la industria cervecera utilizando reactores de biomasa inmovilizada y flujo ascendente (Informe Colciencias). Bogotá, Colombia: Universidad Militar Nueva Granada; 2015.
- [23] Leite JAC, Fernandes BS, Pozzi E, Barboza M, Zaiat M. Application of an anaerobic packedbed bioreactor for the production of hydrogen and organic acids. Int. J. Hydrogen Energy. 2008;33(2):579-86.
- [24] Hafez H, Nakhla G, Naggar MHE, Elbeshbishy E, Baghchehsaraee B. Effect of organic loading on a novel hydrogen bioreactor. Int J Hydrogen Energy. 2010;35(1):81-92.
- [25] Wei J, Liu ZT, Zhang X. Biohydrogen production from starch wastewater and application in fuel cell. Int J Hydrogen Energy. 2010;35(7):2949-52.
- [26] Mohan SV, Babu VL, Sarma PN. Anaerobic biohydrogen production from dairy wastewater treatment in sequencing batch reactor (AnSBR): effect of organic loading rate. Enzyme Microb. Technol. 2007;41(4):506-15.
- [27] Ripley LE, Boyle WC, Converse JC. Improved alkalimietric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. J Water Pollut Control Fed. 1986;58(5):406-11.
- [28] APHA. Standard methods for the examination for water and wastewater. 20th ed. Washington, DC, Estados Unidos: American Public Health Association/American Water Works Association/ Water Environmental Federation; 1998.
- [29] Van Ginkel S, Sung S, lay J. Biohydrogen Production as a Function of pH and Substrate Concentration. Environ. Sci. Technol. 2001;35(24):4726-30.
- [30] Lima DM, Zaiat M. The influence of the degree of back-mixing on hydrogen production in an anaerobic fixed-bed reactor. Int J Hydrogen Energy. 2012;37(12):9630-5.
- [31] Kisielewska M, Debowski M, Zielinski M. Improvement of biohydrogen production using a reduced pressure fermentation. Bioprocess Biosyst Eng. 2015;38(10):1925-33.

- [32] Van Ginkel SW, Logan B. Increased biological hydrogen production with reduced organic loading. Water Res. 2005;39(16):3819-26.
- [33] Cardeña R, Moreno G, Valdez-Vazquez I, Buitrón G. Optimization of volatile fatty acids concentration for photofermentative hydrogen production by a consortium. Int J Hydrogen

Energy. 2015;40(48):17212-23.

[34] Trad Z, Akimbomi J, Vial C, Larroche C, Taherzadeh MJ, Fontaine JP. Development of a submerged anaerobic membrane bioreactor for concurrent extraction of volatile fatty acids and biohydrogen production. Bioresour. Technol. 2015;196:290-300.