

Indicadores de innovación sobre la producción de biohidrógeno por fermentación oscura mediante análisis de patentes

Innovation indicators in biohydrogen production by dark fermentation based on patent analysis

Astrid C. Angel-Ospina¹ Katherine Mina² Sofia Castaño² Fiderman Machuca-Martínez²

¹Université du Québec, École de Technologie Supérieure (ÉTS) Research Group in Nano-engineered Optoelectronic Materials & Advanced Devices-NOMAD. Montreal, Canada.

²Universidad del Valle, Escuela de Ingeniería Química. Research Group on Advanced Processes for Environmental and Biotechnological Innovations-BIOX ENERGY. Cali, Colombia

Resumen

Introducción: Ante la urgencia de transformar el sistema energético global para alcanzar la neutralidad de carbono, la producción de hidrógeno (H₂) mediada por microorganismos se consolida como una tecnología clave hacia una sociedad baja en carbono. En particular, la fermentación oscura (FO) destaca por su bajo requerimiento energético y su capacidad de utilizar diversos sustratos orgánicos.

Objetivos: Presentar una revisión crítica de la evolución tecnológica de la fermentación oscura mediante el análisis de patentes y publicaciones científicas registradas entre 2002 y 2022.

Metodología: Se analizaron 106 patentes y 469 publicaciones científicas, evaluando palabras clave, tendencias temporales, liderazgo por países, clasificación tecnológica, nivel de citación y comportamiento tecnológico mediante curvas en S.

Resultados: Las palabras clave más frecuentes fueron "fermentación", "fermentación oscura" y "producción de H₂", evidenciándose una transición hacia términos como "metabolitos", "residuos alimentarios" y "celdas de combustible biológicas", lo que sugiere un desplazamiento hacia aplicaciones tecnológicas y sistemas bio-electroquímicos. Desde 2006 se observa una creciente disparidad entre publicaciones y patentes, reflejando una brecha entre investigación e innovación. Estados Unidos y China lideran en patentes vencidas, indicando desarrollo temprano pero ralentización comercial. El código C12P3/00 y el dominio "Biotecnología" concentran la mayoría de las invenciones. El bajo nivel de citación de patentes evidencia desafíos de accesibilidad y predominancia del conocimiento teórico. Las curvas en S revelan estancamiento tecnológico asociado a barreras de eficiencia y escalabilidad.

Conclusiones: Aunque la FO posee alto potencial como ruta sostenible para producir H₂, su implementación industrial y competitividad requieren superar limitaciones técnicas y fortalecer la transferencia efectiva hacia aplicaciones tecnológicas maduras.

Palabras clave: Bio-H₂, Fermentación oscura, Bio-reactor, Análisis de patentes.

Abstract

Introduction: Given the urgency of transforming the global energy system to achieve carbon neutrality, microorganism-mediated hydrogen (H₂) production has emerged as a key technology toward a low-carbon society. In particular, dark fermentation (DF) stands out due to its low energy requirements and its ability to utilize diverse organic substrates.

Objectives: To present a critical review of the technological evolution of dark fermentation through the analysis of patents and scientific publications registered between 2002 and 2022.

Methodology: A total of 106 patents and 469 scientific publications were analyzed, evaluating keywords, temporal trends, country leadership, technological classification, citation levels, and technological behavior using S-curves.

Results: The most frequent keywords were "fermentation," "dark fermentation," and "H₂ production," with a transition toward terms such as "metabolites," "food waste," and "biological fuel cells," suggesting a shift toward technological applications and bioelectrochemical production systems. Since 2006, a growing disparity between scientific publications and patents has been observed, reflecting a gap between research and innovation. The United States and China lead in expired patents, indicating early development but commercial slowdown. The C12P3/00 code and the "Biotechnology" domain concentrate most inventions. The low citation level of patents highlights accessibility challenges and the predominance of theoretical knowledge. S-curve analysis reveals technological stagnation associated with efficiency and scalability barriers.

Conclusions: Although DF shows high potential as a sustainable route for H₂ production, its industrial implementation and competitiveness require overcoming technical limitations and strengthening effective knowledge transfer toward mature technological applications.

Keywords: Bio-H₂, Dark fermentation, Bio-reactors, Patent analysis.

¿cómo citar?

Angel-Ospina AC, Mina K, Castaño S, Machuca-Martínez F. Indicadores de innovación sobre la producción de biohidrógeno por fermentación oscura mediante análisis de patentes. Ingeniería y Competitividad, 2026, 28(1) e-30114858

<https://doi.org/10.25100/iyv.v28i1.14858>

Recibido: 25/04/25

Revisado: 22/06/25

Aceptado: 21/01/26

Online: 04/02/26

Correspondencia

astrid-carolina.angel-ospina.1@ens.etsmtl.ca

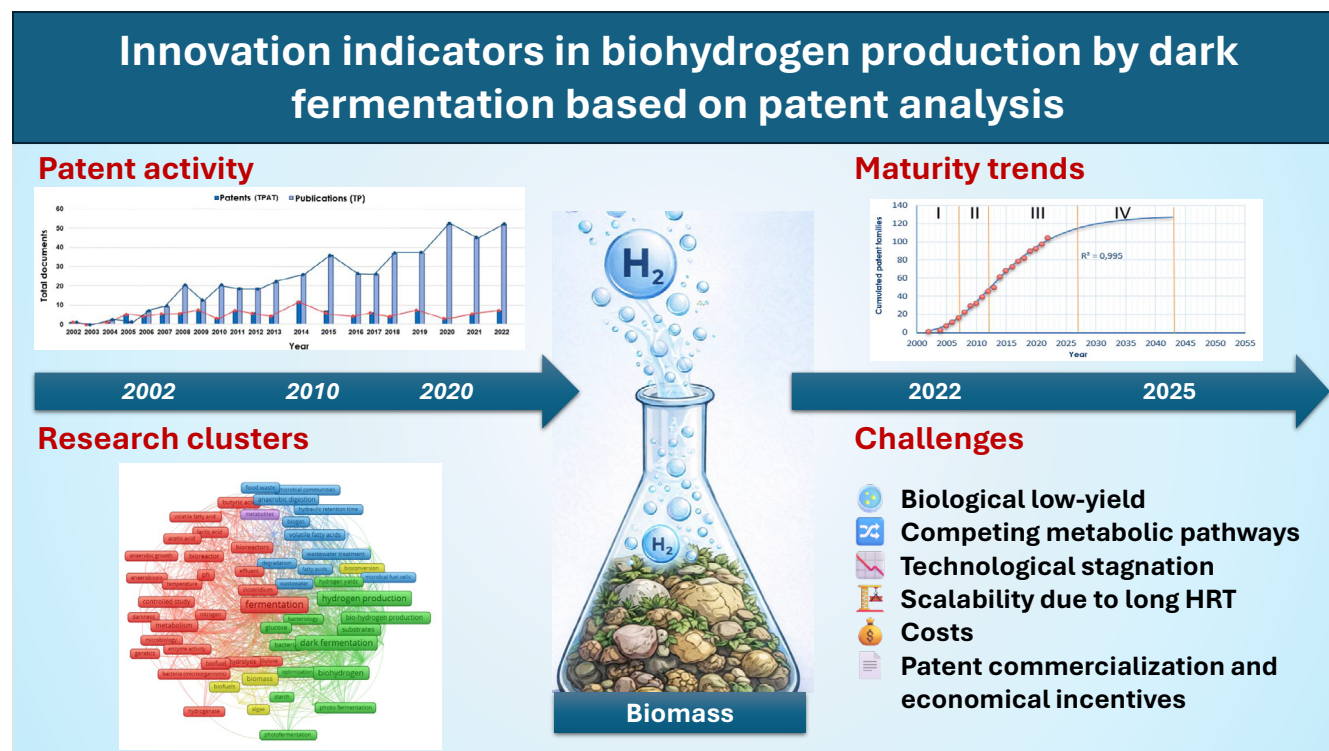


El artículo se realizó con el objetivo de analizar el panorama tecnológico y científico de la producción de hidrógeno mediante fermentación oscura (FD), una ruta biológica para la generación de H₂. Específicamente, el estudio buscó evaluar la madurez tecnológica de esta vía mediante un Informe de Panorama de Patentes (PLR) sistemático, respaldado por análisis bibliométrico, clasificación de códigos IPC, mapeo de coocurrencia, análisis de redes de cooperación internacional y modelado de curvas S de evolución y madurez tecnológica. La motivación principal fue evaluar el potencial de la FD como una alternativa sostenible y económicamente viable, y una tecnología complementaria a tecnologías más consolidadas, como la electrólisis alimentada por fuentes de energía renovables.

1. Madurez tecnológica avanzada pero impacto industrial limitado: Utilizando el modelo de Gompertz y el análisis de curvas S, se identificó que la fermentación oscura (FD) se encuentra actualmente en una fase de madurez tecnológica (Tasa de Madurez Tecnológica, TMR $\approx$ 83%), con una Vida Útil Remanente Esperada (VRE) de 33 años. Sin embargo, esta madurez no se ha traducido en una consolidación comercial o una fuerte competitividad en comparación con otras tecnologías de producción de hidrógeno. Los autores sugieren que el número de puntos de datos influyó en el cálculo de estos indicadores, que son sensibles al tamaño del conjunto de datos analizados. 2. Desconexión entre la producción científica y tecnológica: Se encontró una correlación moderada ($r = 0,549$) entre las publicaciones científicas y las patentes, lo que indica una brecha entre la investigación académica y la innovación aplicada. Esta brecha puede estar influenciada tanto por factores técnicos (como la viabilidad y la escalabilidad) como por factores relacionados con el negocio (como los incentivos del mercado y los marcos de políticas públicas). 3. Dominio del dominio de la biotecnología en las patentes: La mayoría de los desarrollos tecnológicos protegidos se encuentran dentro del dominio de la biotecnología, particularmente en relación con el uso de microorganismos y la optimización de los procesos de fermentación. 4. Baja cooperación internacional en ciertas oficinas de patentes: Mientras que países como Estados Unidos y Sudáfrica mostraron altos niveles de colaboración internacional (CR), otras jurisdicciones, como China, demostraron una estrategia de innovación más orientada a lo nacional. 5. Estancamiento en la innovación exploratoria: El análisis de los indicadores de exploración (R_t) y explotación (I_t) sugiere una transición hacia la consolidación y explotación tecnológica, en lugar de la exploración de nuevos conceptos y códigos IPC, lo que podría limitar la aparición de invenciones disruptivas.

Estos resultados permiten: Identificar cuellos de botella tecnológicos que dificultan el despliegue comercial del hidrógeno deshidrogenado (FD) para la producción de H₂. Orientar las estrategias de I+D e innovación, especialmente en áreas subdesarrolladas como el diseño escalable de biorreactores, la integración con tecnologías electroquímicas y la mejora de catalizadores biológicos. Formular políticas informadas mediante información basada en la evidencia sobre la madurez real y la competitividad de las rutas del hidrógeno biológico, enfatizando la necesidad de incentivos específicos para que el FD desempeñe un papel en la transición energética. Relevancia regional para América Latina, mostrando cómo estas tecnologías pueden incorporarse a los sistemas energéticos utilizando recursos residuales disponibles localmente.

Graphical Abstract



Introducción

La creciente dependencia de los combustibles fósiles, como el carbón, el petróleo y el gas natural, responsables de aproximadamente el 80% de la demanda energética global, plantea serias preocupaciones medioambientales debido al calentamiento global y a la emisión de gases de efecto invernadero (GEI) (1–3). Aunque se están explorando diversas fuentes renovables como solar, hidroeléctrica, eólica, biogás, entre otras, su adopción se enfrenta a limitaciones operativas que las hacen viables solo en determinadas regiones y épocas del año (4) así como limitaciones regulatorias que limitan su impacto a gran escala (5). En este contexto, hidrógeno (H_2) se presenta como una alternativa energética estratégica, dada su alta densidad energética (con un valor calorífico menor de 120 MJ/kg, equivalente a 2,4 veces el metano y casi tres veces el de la gasolina) y la posibilidad de generar emisiones neutras en carbono (6). Sin embargo, alrededor del 95% de la H_2 anual se basa en combustibles fósiles (7), que ha impulsado el interés en métodos biotecnológicos como la fotofermentación (PF), la digestión anaerobia, la fermentación oscura (DF) y la electrólisis microbiana (2,8,9).

A diferencia de otros métodos de bio- H_2 DF destaca por su independencia frente a la luz (permitiendo producción 24/7), y versatilidad del sustrato (9), y tasas de producción volumétricas más altas en comparación con PF (10) de combustión limpia y renovabilidad, el hidrógeno es un combustible que se cree que puede transformar la estructura energética mundial. Las tecnologías de producción de biohidrógeno aprovechan eficazmente los recursos de biomasa residual y producen hidrógeno de alta pureza. En los últimos años se han logrado mejoras en el proceso de producción de biohidrógeno. Sin embargo, faltan datos operativos y análisis de sostenibilidad de plantas piloto que sirvan de referencia para las operaciones comerciales. En este informe, basado en el acoplamiento espectral, el efecto térmico y las propiedades de flujo multifásico de la producción de hidrógeno, se presentan sistemas de producción continua de biohidrógeno a escala piloto (fermentación oscura y fotofermentación). Sin embargo, simultáneamente genera cantidades significativas de ácidos grasos volátiles (AGV), que actúan en detrimento de la bio- H_2 Producción (6,11–13). En los últimos 20 años, se han publicado numerosos artículos sobre DF con el objetivo de aumentar la H_2 la producción optimizando factores clave como el pH, la temperatura, los nutrientes y los sustratos (11,14,15). Aunque así, la FO todavía enfrenta desafíos técnicos significativos relacionados con la baja eficiencia de conversión de materia orgánica, la acumulación de subproductos y la estabilidad del proceso a escala piloto, especialmente influenciada por el diseño del reactor y la configuración del proceso.

Aunque la literatura científica ha avanzado en la optimización de vías biotecnológicas y la mejora genética de microorganismos (16), el desafío de escalar el proceso a niveles industriales persiste. La integración del análisis de patentes se vuelve esencial, ya que permite identificar la madurez tecnológica de DF, las principales tendencias de investigación y escalado, y la detección de brechas críticas en innovación que deben abordarse para su implementación comercial.

Este análisis abarca dos décadas de patentes y publicaciones científicas (2002–2022), un periodo considerado representativo para captar la evolución tecnológica en el campo de la producción de bio- H_2 a través de DF. Esta elección se basa en dos razones fundamentales. Primero, desde una perspectiva metodológica, seleccionar 2022 como año límite garantiza la integridad del conjunto

de datos, ya que muchas solicitudes de patente están sujetas a la "regla de los 18 meses", es decir, no se publican inmediatamente después de su presentación. Analizar patentes más recientes podría introducir sesgo debido a la infranotificación de documentos aún confidenciales. En segundo lugar, desde un punto de vista tecnológico, la producción de bio- H_2 comenzó a adquirir relevancia científica y técnica alrededor de 2004. El rango de 20 años no solo permite evaluar el desarrollo del conocimiento histórico, sino también explorar las correlaciones entre la investigación académica y la actividad de patentes. Este paralelismo entre la evolución científica y tecnológica es clave para identificar brechas, tendencias emergentes y oportunidades de innovación. Finalmente, este análisis también puede aportar resultados que proporcionen información valiosa para promover la investigación y desarrollo (R&D) en el campo, así como para orientar la toma de decisiones en el contexto de la producción de bio- H_2 a través de DF, tanto en Colombia como a nivel global.

Métodos

Búsqueda por palabras clave, ecuación de búsqueda, recogida y refinamiento de datos

Se realizó una búsqueda sistemática de información relacionada con DF para H_2 producción, cubriendo el periodo 2002–2022. Los datos se obtuvieron de dos fuentes principales: la base de datos de patentes Orbit Intelligence (17) y ScienceDirect para recopilar artículos y palabras clave relevantes para las ecuaciones de búsqueda (véase la Tabla 1). Se consideraron principalmente artículos de investigación y revisión. Para maximizar la cobertura temática, herramientas como el mapa conceptual Pearl de la OMPI (18) se usaron. Las ecuaciones de búsqueda se refinaron con operadores booleanos para asegurar la relevancia y precisión de los resultados. En cuanto a las patentes, los resultados de búsqueda se filtraron hasta el año 2022, incluyendo todas las patentes registradas durante ese año; Sin embargo, debido al periodo de latencia de 18 meses entre la presentación y la publicación de la patente, es posible que algunas de estas patentes se hayan publicado durante 2023. La Figura 1 describe el proceso.

Tabla 1. Busca patentes y publicaciones.

Base de datos	Consulta de búsqueda	Resultados	Fecha estimada de búsqueda
Órbita	= ((DARK + 1D FERMENT+)/TI/AB/CLMS/DESC/ODES/ADB/KEYW AND(+HYDROGEN)/TI/AB/CLMS/DESC/ODES/ADB/KEYW AND (??? REACTOR)/TI/AB/CLMS/DESC/ODES/ADB/KEYW) AND"C12P – 003"/IC	124 patentes	06/28/2023
Science Direct	= TITLE – ABS – KEY((dark * W/1 ferment *)AND (* hydrogen)AND(; ?? reactor)) AND PUBYEAR > 2001 AND PUBYEAR < 2023 AND (EXCLUDE(DOCTYPE))	469 publicaciones	06/28/2023

Fuente: propia elaboración

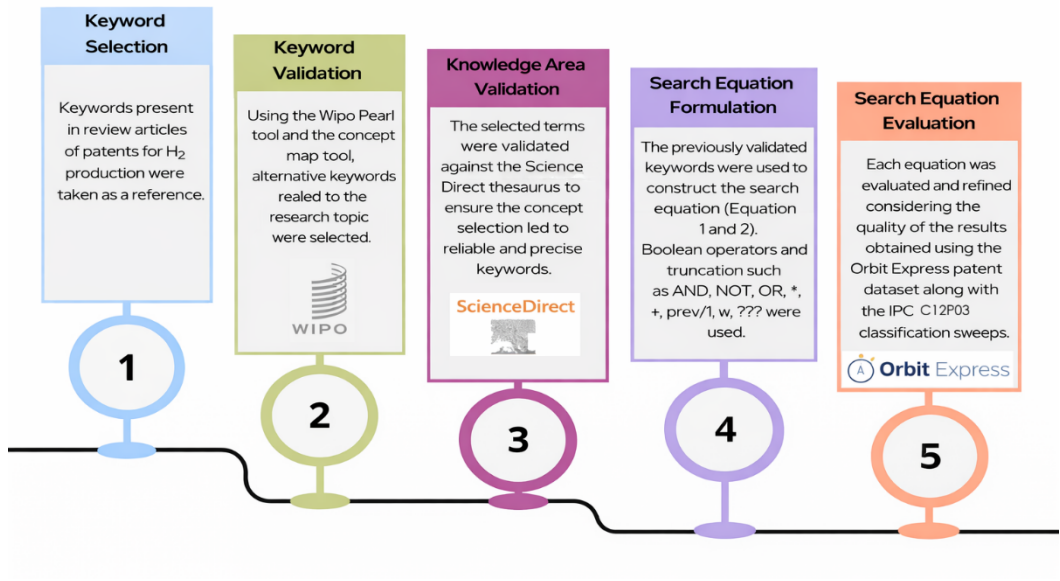


Figura 1. Esquema general para la búsqueda de patentes. Fuente: Elaboración propia del autor

Análisis bibliométrico de palabras clave

Se realizó un análisis de coocurrencia de palabras clave utilizando los registros obtenidos con VOSviewer (19), permitiendo la identificación de agrupaciones temáticas a través de grupos. Los mapas conceptuales se visualizaron basándose en el año medio de publicación para detectar líneas de investigación emergentes y su evolución temporal. Este enfoque permite reconocer áreas de mayor actividad investigadora y su dinamismo, sin hacer juicios cualitativos sobre tecnologías específicas (20). Además, se analizó la evolución de los códigos IPC (Clasificación Internacional

de Patentes) y los dominios tecnológicos (TD), lo que permitió identificar los puntos críticos tecnológicos y su relación con la evolución de conceptos científicos predominantes en el campo de las DF.

Indicadores de patentes y análisis de tendencias

El análisis de patentes se estructuró en tres niveles: rendimiento, mapeo tecnológico y análisis de tendencias (véase la Figura 2). El rendimiento se evaluó utilizando indicadores como el número de publicaciones, las citas y la relevancia tecnológica, cuando las publicaciones se asocian con la productividad y las citas reflejan el impacto e influencia de los documentos (21). El mapeo tecnológico permitió explorar las relaciones estructurales entre patentes utilizando herramientas como Intellixir y VOSviewer. La exploración (Rt) y explotación (Es) se utilizaron indicadores, donde el primero describe la razón de los IPC usados recientemente en el periodo r () al total de IPC en el periodo de estudio t (), y esta última se define como la razón entre el número total de CPI utilizados en los periodos t y T-1 () al total de IPCs en el periodo t (). Otros indicadores utilizados incluyeron redes de cooperación (RC), relevancia tecnológica (TR) y actividad tecnológica (TA), ya que permiten estimar la actividad y relevancia de una cartera de patentes en una tecnología específica. La Tabla 2 describe las ecuaciones utilizadas en este análisis.

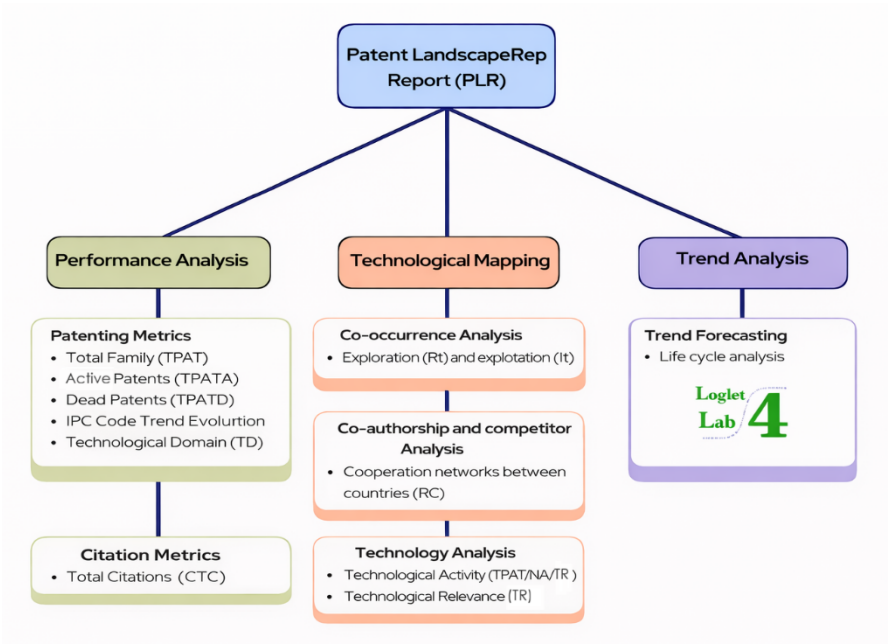


Figura 2. Indicadores para el análisis de patentes. Fuente: (22) y basada en información de (21)

Tabla 2. Ecuaciones de mapeo tecnológico

Indicadores	Abreviatura	Unidades	Ecuación
Exploración en el periodo t	Rt	%	$R_t = \frac{n_t^* * 100}{n_t}$
Explotación en el periodo t	Es	%	$I_t = \frac{n_t^i * 100}{n_t}$
Redes de cooperación	RC	$\frac{No\ cooperation\ networks}{Patents}$	$RC = \frac{No.\ nodes}{TPAT}$
Relevancia tecnológica	TR	$\frac{Active\ patents}{Year}$	$TR = \frac{TPATA}{NAYT}$
Actividad tecnológica	Te ayudo	$\frac{Total\ families}{Patent/Year}$	$TA = \frac{TPAT}{NAYT}$

Fuente: propia elaboración

Para el análisis de tendencias tecnológicas, se aplicaron modelos matemáticos de curvas en S para caracterizar el ciclo de vida de DF. Los enfoques más comúnmente utilizados en la literatura son los modelos de Gompertz y Logística. Siguiendo la metodología propuesta por Ampah et al. (23), el modelo de curvas de Gompertz (Ecuación 1) fue seleccionado en este estudio para analizar el ciclo de vida de patentes y publicaciones acumuladas. Software Loglet Lab, versión 4 de 2022-12-04 (24), se utilizó para realizar el análisis de predicción, determinando los coeficientes fundamentales de ambas curvas mediante iteraciones de Monte Carlo.

(Ecuación 1) $y = ke^{-e^{-r(t-tm)}}$

donde y (t) representa la variable dependiente de la curva S, es decir, las publicaciones anuales acumuladas, t representa la variable de tiempo, r es un parámetro del modelo, tm es el tiempo medio y K es el número máximo de publicaciones.

Finalmente, basándose en estos modelos, se calcularon indicadores como la Tasa de Madurez Tecnológica (TMR), la Vida Útil Restante Esperada (ERL) y las Posibles Solicitudes de Patente (PPA) con ecuaciones. 2-4 (25), proporcionando una visión cuantitativa del estado y la proyección de las tecnologías sin hacer comparaciones críticas entre ellas. El TMR, con valores entre 0 y 1, indica lo cerca que está una tecnología de alcanzar su desarrollo máximo. Cuando el TMR supera el umbral de desarrollo de 0,5, se considera que la tecnología ha alcanzado su madurez. El ERL se utiliza para estimar cuánto tiempo tardará en alcanzar la saturación. Las ecuaciones utilizadas para estimar TMR, ERL y PPA se muestran a continuación.

(Ecuación 2)
$$TMR(\%) = \frac{k_0}{k} * 100$$

(Ecuación 3)
$$ERL(t) = t_k - t_0$$

(Ecuación 4)
$$PPA(N^{\circ} de documentos) = k - k_0$$

donde k_0 y k representan el número acumulado de patentes en el tiempo t_0 y en el punto de saturación t_k , respectivamente.

Resultados

Análisis de rendimiento

Métricas de patentes

En el análisis de la evolución temporal de las familias de patentes (TPAT) y las publicaciones totales (TP) sobre la producción de Bio-H₂ vía DF, se examinaron 469 artículos científicos y 106 patentes, recopilando datos de publicaciones científicas y patentes registradas entre el año 2000 y 2023. El creciente interés en el desarrollo sostenible y la gestión de residuos ha impulsado la investigación en Bio-H₂ durante las últimas dos décadas, lo que ha llevado a la aparición de tres tecnologías principales para la generación de Bio-H₂: (a) biofermentación (incluyendo DF y PF), (b) bio-fotólisis (directa e indirecta) y (c) sistemas bioelectroquímicos como las células de electrólisis microbiana (MEC). La Figura 3 presenta un mapa completo de estas tres vías de producción de Bio-H₂. Figura 3.

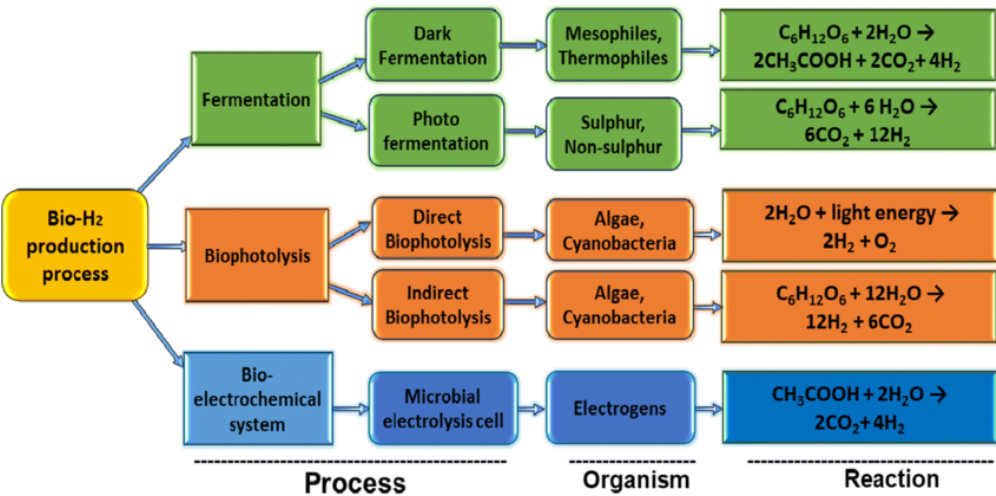


Figura 3. Mapa general de los procesos de producción biológica de bio-H₂. Fuente: (26).

Dentro de la vía de fermentación, además de DF, PF también permite Bio-H₂ generación. Sin embargo, la PF se realiza utilizando bacterias fotosintéticas (bacterias moradas dependientes de la luz), que en presencia de luz solar natural o artificial son capaces de degradar diversos sustratos de carbono como carbohidratos, materia orgánica, biorresiduos y ácidos orgánicos para generar H₂ y CO₂ (8). Se ha demostrado que algunos parámetros, como la alta demanda energética del proceso, H₂ la reoxidación, la baja actividad enzimática de la nitrogenasa y la disponibilidad limitada de materia orgánica adecuada son limitaciones importantes de la PF (2). Por esta razón, este método suele acoplarse con DF en procesos de dos o varias etapas para aumentar la H₂ rendimiento de producción, aprovechando PF's capacidad para generar H₂ de VFAs que se generan durante DF (27).

La bio-fotólisis, también conocida como fotosíntesis de división del agua, es un proceso biológico en el que se utilizan microorganismos fotosintéticos como cianobacterias y microalgas verdes para convertir el agua en H₂ en presencia de la luz del sol. En este método, la enzima FeFe-hidrogenasa es esencial para las microalgas verdes, mientras que las cianobacterias heterocistos utilizan nitrogenasa (8). Estos microorganismos utilizan solo agua y luz, y en el caso de la bio-fotólisis indirecta, también pueden emplear CO atmosférico. Sin embargo, la bio-fotólisis indirecta sigue en una fase muy temprana de desarrollo y requiere aplicaciones más prácticas (28).

Finalmente, sistemas bioelectroquímicos para Bio-H₂ la producción, especialmente las células de electrólisis microbiana (MECs), ha surgido como una tecnología innovadora que ha despertado interés en los últimos años. También conocidos como celdas de electrólisis biocatalizadas o electrofermentación, estos sistemas pueden configurarse como configuraciones de cámara única o doble cámara separadas por una membrana de intercambio de protones, en la que los microorganismos oxidan materia orgánica en el ánodo, generando electrones que se transfieren al cátodo, donde se combinan con protones para formar hidrógeno molecular (H₂). Esta tecnología permite el uso de aguas residuales orgánicas como sustrato, ofreciendo una vía eficiente y sostenible para Bio-H₂ Producción (8).

En los últimos años, la DF ha sido preferida frente a la bio-fotólisis y la PF o se ha utilizado en combinación con ellas debido a la dependencia de estas dos últimas en la luz y microorganismos que pueden ser sensibles a condiciones oxidativas, aumentando los costes del proceso. La Figura 4 muestra la evolución científica (TP) y tecnológica (TPAT) de DF, destacando la tendencia anual de publicación de patentes (línea roja). Entre 2002 y 2005, tanto las publicaciones como las patentes fueron relativamente bajas. Sin embargo, a partir de 2006 se observó un aumento notable en el TP, con el mayor crecimiento registrado entre 2020 y 2022. Esta tendencia se alinea con el creciente interés global en las fuentes de energía renovable, promoviendo una bioeconomía circular y reduciendo el impacto medioambiental (29). En comparación, la tendencia de producción de patentes (TPAT) se mantuvo relativamente baja y estable. Entre 2005 y 2022, se observa una divergencia notable entre la evolución de los indicadores TP y TPAT, lo que sugiere que esta tecnología aún enfrenta barreras para su implementación más allá de entornos de laboratorio controlados. Figura 4.

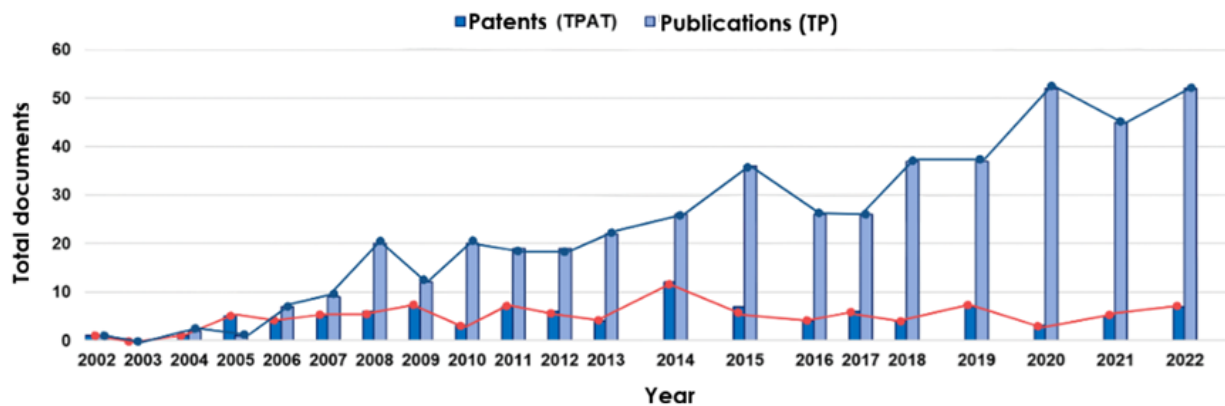


Figura 4. Evolución temporal de los indicadores TP y TPAT en fermentación oscura. Fuente: propia elaboración

El estado del arte indica que esta dificultad está asociada a la escalada de procesos y la configuración de biorreactores, principalmente debido a la complejidad de la cinética biológica involucrada. La ecuación de Gompertz se ha utilizado tradicionalmente para modelar H_2 la producción, aunque su naturaleza empírica limita la capacidad predictiva bajo condiciones variables, como diferentes tipos y concentraciones de sustratos, temperatura y pH (30). En respuesta, modelos mecanicistas como ADM1, originalmente diseñados para la metanogénesis, han sido adaptados con éxito para describir H_2 y producción de VFA en DF (31), integrando parámetros fisicoquímicos y bioquímicos clave. Esta transición hacia modelos más robustos refleja los esfuerzos por superar las limitaciones técnicas que han obstaculizado la transferencia tecnológica y la explotación comercial de Bio- H_2 .

En general, la mayoría de los inventos se centran en enfoques biológicos de Bio- H_2 producción utilizando diversas materias primas (biomasa pretratada, materia orgánica rica en almidón, celulosa, lodos, residuos de cocina, biomasa de la industria vinícola y xilosa) y procesos como la fermentación recirculada, la fermentación en dos etapas con cepas mixtas y la fermentación con microorganismos incrustados para maximizar la eficiencia y reducir el impacto ambiental (32–34). Por ejemplo, la Fracción Orgánica de Residuos Sólidos Municipales (OFMSW) es una de las materias primas más investigadas y patentadas. Consiste en residuos alimentarios que contienen una gran proporción de carbohidratos biodegradables. Las plantas de tratamiento de aguas residuales también generan grandes volúmenes de lodos residuales o biosólidos, que contienen carbohidratos y proteínas y que se han utilizado en el H_2 generación. Sin embargo, el lodo requiere un pretratamiento como acondicionamiento alcalino o esterilización para facilitar la generación. Cabe destacar que el CN104372030 de patentes, el más citado en 2014, implica un método para producir H_2 y CH_4 mediante fermentación combinada de lodos y residuos de cocina (33).

También se utilizan residuos agrícolas como paja de arroz y trigo, mazorcas de maíz, cáscaras, bagazo, rastrojos y residuos de biomasa vegetal, que generalmente contienen celulosa, hemicelulosa y lignina, así como residuos de ganado como restos forrajeros, sólidos de estiércol animal y aguas residuales que contienen orina y heces. (13,14,35). Por ejemplo, la invención de Fanhe et al. (36), patente número CN107012195B, describe un método para H_2 producción mediante fermentación de paja agrícola utilizando una población bacteriana mixta. En este proceso,

la concentración de paja en el reactor se mantuvo entre 10 y 40 g/L, a una temperatura controlada de 36°C y una agitación constante de 100 rpm. Bajo estas condiciones, máxima H₂ la producción oscilaba entre 65 y 186 mL de H₂ por cada 100 mL de medio de fermentación, demostrando el potencial de los residuos agrícolas como sustrato viable para la bio-H₂ generación vía DF.

Para evaluar la posible correlación entre la producción de publicaciones científicas y la actividad de patentes relacionadas con DF, se realizó un análisis de correlación (véase la Figura 5). Este análisis ayuda a comprender la relación entre la actividad investigadora, representada por la tendencia en las publicaciones científicas, y los esfuerzos en invención, innovación o comercialización, que suelen estar asociados con las solicitudes de patentes. Aunque los artículos científicos generalmente reflejan la investigación fundamental y los avances teóricos, las patentes son más indicativas de investigación aplicada e innovaciones que pueden o no tener potencial comercial. Identificar una correlación entre estas dos variables permite evaluar hasta qué punto los avances científicos están vinculados a aplicaciones prácticas o innovaciones orientadas al mercado.

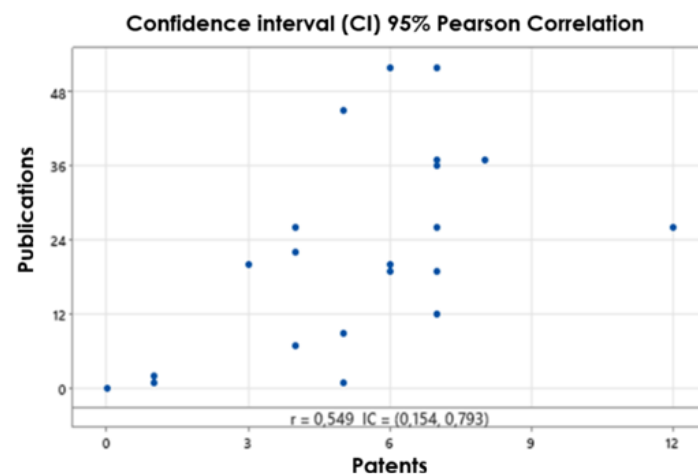


Figura 5. Análisis de correlación entre el número de nuevas publicaciones y patentes por año.
Fuente: explicación propia.

El análisis reveló una correlación lineal moderada, con un coeficiente de $r_{xy} = 0,549$, lo que indica una relación positiva pero moderada entre las publicaciones científicas y la actividad de patentes ($0,30 < r_{xy} < 0,60$). Esto sugiere que ambas variables tienden a aumentar simultáneamente, aunque no de forma fuerte ni totalmente sincronizada. Por lo tanto, aunque existe cierto grado de conexión entre la producción científica y los esfuerzos de innovación, la relación no es directamente proporcional. Además, esta conexión está mediada por varios factores externos, incluyendo la demanda del mercado, la viabilidad tecnológica, los marcos regulatorios, la disponibilidad de financiación y las prioridades estratégicas. La relación también está influida por una desconexión bien documentada entre los sectores académico e industrial (37). La correlación moderada puede atribuirse además a un retraso temporal entre la generación del conocimiento científico y su traducción a patentes, dado que la investigación básica a menudo requiere varios años antes de que se desarrollen en desarrollos patentables. Este retraso implica que, a pesar del aumento sostenido de publicaciones científicas (TP), la tecnología puede que aún no haya alcanzado suficiente madurez

o aplicabilidad debido a limitaciones específicas como la eficiencia tecnológica, la escalabilidad o los niveles de adopción industrial (37).

Actualmente, H_2 la producción a partir de combustibles fósiles (principalmente mediante la reforma del metano de vapor (SMR)) representa la mayor parte del H_2 global exigido. Entre 2011 y 2023, aproximadamente el 70% de la electricidad global se generó a partir de fuentes fósiles, mientras que las renovables contribuyeron solo al 15–30%, con la bioenergía representando menos del 2%, en comparación con la energía hidroeléctrica, solar y eólica (véase la Figura 6). Para 2024, la cuota de renovables en el suministro eléctrico global ha aumentado de forma constante, superando el 30%; Sin embargo, la bioenergía no ha experimentado un crecimiento exponencial reciente suficiente para alterar significativamente su proporción en la mezcla energética global (38).

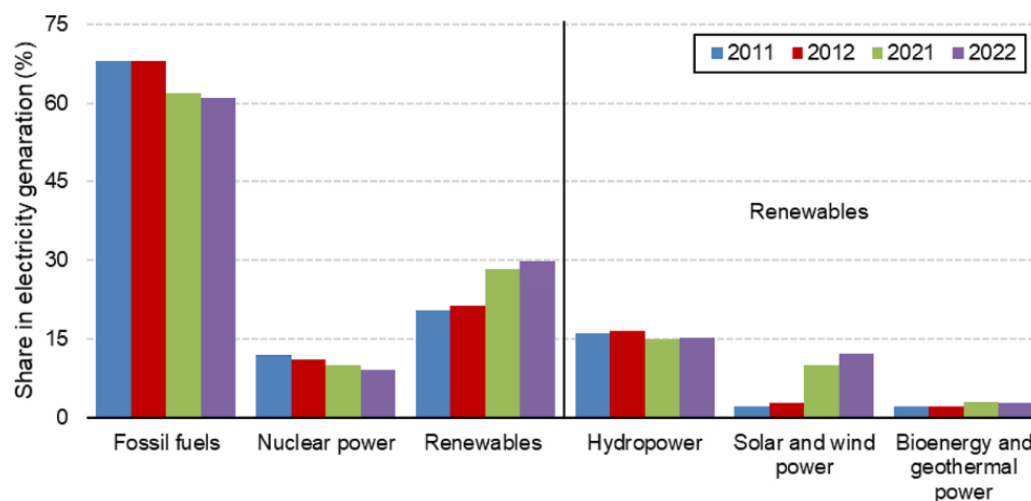


Figura 6. Comparación de la mezcla energética global de 2011 a 2022. Fuente: (39) and the consequences of climate change on the environment and public health have now become visible.

The increase in greenhouse gas emissions resulting from human activities, which is the main cause of global climate change, caused the global surface temperature to be 1.1 °C higher between 2011 and 2020 compared to 1850–1900. In parallel with this global problem, the transition to clean energy has increased significantly with Russia's invasion of Ukraine, more aggressive energy and climate policies, technological developments, and increasing concerns about energy security. In this study, global climate change indicators, including land and sea surface air temperatures, sea level rise, sea ice extent, ocean heat content, surface humidity, and total column water vapor, are reviewed and updated in parallel with a comprehensive analysis of the progress in renewable energy. The results showed that if no measures are taken to reduce human-induced greenhouse gas emissions, the global average temperature will increase further in the coming years and the negative effects of other climate parameters will be felt even more. It has been emphasized that limiting human-induced global warming requires renewable and sustainable energy sources and net zero CO₂ emissions and that the simultaneous adoption of emission reduction and adaptation strategies will be the most effective economic and technical solution to the global warming problem."

,"container-title":"Arabian Journal for Science and Engineering","DOI":"10.1007/s13369-024-09390-y","ISSN":"2193-567X, 2191-4281","issue":"11","journalAbbreviation":"Arab J Sci Eng","language":"en","page":"14503-14531","source":"DOI.org (Crossref).

En este contexto, bio-H₂ Las vías de producción como DF y PF deben competir con tecnologías más maduras, especialmente la electrólisis alimentada por energía solar y eólica, comúnmente conocida como H verde₂. La proporción de energías renovables en el H global₂ El mercado de producción sigue por debajo del 1%, a pesar de la rápida expansión de la capacidad instalada a nivel mundial. Esta baja penetración se debe principalmente a la falta de competitividad económica en comparación con el hidrógeno de origen fósil₂, evaluado mediante el coste nivelado de la energía (LCOE). Mientras que gris H₂ tiene un LCOE que oscila entre aproximadamente 0,70 USD y 2,50 por kg (según el país), y la H verde₂ oscila entre 3,50 y 6,00 USD por kg o más, lo que limita su adopción a gran escala (40). Esta disparidad económica afecta directamente a la relación entre la generación de conocimiento científico y la producción tecnológica, manifestándose finalmente como una desconexión entre la ciencia, la tecnología y la economía en este campo, como se ilustró anteriormente en las Figuras 4 y 5.

Métricas de citas

La Figura 7 ilustra la evolución anual del recuento total de citas (CTC) tanto para publicaciones científicas como para patentes. El lento crecimiento observado en el CTC de patentes también está relacionado con el indicador TPAT (véase la Figura 4), que refleja un menor número de solicitudes de patentes por año. Como regla empírica general, cuanto mayor es el número de documentos, mayor es el número esperado de citas. Por lo tanto, entre 2002 y 2007, el crecimiento de la CTC fue gradual. A partir de 2008, se observó un aumento casi exponencial en las citas de TP, con los recuentos más altos registrados en 2021 y 2022. Esta tendencia se refleja de forma similar en la Figura 4. Sin embargo, la brecha entre TP y TPAT, como se evidencia en las Figuras 4 y 5, también se refleja en la Figura 7 por el aumento más lento pero constante del número de citas para patentes. En general, estos resultados demuestran un creciente interés en la investigación científica sobre DF. Aunque las patentes han recibido menos citas a lo largo del tiempo, la tendencia al alza en su tasa también refleja un interés tecnológico creciente en desarrollos relacionados con DF. Esto se alinea con la tendencia de las dos últimas décadas hacia el desarrollo de tecnologías de transición para fuentes de energía renovable alternativas con bajo impacto ambiental, especialmente en el ámbito de la biotecnología (41).

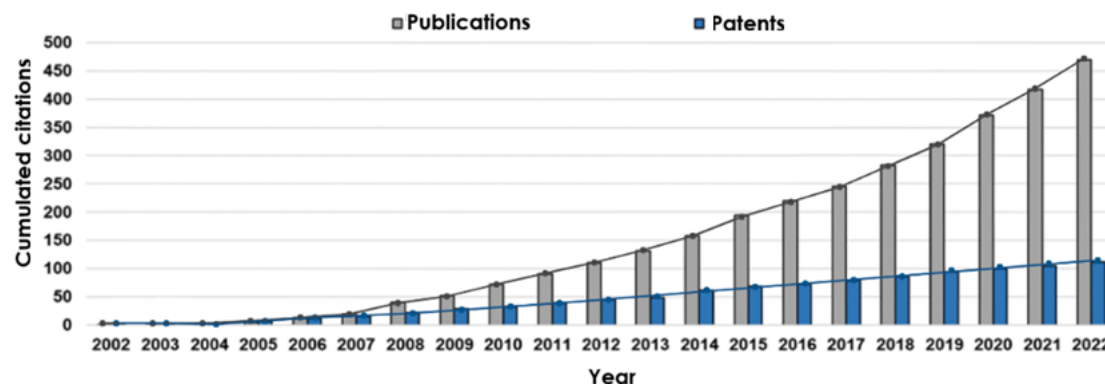


Figura 7. CTC acumulado por año para publicaciones y patentes. Fuente: propia elaboración

Mapeo tecnológico

Análisis de coocurrencia y evolución temporal de conceptos científicos clave

El análisis de coocurrencia y la evolución temporal de los términos es una herramienta fundamental en los estudios bibliométricos para identificar núcleos temáticos, patrones emergentes y dinámicas de investigación dentro de un campo. En esta sección, VOSviewer se utilizó para generar mapas conceptuales basados en palabras clave extraídas de los documentos revisados. Las figuras 8 y 9 ilustran los resultados de este análisis, revelando la estructura conceptual y su evolución temporal en torno a la producción de bio-H₂ a través de DF.

La Figura 8 muestra un mapa de co-ocurrencia donde los términos se agrupan en cinco grupos diferenciados por color, cada uno representando un conjunto de conceptos interrelacionados. Los grupos más densos y relevantes son los verdes, rojos y azules. Los conceptos del grupo de grupos verdes relacionados con bio-H₂ producción, destacando términos como “producción de hidrógeno,” “fermentación,” “fermentación oscura,” “fotofermentación” y “bio-H₂.” Este grupo incluye las palabras clave más frecuentes y centrales del mapa. “Fermentación” se refiere a la descomposición biológica de compuestos orgánicos bajo condiciones anaeróbicas, aplicada frecuentemente al tratamiento de residuos (42).

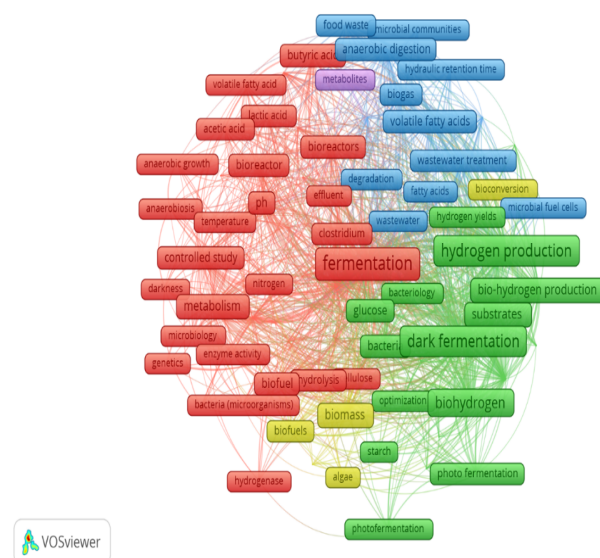


Figura 8. Concepto y mapa de red de clúster. Fuente: preparado por el autor usando el software VOSviewer 1.6.20 (19)

Como se muestra en la Figura 3, la “fermentación oscura” es un tipo de fermentación que implica procesos microbianos anaeróbicos en ausencia de luz, típicamente a temperaturas entre 25 y 80°C, utilizando glucosa y agua para producir ácido acético (aunque también pueden generarse ácidos butíricos y lácticos, que se llaman ácidos grasos volátiles o AGV), dióxido de carbono y H₂ a través de la reacción que aparece a continuación. Este proceso puede combinarse con la “fotofermentación”, que consume VFAs en presencia de luz para generar H₂ y CO₂, maximizando así la H global₂ Rendimiento (43). Ambas reacciones están teóricamente limitadas a una producción máxima de 4 mol H₂/mol glucosa:



El cúmulo rojo se centra en parámetros biológicos y condiciones operativas típicamente asociados con los microorganismos implicados en DF, como "anaerobiosis", "pH", "temperatura", "metabolismo", "actividad enzimática", "genética", "hidrogenasa" y "hidrólisis". También aborda derivados comunes y compuestos químicos del proceso DF, como el "ácido láctico", los "ácidos grasos volátiles" y el "ácido butírico". Estos parámetros son críticos porque la producción de H_2 por DF compite con otros procesos metabólicos cuando las condiciones ambientales varían. Los cambios en el pH, la temperatura o la disponibilidad de sustratos pueden favorecer rutas metabólicas alternativas en las que el H_2 generado se consume en reacciones secundarias para formar VFAs y otros subproductos, reduciendo así la eficiencia y selectividad del proceso.

El cúmulo azul comprende conceptos relacionados con el propio proceso de producción, como la influencia de diferentes "comunidades microbianas", "residuos alimentarios" y "aguas residuales" como materias primas, así como la producción de "biogás", un subproducto común en los reactores biológicos que compite con H_2 generación consumiendo H_2 , CO_2 , y ácido acético para formar metano (CH_4). Este cúmulo también incluye la aparición de "pilas de combustible microbianas," que normalmente alcanzan rendimientos mayores que los DF pero requieren un voltaje externo, una membrana de intercambio de protones y la presencia de microorganismos electroactivos. Por último, el grupo amarillo incluye términos relevantes como "Algas," ya que publicaciones recientes han explorado el potencial de ciertas especies de microalgas y cianobacterias para producir H_2 directamente mediante bio-fotólisis o indirectamente mediante DF y otros procesos híbridos (44).

La Figura 9 presenta la evolución temporal de conceptos clave, donde los colores indican el año medio de aparición del término y el tamaño de los rectángulos representa su frecuencia. Antes de 2010, términos como "anaerobiosis", "oscuridad" y "bacteria" eran prominentes, reflejando un enfoque inicial en las condiciones básicas de funcionamiento de las DF. Entre 2010 y 2020, surgieron nuevos conceptos relacionados con la optimización de procesos, incluyendo "inóculo", "clostridio", "glucosa", "pH" y "pretratamiento". Desde 2020, la investigación ha demostrado una transición hacia la integración de procesos y la valoración de subproductos. Términos como "metabolitos", "desperdicio alimentario" y "pila de biocombustible" se han vuelto prominentes, indicando un cambio hacia la sostenibilidad y la eficiencia energética, gracias a la sinergia entre DF y tecnologías como los MECs (45,46). Estos resultados no solo permiten rastrear la evolución temática, sino que también ponen de relieve áreas emergentes con alto potencial de innovación, como la integración de DF con plataformas bioelectroquímicas o la valoración de los AFV como intermediarios para otros procesos bioenergéticos (47).

La Figura 10 muestra la evolución temporal de los cinco códigos IPC más citados listados en la Tabla 3. Entre ellas, el código C12P3/00, correspondiente a la preparación de elementos o compuestos inorgánicos, excepto el dióxido de carbono por medios biológicos o enzimáticos, destaca como el más activo durante todo el periodo de evaluación. Cabe destacar que muestra picos de actividad en 2014 y 2019, con 12 y 8 solicitudes de patente, respectivamente. Esta tendencia refleja un crecimiento sostenido en el desarrollo de tecnologías dirigidas a la H_2 Producción mediante procesos bajos en carbono, alineados con la creciente presión por alternativas energéticas más sostenibles (26). Las invenciones dentro de este código incluyen la patente CN111137891 B (49), que propone el uso de carbono magnético dopado con níquel para optimizar DF. Este material proporciona elementos traza esenciales para el metabolismo microbiano en fermentación, mejora la actividad deshidrogenasa, acelera el crecimiento microbiano y mejora la resistencia microbiana a los cambios ambientales, optimizando así la absorción de nutrientes y las tasas metabólicas y maximizando la capacidad de fermentación (49). De manera similar, la patente CN114410695 A (50) explora el uso de hidroxiapatita como aditivo para aumentar la vitamina H_2 la producción, inducir vías de fermentación favorables (por ejemplo, del etanol al butirato) y mejorar la composición microbiana bajo condiciones de temperatura moderadas.

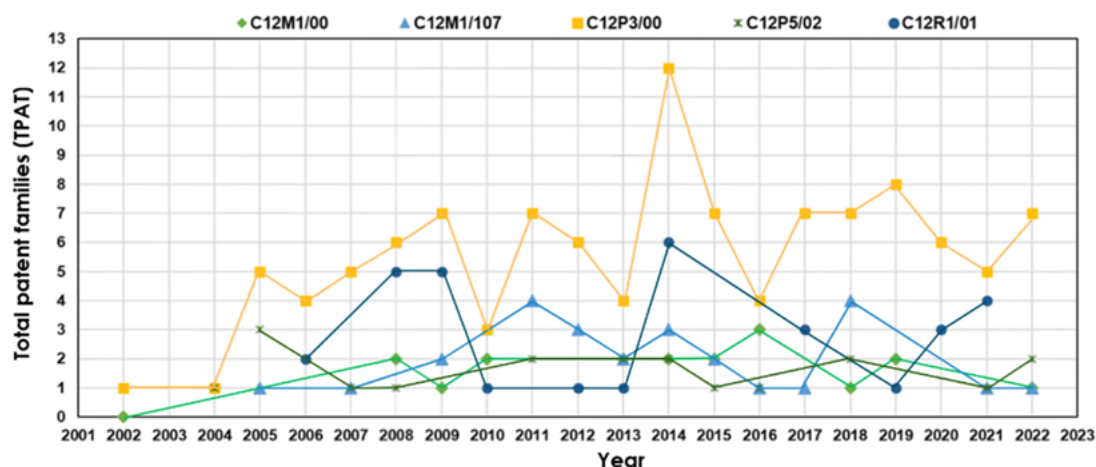


Figura 10. Evolución temporal de los principales códigos IPC. Fuente: propia elaboración

El segundo código más representativo es C12R1/01, relacionado con el uso de microorganismos, bacterias y actinomicetos, con un número significativo de citas en 2014 (CTC = 6), 2009 (CTC = 3) y 2008 (CTC = 3). Su actividad alcanzó su punto máximo en 2008, 2009 y 2014, lo que indica un interés sostenido en la ingeniería de consorcios microbianos específicos para mejorar la eficiencia de los procesos. Dos patentes ilustrativas son IN3532MU2013 A (51)11,2]], "issued": {"date-parts": [{"2015"}]}], "schema": "https://github.com/citation-style-language/schema/raw/master/csl-citation.json"} que propone una estrategia integrada de DF y PF con suplementación optimizada de nitrógeno, y US2012088266A1 (52) que describe un sistema de biorreactor anaeróbico con una comunidad mixta termoófila capaz de alcanzar un alto índice de biomasa a H_2 la conversión da resultados.

Los códigos IPC C12M1/107, C12M1/00 y C12P5/02 siguen en importancia bajo el indicador TPAT y han cobrado relevancia desde 2007. Esto sugiere un enfoque creciente en el diseño de prototipos y sistemas de recogida de gases para optimizar el rendimiento del proceso (29). En particular, C12M1/107, que se refiere a dispositivos para la recogida de gases de fermentación, ha sido clave en el desarrollo de tecnologías que reducen la presión parcial de H_2 en los reactores, mejorando así la selectividad del proceso de fermentación. Un ejemplo es la patente WO2017051136 A1, que describe un sistema de fermentación con un reactor de membrana y extracción continua de gas mediante fibras huecas. Este diseño previene la inhibición del proceso debido a la acumulación de gases y mejora el rendimiento total (32).

La Figura 11 clasifica los códigos IPC en dominios tecnológicos (TD), permitiendo agrupar tecnologías protegidas en categorías funcionales más amplias y facilitando la identificación de tendencias tecnológicas transversales. La Figura 11 está directamente vinculada a la Figura 10, ya que los códigos IPC más citados, como C12P3/00 y C12R1/01, pertenecen al dominio dominante de la Biotecnología, que mantuvo una alta frecuencia de registros durante todo el periodo analizado.

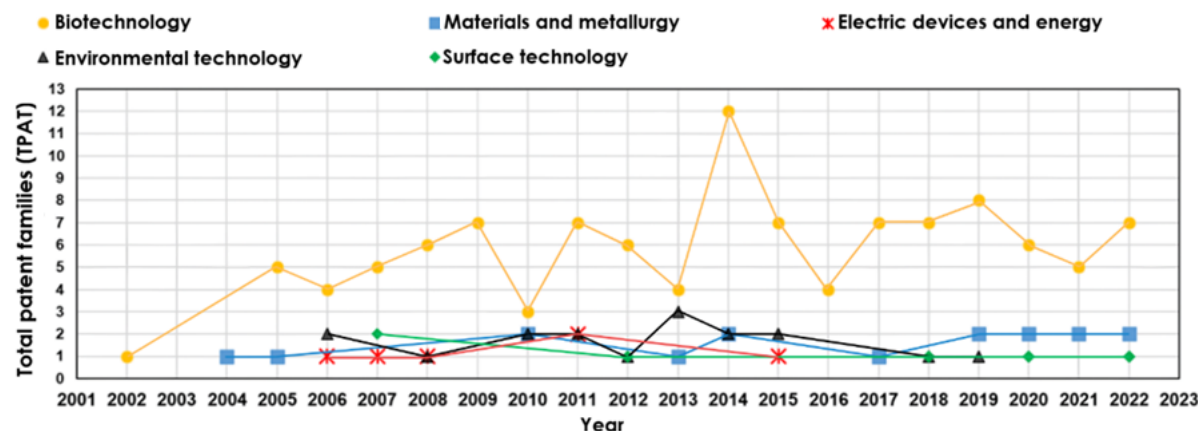


Figura 11. Evolución temporal de los principales códigos TD. Fuente: propia elaboración

Biotecnología es la principal TD en todos los años evaluados e incluye los códigos C12P3/00 y C12R1/01 de la Tabla 3 y la Figura 10. Las patentes más citadas en esta TD abordan temas como la mejora de la bio- H_2 anaeróbica₂ Producción y conversión de biomasa, incluyendo residuos orgánicos y materiales que contienen hidrocarburos (50,53–56). El segundo ámbito más relevante es Materiales y Metalurgia, directamente relacionado con la Tecnología de Superficies. Los códigos IPC más representativos en este ámbito son C12P3/00 y C12P5/02, con patentes centradas en el uso de materiales catalíticos metálicos, como cobre, hierro, níquel, cobalto y molibdeno, así como materiales derivados del carbono como el grafeno (57). Estos catalizadores se han aplicado tanto en la modificación genética microbiana (53) y en mejorar la eficiencia del proceso fermentativo (10) clean-burning, and renewability, hydrogen is a fuel believed to be able to change energy structure worldwide. Biohydrogen production technologies effectively utilize waste biomass resources and

produce high-purity hydrogen. Improvements have been made in the biohydrogen production process in recent years. However, there is a lack of operational data and sustainability analysis from pilot plants to provide a reference for commercial operations. In this report, based on spectrum coupling, thermal effect, and multiphase flow properties of hydrogen production, continuous pilot-scale biohydrogen production systems (dark and photo-fermentation).

El ámbito de la Tecnología Ambiental está asociado al desarrollo de tecnologías limpias que, al implementarse, no generan efectos secundarios ni alteran el equilibrio ambiental. Estas tecnologías se basan en la sostenibilidad y utilizan principalmente recursos naturales y renovables. En este contexto, la biomasa se utiliza para producir energía en forma de H_2 , resultando en un proceso neutro en carbono. Este ámbito tuvo una presencia significativa entre 2006 y 2015, pero posteriormente perdió relevancia en comparación con dominios como biotecnología, materiales y tecnología de superficies. El informe 2023 de la Agencia Internacional de la Energía (AIE) (40) indicó un cambio de la producción de H_2 basada en biomasa o residuos hacia tecnologías más maduras como la electrólisis, que en los últimos años han recibido una inversión considerable debido a la disminución de los costes de las energías renovables. Como resultado, las rutas biológicas se han pasado cada vez más por alto como “bajas-Soluciones de carbono” Dentro de la política-Marcos de innovación impulsada (58).

Mientras tanto, el ámbito de Maquinaria Eléctrica, Aparatos y Energía mostró registros intermitentes, con actividad entre 2006 y 2016, seguida de un descenso constante. Un ejemplo de códigos IPC comunes dentro de este dominio son los H01M8/16 (pilas de combustible bioquímicas o bioelectroquímicas). Este ámbito abarca invenciones centradas en el diseño de equipos, dispositivos y configuraciones de procesos para mejorar la eficiencia del sistema y la integración de la H_2 con redes eléctricas. Entre las patentes más destacadas se encuentran las de Li et al. (59), que proponen dispositivos para la coproducción de H_2 y sistemas eléctricos o de dos etapas para H_2 producción a partir de residuos. Sin embargo, en los últimos años, varias publicaciones (60,61) ha encontrado que los casos de uso de hidroenergía son energéticamente ineficientes, con eficiencias generales de ida y vuelta típicamente en el rango del 25–40%. En comparación, cuadrícula-escala Li-El almacenamiento de baterías iónicas suele alcanzar 80–90% de ronda-eficiencia de disparos, así que puramente por una energía-perspectiva de eficiencia H_2 es claramente inferior como corto-Medio de almacenamiento de duración (62). Por eso, en los últimos años, los casos de uso de hidrógeno a energía solo se consideran cuando pueden justificarse en roles específicos de sistemas donde la duración, la transportabilidad y la descarbonización de activos existentes importan más que la eficiencia pura de ida y vuelta.

En resumen, los resultados de las Figuras 10 y 11, integrados con los grupos de palabras clave de las Figuras 8 y 9, permitieron la construcción de una red conceptual que vincula conceptos científicos, áreas tecnológicas protegidas y parámetros clave de desarrollo. Esta visión integrada revela que los tres pilares fundamentales de la innovación en la producción de bio- H_2 mediante DF son: 1) procesos biotecnológicos relacionados con el metabolismo microbiano, 2) materiales funcionales aplicados como catalizadores o soportes, y 3) el diseño y escalado de dispositivos tecnológicos.

Indicadores de exploración () y explotación ()

Para analizar la dinámica de la producción de patentes en DF, se emplearon indicadores de exploración (R_t) y explotación (I_t). Estos indicadores se basan en el uso de códigos IPC (véase Tabla 3) y permiten identificar la aparición de nuevos códigos y consolidar áreas tecnológicas específicas. Los resultados de este análisis se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Indicadores de exploración y explotación tecnológica de los 5 principales CIPs

Punto	Exploración tecnológica (R_t)	Explotación tecnológica (I_t)
(2008-2012)	33,33%	66,67%
(2013-2017)	10,0%	90,0%
(2017-2022)	0%	100%

Fuente: propia elaboración

Entre 2008 y 2012, la R_t El indicador sugiere una fase de intensa exploración tecnológica. Este periodo coincide con un auge de la investigación fundamental orientada a comprender los mecanismos bioquímicos de la DF, identificar microorganismos eficientes y explorar una amplia variedad de sustratos lignocelulósicos, residuos agroindustriales y aguas residuales como materias primas. Esta expansión del conocimiento permitió la aparición de patentes en múltiples dominios tecnológicos. Además, se desarrollaron nuevos conceptos de diseño de reactores, incluyendo sistemas de cama fija, configuraciones UASB y configuraciones híbridas que incorporan PF. Este dinamismo técnico condujo a la creación de nuevos códigos IPC, reflejando invenciones disruptivas caracterizadas por un alto grado de novedad y especulación conceptual (35,63).

Por el contrario, el aumento en la I_t El indicador entre 2017 y 2022 indica una fase de consolidación o explotación tecnológica. Este fenómeno está en línea con la literatura que documenta un cambio hacia el refinamiento de configuraciones existentes, optimizando las condiciones operativas (pH, temperatura, H_2 presión parcial, tiempo de retención hidráulica), e integración de operaciones unitarias para mejorar indicadores de rendimiento como H_2 Tasa de producción y rendimiento molar. Durante esta etapa, los desarrollos tienden a basarse en conocimientos y soluciones ya validados, reutilizando los mismos códigos IPC, típico de una transición de una fase emergente hacia la madurez tecnológica (36,64).

Análisis de Coautoría, Redes de Cooperación (RC), Relevancia Tecnológica (TR) y Actividad Tecnológica (AT)

La Figura 12 presenta los principales indicadores normalizados de patentes para las cinco oficinas de patentes con el mayor número de registros (TPAT) en todo el mundo: China (CNIPA), Estados Unidos (USPTO), India (OPV), Francia (INPI) y Sudáfrica (CIPC). La Figura 13 muestra la distribución

del estatus legal de las patentes por país, distinguiendo entre aquellas que están activas/vivas y aquellas que están caducadas/fallecidas.

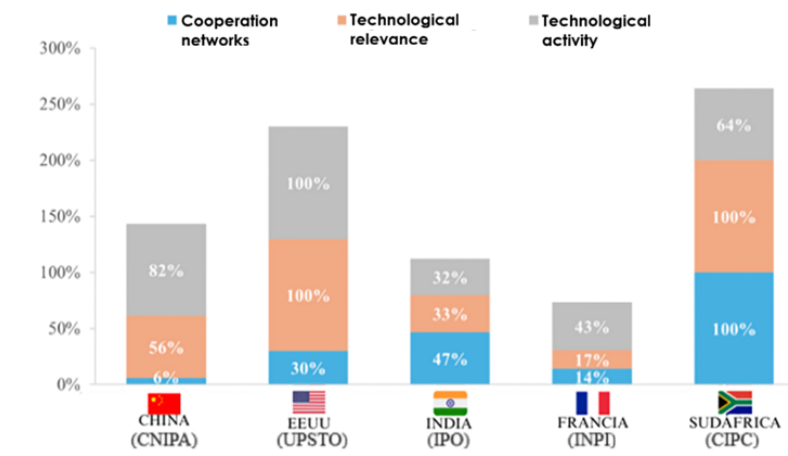


Figura 12. Indicadores de coautoría, RC y VT en las 5 principales oficinas de patentes. Fuente: propia elaboración

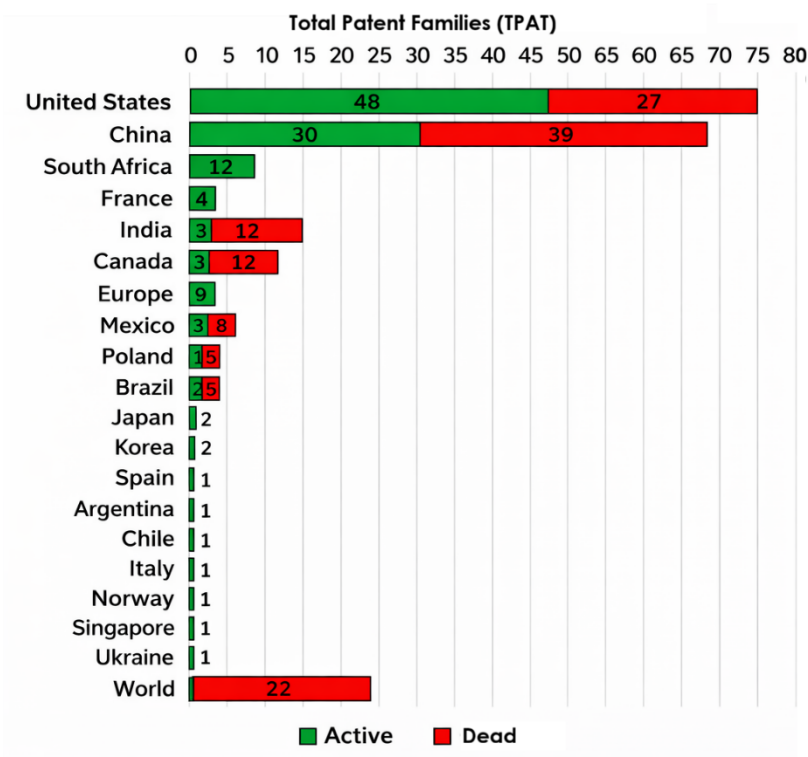


Figura 13. Estatus legal de las patentes por jurisdicción. Fuente: propia elaboración

La USPTO (Estados Unidos) y la CIPC (Sudáfrica) destacan con los valores más altos en el Índice de Relevancia Tecnológica (VT), lo que indica una cartera joven con una alta proporción de patentes

activas en relación con el total de patentes. La USPTO también lidera en el Índice de Actividad Tecnológica (AT), que se refiere a la evolución de las solicitudes de patentes a lo largo del tiempo, superando a CNIPA (China), que ocupa la segunda posición. En cuanto al indicador de Redes de Cooperación (RC), el CIPC muestra el mayor valor, ya que todas sus patentes corresponden a desarrollos tecnológicos realizados mediante colaboración internacional. De hecho, Sudáfrica registra más patentes desarrolladas en cooperación que las producidas de forma independiente, demostrando su capacidad para atraer capital extranjero. Un ejemplo es la patente ZA201003407 B, desarrollada de forma colaborativa y aún activa en el CIPC, que describe un biorreactor con un consorcio bacteriano termofílico diseñado para mejorar la H_2 Rendimiento y productividad (52). Sin embargo, esta patente ha dejado de estar en vigor en todas las demás jurisdicciones donde fue presentada, permaneciendo activa únicamente en Sudáfrica.

En el caso del USPTO, RC alcanza el 30%, con colaboraciones recientes que involucran principalmente a China. Un ejemplo es la patente US10378028 B2, que propone un proceso de fermentación bajo condiciones de oxígeno limitado que implica interacciones entre bacterias estrictamente anaeróbicas y facultativas (65). En los últimos años, las patentes estadounidenses se han centrado cada vez más en la valoración de residuos ricos en lípidos como grasas, aceites y grasas para la producción de biocombustibles (66).

CNIPA (China) también ha mantenido un flujo constante de patentes entre 2011 y 2022, distribuyendo su producción tecnológica en diversas áreas, aunque con un nivel menor de cooperación internacional (RC) en comparación con otras oficinas, reflejando un enfoque más orientado al mercado nacional. Entre sus patentes colaborativas más recientes se encuentra CN114058479 A, que describe un sistema de fermentación que incorpora un dispositivo fotosintético oscuro y un balance neto negativo de carbono (59).

Por otro lado, India (IPV) y Francia (INPI) muestran indicadores TPAT más bajos en comparación con China y Estados Unidos, pero han mostrado interés en la colaboración internacional para avanzar a través de alianzas estratégicas. Ejemplos notables incluyen la patente india IN3532MU2013 A sobre bio- H_2 producción mediante la combinación de DF y PF (51)11,2]], "issued": {"date-parts": [{"2015"}]}], "schema": "https://github.com/citation-style-language/schema/raw/master/csl-citation.json"} y la patente francesa FR3071612 B1, que se centra en monitorizar el medio de reacción en un reactor DF para prevenir la inhibición relacionada con la fuerza iónica (67).

En cuanto a la relevancia tecnológica (TR), los países con una alta proporción de patentes activas, como Estados Unidos, China y Sudáfrica, demuestran un desarrollo tecnológico emergente y un alto nivel de interés actual en el campo. Estas oficinas concentran invenciones destinadas a superar los principales desafíos en la producción biológica de H_2 , como la inhibición del proceso debido a la acumulación de metabolitos, y niveles bajos de H_2 eficiencia de producción y complejidad en la preparación de medios de cultivo (65,68,69). Por el contrario, las oficinas con un alto número de patentes caducadas suelen ser aquellas que históricamente mostraron un alto volumen de actividad de patentes (TPAT) pero cuyas presentaciones ya no están vigentes o han llegado al final de su periodo de protección según la legislación vigente. Estados Unidos y China también lideran en este sentido. Los principales temas tratados por estas patentes caducadas incluyen tecnologías integradas como la H_2 producción acoplada a PF (70); el uso de sustratos residuales como aguas

residuales con almidón, celulosa, mezclas de lodos y residuos de cocina (33,34,34); La aplicación de biomateriales y nanomateriales (71); y configuraciones avanzadas de reactores (por ejemplo, biorreactores, reactores sonicados, entre otros) (54).

Finalmente, la Figura 13 muestra a México como el país líder en la región de América Latina con 3 patentes activas en DF para la producción de bio-H₂. América Latina está emergiendo rápidamente como un actor clave en el mercado global de hidrógeno verde, impulsada por sus abundantes recursos de energía renovable, con más de 200 proyectos anunciados y posibles inversiones que superan los 120.000 millones de dólares estadounidenses (72). Aunque actualmente la región depende del H₂ gris para el 96% de su producción, se está desplazando hacia el H₂ verde debido a su alto potencial para producción de bajo coste. Países como México, Brasil y Colombia tienen un gran potencial para alternativas al bio-H₂ a partir de la biomasa, pero la industria del H₂ verde aún está en pañales, con solo una pequeña fracción de los proyectos anunciados actualmente en funcionamiento y la mayoría de ellos que dependen de fuentes de energía renovable, como la solar o la eólica, para generar H₂ mediante electrolizadores.

Análisis de tendencias y discusión: Curva S

El análisis de tendencias tecnológicas se basó en modelar el ciclo de vida de las patentes utilizando la función de Gompertz (para publicaciones científicas y patentes) y la función logística (para Dominios Tecnológicos, TDs), empleando simulaciones de Monte Carlo y empleando la suma de mínimos cuadrados como función objetivo. Los modelos mostraron ajustes estadísticamente significativos ($p < \alpha$, donde $\alpha = 0,05$) y coeficientes de determinación (R^2) superiores al 90%, validando el uso de modelos de curvas en S para describir la evolución acumulada de invenciones y publicaciones en este campo.

La aplicación del modelo de Gompertz permitió identificar las fases dentro del ciclo tecnológico de vida de DF para la producción de biohidrógeno, como ilustra la curva S en la Figura 14: emergencia (hasta 2007), crecimiento (2007–2012), madurez (a partir de 2012) y previsión de saturación (con una saturación del 90% proyectada para 2027 y 99% para 2043). De manera similar, los indicadores clave se estimaron con los Eqs. 2-4: Tasa de madurez tecnológica ($TMR \approx 83\%$), Solicitudes de patente potenciales ($PPA = 22$ patentes) y Vida Útil Esperada Restante ($ERL = 33$ años). Según esta proyección, se espera que la tecnología entre en su fase de declive alrededor de 2055. Este comportamiento indica una etapa avanzada de consolidación del conocimiento científico sobre DF para la producción de H₂, pero también revela una desconexión con la viabilidad económica y de mercado. A pesar de que la DF es una tecnología conocida desde mediados del siglo XX, su contribución al mercado global de producción de H₂ renovable sigue siendo limitada e insuficiente para constituir un cambio de paradigma. De hecho, la producción fermentativa de H₂ se ha empleado durante décadas, siendo el DF el método principal para la generación de bio-H₂. La presencia de enzimas hidrogenasas en bacterias, responsables de la producción de H₂, se demostró ya en 1931. Aunque los principios básicos de la fermentación bacteriana y la producción microbiana de H₂ han sido comprendidos y explotados durante mucho tiempo, ha habido un resurgimiento significativo del interés científico y socioeconómico en este ámbito desde el año 2000, lo que ha resultado en una renovada producción de patentes con el tiempo, como se indica en la Figura 14.

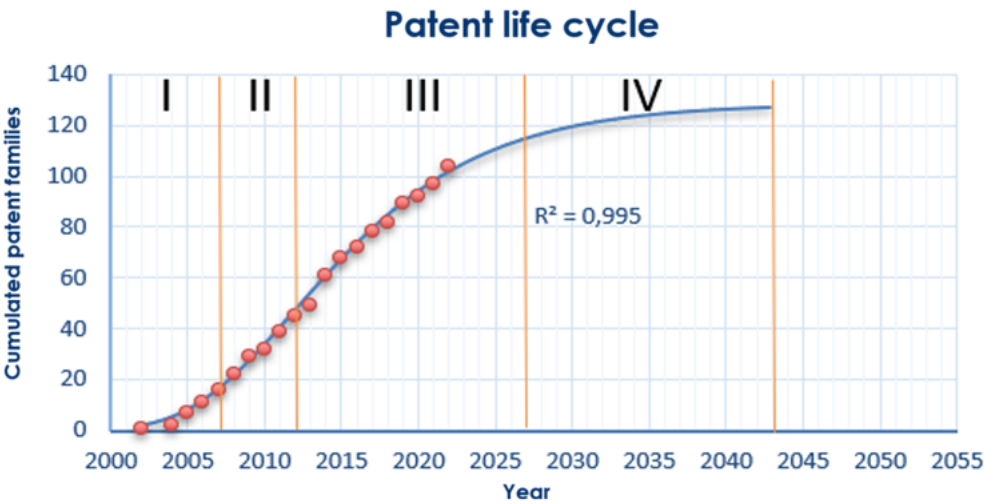


Figura 14. Curva en S del ciclo de vida de la patente. Fuente: propia elaboración

La Tabla 5 presenta un resumen de los principales tipos de reactores DF que han generado tanto conocimiento científico como documentos técnicos, como patentes, en las últimas décadas. También destaca los parámetros operativos clave necesarios para la implementación del proceso, como el volumen del reactor, el tipo de sustrato, la fuente del inóculo, el Tiempo de Retención Hidráulica (HRT), la temperatura y el pH. Finalmente, los reactores se comparan en función de criterios esenciales para la escala del proceso, incluyendo el consumo de sustrato (mol H₂/mol sustrato) y las tasas de producción de H₂ (L/día).

Tabla 5. Biorreactores más comunes utilizados en procesos DF

Biorreactor (Volumen)	Sustrato	Inóculo	Condiciones operativas	Rendimiento (mol H2/mol sustrato)	Tasa de producción (H2 en L/día)	Árbitro
Reactor de tanque de agitación continua - CSTR (2 L)	Glicerol	Lodos activados de la planta de tratamiento de aguas residuales	THS: 12 h, 37 °C, pH 5,5	0.58	-	(73)
Reactor de tanque de agitación continua - CSTR (2,5 L)	Residuos de frutas y verduras	Thermotoga maritima DSM 3109	TRH: 24 días, 80 °C, pH 7	3.46	-	(74)
Reactor de tanque de agitación continua - CSTR (6 L)	Almidón de yuca y estiércol de búfalo aguas residuales	Clostridiumsp., Megasphaera sp., y Chloroflexi sp.	THS: 60 h, 30 °C, pH 5,5	0.165	0.84	(75)

Reactor por lotes de secuenciación anaeróbica - ASBR (1,3 L)	Sólidos orgánicos	Lodos de un digestor anaeróbico en una planta de tratamiento de aguas residuales de una cervecería	HRT: 4,6 a 27 h, 35 °C, pH 5,5, 150 rpm	0.568	1.86	(76)
Reactor por lotes de secuenciación anaeróbica - ASBR (6 L)	Aguas residuales de almidón de yuca	Cultivos mixtos de aguas residuales fermentadas de forma natural y lodos anaeróbicos tratados térmicamente	HRT: 4 h 30 °C, pH 6, 300 rpm	1.787	0.72	(77)
Reactor lotado anaerobio de flujo ascendente – UASB (6 L)	Aguas residuales de fábricas de cartón	Escherichia fergusonii y Enterobacter hormaechei	TRH: 9,6 h, 35 °C, pH 5	1.22	9.38	(78)
Reactor lotado anaerobio de flujo ascendente – UASB (20 L)	Efluentes de fábricas de aceite de palma	Lodo de siembra	TRH: 6 h, 55 °C, pH 5,5–5,8	2.45	11.75	(79)
Reactor lotado anaerobio de flujo ascendente – UASB (1 L)	Aguas residuales de baja concentración procedentes de una fábrica de bebidas	Lodos activados anaerobios procedentes de una planta municipal de tratamiento de aguas residuales	HRT: 3,9–11,4 h, 35 °C, pH 5–6,5	0.172	0.12	(80)

Fuente: propia elaboración

Según Kazimierowicz et al. (81), H basado en DF₂ La generación presenta varias limitaciones fundamentales para el escalado. Por ejemplo, la Tabla 5 muestra que, a escala industrial, las culturas mixtas (por ejemplo, lodos) suelen ser preferidas por su practicidad en términos de control, operación y coste, así como por su capacidad para degradar una gama más amplia de materias primas. Sin embargo, H₂ la producción de cultivos mixtos es relativamente baja debido a la presencia de H₂- consumir microorganismos (como arqueas metanogénicas), impurezas y gases asociados. Seleccionar estrategias adecuadas de pretratamiento para sustratos puede ayudar a mitigar el impacto de estos factores. Otra consideración crítica es la HRT, que, a escala industrial, idealmente se minimiza; sin embargo, la Tabla 5 muestra tiempos de retención de hasta 24 días para volúmenes de reactores tan pequeños como 2,5 L. Actualmente, la mayoría de las

investigaciones y patentes se han centrado en mejorar el rendimiento y la velocidad de producción ajustando las condiciones de funcionamiento del reactor. Sin embargo, la mayoría de los reactores estudiados han sido diseñados a escala de laboratorio y para cultivos puros. Aunque estos sistemas han mostrado resultados prometedores, a menudo no consideran la viabilidad técnica de una producción a gran escala, que implicaría mayores volúmenes de reactores y cultivos mixtos (82).

En resumen, el análisis cuantitativo de la curva S sugiere que, aunque DF parece haber alcanzado la fase de madurez dentro de su ciclo de vida de patente, esta tendencia no refleja un verdadero estado de saturación tecnológica. Más bien, DF se encuentra en una etapa experimental y de optimización, donde su madurez percibida es más consecuencia de una baja densidad de patentes de registro que de un desarrollo consolidado. Aunque DF es una tecnología bien establecida apoyada por la infraestructura existente, su despliegue futuro en la producción de H_2 dependerá de superar limitaciones inherentes de rendimiento y escalabilidad. Además, dado que el ecosistema global de H_2 verde aún está en una fase temprana y se genera principalmente por energía solar y eólica mediante electrólisis, el bio- H_2 sigue siendo una tecnología predominantemente experimental, limitada en gran medida a universidades, institutos de investigación y departamentos de I&D. En consecuencia, su transición hacia aplicaciones comerciales sostenibles exigirá avances disruptivos en catálisis biológica, diseño de reactores y optimización metabólica, respaldados por estrategias multidisciplinarias de investigación y desarrollo y políticas públicas orientadas al despliegue industrial. De este modo, DF podría emerger como una tecnología pionera con alto potencial, cuya consolidación dependerá de la articulación de la innovación científica, la escalabilidad tecnológica y la gobernanza energética.

Limitaciones del estudio

Este estudio presenta varias limitaciones inherentes relacionadas con el análisis de patentes en tecnologías emergentes como DF. Las patentes de los años 2024 y 2025 no se incluyeron debido al retraso aproximado de 18 meses entre la presentación y publicación de las solicitudes de patente, lo que limita el acceso a información reciente y completa. Además, el número limitado de patentes disponibles puede haber influido en los valores del coeficiente de determinación (R^2) obtenidos en el modelo de curva en S, sin reflejar necesariamente un estado real de madurez tecnológica. Además, pueden surgir posibles sesgos por la clasificación de patentes, la falta de terminología estandarizada y la exclusión de datos confidenciales o no traducidos, lo que podría afectar la representatividad global del análisis. No obstante, los autores consideran que este estudio aporta un valor significativo, ya que constituye el primer análisis sistemático de patentes centrado en una vía biológica para la producción de H_2 que está emergiendo como una alternativa rentable, potencialmente adecuada para su integración en la infraestructura energética existente de varios países, con un potencial particularmente relevante para la región latinoamericana.

Conclusiones

La producción de hidrógeno (H_2) mediada por microorganismos, especialmente a través de DF, se posiciona como una tecnología clave en la transición hacia una economía baja en carbono. Sus principales fortalezas residen en la versatilidad de sustratos utilizables y la posibilidad de operar bajo condiciones relativamente simples, lo que lo convierte en una alternativa viable a los métodos convencionales de producción intensivos en energía y carbono.

El análisis tecnológico del ciclo de vida reveló que DF ha avanzado en las fases de aparición y crecimiento y actualmente se encuentra en una etapa de madurez tanto desde la perspectiva científica como de patentes. Sin embargo, la estancación observada en indicadores como el número total de patentes (TPAT) y la baja tasa de citación cruzada tecnológica (CTC) sugiere una desaceleración en la innovación exploratoria, probablemente atribuible a limitaciones técnicas no resueltas, como la baja eficiencia de conversión H_2 , desafíos en la implementación a escala industrial y decisiones políticas relacionadas con los objetivos de desarrollo de los países con más patentes en el campo.

Además, el análisis mediante clasificación IPC mostró que los desarrollos patentados en DF se han concentrado predominantemente en el ámbito tecnológico de la biotecnología, especialmente en áreas relacionadas con la modificación de microorganismos (C12R1/01) y la optimización de procesos de fermentación (C12P3/00). Esto indica que los esfuerzos innovadores se han centrado principalmente en mejorar las condiciones microbiológicas y operativas, mientras que aspectos como la ingeniería de reactores, la integración de energía o el uso de catalizadores avanzados siguen siendo relativamente poco explorados.

La brecha entre el aumento de publicaciones científicas y el número relativamente pequeño de patentes activas también señala una desconexión entre la investigación académica y la transferencia tecnológica, reflejando barreras para la implementación comercial de DF en el mercado global de hidrocarburos. En este contexto, China y Estados Unidos destacan como los principales productores tanto de publicaciones científicas como de patentes, subrayando su papel central en la configuración de la trayectoria futura de esta tecnología.

Actualmente, DF se encuentra en un momento crítico. Para alcanzar su máximo potencial como tecnología sostenible y económicamente viable de producción de H_2 , es esencial fomentar una segunda ola de innovación centrada en la explotación tecnológica, incluyendo: i) el diseño y estandarización de biorreactores robustos; ii) integración con otros procesos biológicos o electroquímicos para mejorar el rendimiento; iii) evaluación integral de la sostenibilidad mediante el Análisis del Ciclo de Vida (LCA) y la Evaluación Tecnoeconómica (TEA); y iv) validación en entornos a escala piloto relevantes; (v) caso de uso empresarial para la producción de bio- H_2 .

En última instancia, es necesaria una acción coordinada entre instituciones académicas, el sector industrial y los organismos reguladores para cerrar las brechas entre la ciencia, la tecnología y el mercado. Solo a través de una estrategia de innovación convergente será posible superar los desafíos actuales y posicionar a DF como un pilar tecnológico en el futuro sistema energético basado en hidrógeno.

Declaración de contribución de autoría de CrediT

Conceptualización - Ideas: Astrid C. Angel-Ospina. Curación de datos: Katherine Mina, Sofia Castaño. Análisis formal: Astrid C. Angel-Ospina, Katherine Mina, Sofia Castaño. Investigación: Katherine Mina, Sofia Castaño. Metodología: Astrid C. Angel-Ospina. Gestión del proyecto: Astrid C. Angel-Ospina, Fiderman Machuca Martínez. Recursos: Fiderman Machuca Martínez. Supervisión: Astrid C. Angel-Ospina, Fiderman Machuca Martínez. Validación: Astrid C. Angel-Ospina, Fiderman Machuca Martínez. Redacción - borrador original - Preparación: Astrid C. Angel-Ospina, Katherine

Mina, Sofia Castaño. Redacción - revisión y edición - Preparación: Astrid C. Angel-Ospina, Fiderman Machuca Martínez.

Financiamiento: Sí, Universidad del Valle. Conflicto de intereses: No declara. Aspecto ético: no declara.

Referencias

1. Nunez C. National Geographic [Internet]. 2023 [cited 2025 Nov 2]. Qué son los combustibles fósiles. Available from: <https://www.nationalgeographicla.com/medio-ambiente/2023/12/que-son-los-combustibles-fosiles>
2. Raturi S, Singh P, Jha SK, Karn SK. Biohydrogen: Opportunities and challenges as an alternative energy resource. J Appl Nat Sci. 2022 Jun 18;14(2):692-701.
<https://doi.org/10.31018/jans.v14i2.3480>
3. Sarangi PK, Nanda S. Biohydrogen Production Through Dark Fermentation. Chem Eng Technol. 2020 Apr;43(4):601-12.
<https://doi.org/10.1002/ceat.201900452>
4. Mohtasham J. Review Article-Renewable Energies. Energy Procedia. 2015 Aug;74:1289-97.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.774>
5. Neha, Joon R. Renewable Energy Sources: A Review. J Phys Conf Ser. 2021 Aug 1;1979(1):012023.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1979/1/012023>
6. Mishra P, Krishnan S, Rana S, Singh L, Sakinah M, Ab Wahid Z. Outlook of fermentative hydrogen production techniques: An overview of dark, photo and integrated dark-photo fermentative approach to biomass. Energy Strategy Rev. 2019 Apr;24:27-37.
<https://doi.org/10.1016/j.esr.2019.01.001>
7. Hossain Bhuiyan MM, Siddique Z. Hydrogen as an alternative fuel: A comprehensive review of challenges and opportunities in production, storage, and transportation. Int J Hydrog Energy. 2025 Feb;102:1026-44.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.01.033>
8. Osman AI, Deka TJ, Baruah DC, Rooney DW. Critical challenges in biohydrogen production processes from the organic feedstocks. Biomass Convers Biorefinery. 2023 Jul;13(10):8383-401.
<https://doi.org/10.1007/s13399-020-00965-x>
9. D' Silva TC, Khan SA, Kumar S, Kumar D, Isha A, Deb S, et al. Biohydrogen production through dark fermentation from waste biomass: Current status and future perspectives on biorefinery development. Fuel. 2023 Oct;350:128842.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128842>
10. Zhang Q, Jiao Y, He C, Ruan R, Hu J, Ren J, et al. Biological fermentation pilot-scale systems and evaluation for commercial viability towards sustainable biohydrogen production. Nat Commun. 2024 May 28;15(1):4539.
<https://doi.org/10.1038/s41467-024-48790-4>

11. Fuentes-Casullo L. Producción de hidrógeno por fermentación oscura y producción de electricidad a partir de suero de queso y otros subproductos industriales [PhD] [Internet]. Universidad de la República (Uruguay). Facultad de Ciencias.; 2020 [cited 2025 Nov 2]. Available from: <https://hdl.handle.net/20.500.12008/27666>
12. Xiaohu D, Xiaona A, Ying X. Method for stepwise recycling kitchen waste biomass energy based on component metabolism rate [Internet]. CN115572741A, 2023. Available from: <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/084585155/publication/CN115572741A?q=pn%3DCN115572741A%3F>
13. Zhisheng Y, Hao W, Bobo W, Hongxun Z, Jie Y. Weak current enhanced hydrogen production process with agricultural wastes as fermentation substrate [Internet]. CN115074394A, 2022. Available from: <https://patents.google.com/patent/CN115074394A/en?q=CN115074394+A>
14. Ghimire A, Frunzo L, Pirozzi F, Trably E, Escudie R, Lens PNL, et al. A review on dark fermentative biohydrogen production from organic biomass: Process parameters and use of by-products. Appl Energy. 2015 Apr;144:73-95.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.01.045>
15. Fang H, Li C, Zhang T. Acidophilic biohydrogen production from rice slurry. Int J Hydrog Energy. 2006 May;31(6):683-92.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.07.005>
16. Ramprakash B, Lindblad P, Eaton-Rye JJ, Incharoensakdi A. Current strategies and future perspectives in biological hydrogen production: A review. Renew Sustain Energy Rev. 2022 Oct;168:112773.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112773>
17. Questel. questel.com [Internet]. 2026 [cited 2025 Nov 2]. Orbit Intelligence: IP Intelligence Software. Available from: <https://www.questel.com/patent/ip-intelligence-software/orbit-intelligence/>
18. WIPO. wipo.int [Internet]. 2025 [cited 2025 Nov 2]. WIPO Pearl - WIPO's Multilingual Terminology Portal. Available from: <https://www.wipo.int/en/web/wipo-pearl/>
19. Leiden University. VOSviewer [Internet]. Leiden University; 2024 [cited 2025 Nov 2]. Available from: <https://www.vosviewer.com/download>
20. Galvez C. Análisis de co-palabras aplicado a los artículos muy citados en Biblioteconomía y Ciencias de la Información (2007-2017). Transinformação [Internet]. 2018;30(3).
<https://doi.org/10.1590/2318-08892018000300001>
21. Donthu N, Kumar S, Mukherjee D, Pandey N, Lim WM. How to conduct a bibliometric analysis: An overview and guidelines. J Bus Res. 2021 Sep;133:285-96.
<https://doi.org/10.1016/j.jbusres.2021.04.070>
22. Angel-Ospina AC, Machuca-Martínez F. Ozonización catalítica en el tratamiento de Contaminantes de Preocupación Emergente en aguas residuales: Un análisis bibliométrico. Ing Compet. 2021 Dec 29;24(1).
<https://doi.org/10.25100/iyc.v24i1.11603>
23. Ampah JD, Jin C, Rizwanul Fattah IM, Appiah-Otoo I, Afrane S, Geng Z, et al. Investigating the evolutionary trends and key enablers of hydrogen production technologies: A patent-life cycle and econometric analysis. Int J Hydrog Energy. 2023 Dec;48(96):37674-707.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.258>

24. PHE. Loglet Lab [Internet]. Rockefeller University; 2025 [cited 2025 Nov 2]. Available from: <https://www.logletlab.com/>

25. Yoon J, Park Y, Kim M, Lee J, Lee D. Tracing evolving trends in printed electronics using patent information. *J Nanoparticle Res*. 2014 Jul;16(7):2471.

<https://doi.org/10.1007/s11051-014-2471-6>

26. Chen YH, Chen CY, Lee SC. Technology forecasting and patent strategy of hydrogen energy and fuel cell technologies. *Int J Hydrog Energy*. 2011 Jun;36(12):6957-69.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.063>

27. Blanco Londoño SA, Rodríguez Chaparro T. Producción de biohidrógeno a partir de residuos mediante fermentación oscura: una revisión crítica (1993-2011). *Ingeniare Rev Chil Ing*. 2012 Dec;20(3):398-411.

<https://doi.org/10.4067/S0718-33052012000300014>

28. Hosseini SE, Abdul Wahid M, Jamil MM, Azli AAM, Misbah MF. A review on biomass-based hydrogen production for renewable energy supply: Biomass-based hydrogen production for renewable energy supply. *Int J Energy Res*. 2015 Oct 10;39(12):1597-615.

<https://doi.org/10.1002/er.3381>

29. Sillero L, Sganzerla WG, Forster-Carneiro T, Solera R, Perez M. A bibliometric analysis of the hydrogen production from dark fermentation. *Int J Hydrog Energy*. 2022 Jul;47(64):27397-420.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.06.083>

30. Gadhamshetty V, Arudchelvam Y, Nirmalakhandan N, Johnson DC. Modeling dark fermentation for biohydrogen production: ADM1-based model vs. Gompertz model. *Int J Hydrog Energy*. 2010 Jan;35(2):479-90.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.007>

31. Pradhan N, Dipasquale L, D'Ippolito G, Panico A, Lens P, Esposito G, et al. Hydrogen Production by the Thermophilic Bacterium *Thermotoga neapolitana*. *Int J Mol Sci*. 2015 Jun 4;16(6):12578-600.

<https://doi.org/10.3390/ijms160612578>

32. Ernst B, Clion V, Dumas C. Dispositif de production d'hydrogène [Internet]. WO2017051136A1, 2017 [cited 2025 Nov 2]. Available from: <https://patents.google.com/patent/WO2017051136A1/fr>

33. Li R, Liu X, Ji M, Wu Y, Zhang J. Method for coproducing hydrogen gas and methane by sludge-kitchen waste mixed fermentation [Internet]. CN104372030A, 2015 [cited 2025 Nov 2]. Available from: <https://patents.google.com/patent/CN104372030A/en>

34. Su H, Cheng J, Zhou J, Cen K, Lin H. Method used for producing hydrogen by taking cellulose as raw material [Internet]. CN105713925A, 2016. Available from: <https://patents.google.com/patent/CN105713925A/zh>

35. Cox M, Nondorf L, Cox S. Anaerobic production of hydrogen and other chemical products [Internet]. US8501463B2, 2013. Available from: <https://patents.google.com/patent/US8501463B2/en>

36. Fanhe Q, Qingtao Q, Zhiwen Q. A method for producing hydrogen through fermentation using crop straw as raw material [Internet]. CN107012195B, 2022 [cited 2025 Nov 2]. Available from: <https://patents.google.com/patent/CN107012195B/zh>

37. Poege F, Harhoff D, Gaessler F, Baruffaldi S. Science quality and the value of inventions. *Sci Adv*.

Referencias

1. Nunez C. National Geographic [Internet]. 2023 [cited 2025 Nov 2]. Qué son los combustibles fósiles. Available from: <https://www.nationalgeographicla.com/medio-ambiente/2023/12/que-son-los-combustibles-fosiles>
2. Raturi S, Singh P, Jha SK, Karn SK. Biohydrogen: Opportunities and challenges as an alternative energy resource. J Appl Nat Sci. 2022 Jun 18;14(2):692-701.
<https://doi.org/10.31018/jans.v14i2.3480>
3. Sarangi PK, Nanda S. Biohydrogen Production Through Dark Fermentation. Chem Eng Technol. 2020 Apr;43(4):601-12.
<https://doi.org/10.1002/ceat.201900452>
4. Mohtasham J. Review Article-Renewable Energies. Energy Procedia. 2015 Aug;74:1289-97.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.774>
5. Neha, Joon R. Renewable Energy Sources: A Review. J Phys Conf Ser. 2021 Aug 1;1979(1):012023.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1979/1/012023>
6. Mishra P, Krishnan S, Rana S, Singh L, Sakinah M, Ab Wahid Z. Outlook of fermentative hydrogen production techniques: An overview of dark, photo and integrated dark-photo fermentative approach to biomass. Energy Strategy Rev. 2019 Apr;24:27-37.
<https://doi.org/10.1016/j.esr.2019.01.001>
7. Hossain Bhuiyan MM, Siddique Z. Hydrogen as an alternative fuel: A comprehensive review of challenges and opportunities in production, storage, and transportation. Int J Hydrog Energy. 2025 Feb;102:1026-44.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.01.033>
8. Osman AI, Deka TJ, Baruah DC, Rooney DW. Critical challenges in biohydrogen production processes from the organic feedstocks. Biomass Convers Biorefinery. 2023 Jul;13(10):8383-401.
<https://doi.org/10.1007/s13399-020-00965-x>
9. D' Silva TC, Khan SA, Kumar S, Kumar D, Isha A, Deb S, et al. Biohydrogen production through dark fermentation from waste biomass: Current status and future perspectives on biorefinery development. Fuel. 2023 Oct;350:128842.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128842>
10. Zhang Q, Jiao Y, He C, Ruan R, Hu J, Ren J, et al. Biological fermentation pilot-scale systems and evaluation for commercial viability towards sustainable biohydrogen production. Nat Commun. 2024 May 28;15(1):4539.
<https://doi.org/10.1038/s41467-024-48790-4>
11. Fuentes-Casullo L. Producción de hidrógeno por fermentación oscura y producción de electricidad a partir de suero de queso y otros subproductos industriales [PhD] [Internet]. Universidad de la República (Uruguay). Facultad de Ciencias.; 2020 [cited 2025 Nov 2]. Available from: <https://hdl.handle.net/20.500.12008/27666>
12. Xiaohu D, Xiaona A, Ying X. Method for stepwise recycling kitchen waste biomass energy based on component metabolism rate [Internet]. CN115572741A, 2023. Available from: <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/084585155/publication/>

[CN115572741A?q=pn%3DCN115572741A%3F](https://patents.google.com/patent/CN115572741A/en?q=pn%3DCN115572741A%3F)

13. Zhisheng Y, Hao W, Bobo W, Hongxun Z, Jie Y. Weak current enhanced hydrogen production process with agricultural wastes as fermentation substrate [Internet]. CN115074394A, 2022.

Available from: <https://patents.google.com/patent/CN115074394A/en?q=CN115074394+A>

14. Ghimire A, Frunzo L, Pirozzi F, Trably E, Escudie R, Lens PNL, et al. A review on dark fermentative biohydrogen production from organic biomass: Process parameters and use of by-products. Appl Energy. 2015 Apr;144:73-95.

<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.01.045>

15. Fang H, Li C, Zhang T. Acidophilic biohydrogen production from rice slurry. Int J Hydrog Energy. 2006 May;31(6):683-92.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.07.005>

16. Ramprakash B, Lindblad P, Eaton-Rye JJ, Incharoensakdi A. Current strategies and future perspectives in biological hydrogen production: A review. Renew Sustain Energy Rev. 2022 Oct;168:112773.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112773>

17. Questel. questel.com [Internet]. 2026 [cited 2025 Nov 2]. Orbit Intelligence: IP Intelligence Software. Available from: <https://www.questel.com/patent/ip-intelligence-software/orbit-intelligence/>

18. WIPO. wipo.int [Internet]. 2025 [cited 2025 Nov 2]. WIPO Pearl - WIPO's Multilingual Terminology Portal. Available from: <https://www.wipo.int/en/web/wipo-pearl/>

19. Leiden University. VOSviewer [Internet]. Leiden University; 2024 [cited 2025 Nov 2]. Available from: <https://www.vosviewer.com/download>

20. Galvez C. Análisis de co-palabras aplicado a los artículos muy citados en Biblioteconomía y Ciencias de la Información (2007-2017). Transinformação [Internet]. 2018;30(3).

<https://doi.org/10.1590/2318-08892018000300001>

21. Donthu N, Kumar S, Mukherjee D, Pandey N, Lim WM. How to conduct a bibliometric analysis: An overview and guidelines. J Bus Res. 2021 Sep;133:285-96.

<https://doi.org/10.1016/j.jbusres.2021.04.070>

22. Angel-Ospina AC, Machuca-Martínez F. Ozonización catalítica en el tratamiento de Contaminantes de Preocupación Emergente en aguas residuales: Un análisis bibliométrico. Ing Compet. 2021 Dec 29;24(1).

<https://doi.org/10.25100/iyc.v24i1.11603>

23. Ampah JD, Jin C, Rizwanul Fattah IM, Appiah-Otoo I, Afrane S, Geng Z, et al. Investigating the evolutionary trends and key enablers of hydrogen production technologies: A patent-life cycle and econometric analysis. Int J Hydrog Energy. 2023 Dec;48(96):37674-707.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.258>

24. PHE. Loglet Lab [Internet]. Rockefeller University; 2025 [cited 2025 Nov 2]. Available from:

<https://www.logletlab.com/>

25. Yoon J, Park Y, Kim M, Lee J, Lee D. Tracing evolving trends in printed electronics using patent information. J Nanoparticle Res. 2014 Jul;16(7):2471.

<https://doi.org/10.1007/s11051-014-2471-6>

26. Chen YH, Chen CY, Lee SC. Technology forecasting and patent strategy of hydrogen energy and fuel cell technologies. *Int J Hydrog Energy*. 2011 Jun;36(12):6957-69.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.063>

27. Blanco Londoño SA, Rodríguez Chaparro T. Producción de biohidrógeno a partir de residuos mediante fermentación oscura: una revisión crítica (1993-2011). *Ingeniare Rev Chil Ing*. 2012 Dec;20(3):398-411.

<https://doi.org/10.4067/S0718-33052012000300014>

28. Hosseini SE, Abdul Wahid M, Jamil MM, Azli AAM, Misbah MF. A review on biomass-based hydrogen production for renewable energy supply: Biomass-based hydrogen production for renewable energy supply. *Int J Energy Res*. 2015 Oct 10;39(12):1597-615.

<https://doi.org/10.1002/er.3381>

29. Sillero L, Sganzerla WG, Forster-Carneiro T, Solera R, Perez M. A bibliometric analysis of the hydrogen production from dark fermentation. *Int J Hydrog Energy*. 2022 Jul;47(64):27397-420.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.06.083>

30. Gadhamshetty V, Arudchelvam Y, Nirmalakhandan N, Johnson DC. Modeling dark fermentation for biohydrogen production: ADM1-based model vs. Gompertz model. *Int J Hydrog Energy*. 2010 Jan;35(2):479-90.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.007>

31. Pradhan N, Dipasquale L, D'Ippolito G, Panico A, Lens P, Esposito G, et al. Hydrogen Production by the Thermophilic Bacterium *Thermotoga neapolitana*. *Int J Mol Sci*. 2015 Jun 4;16(6):12578-600.

<https://doi.org/10.3390/ijms160612578>

32. Ernst B, Clion V, Dumas C. Dispositif de production d'hydrogène [Internet]. WO2017051136A1, 2017 [cited 2025 Nov 2]. Available from: <https://patents.google.com/patent/WO2017051136A1/fr>

33. Li R, Liu X, Ji M, Wu Y, Zhang J. Method for coproducing hydrogen gas and methane by sludge-kitchen waste mixed fermentation [Internet]. CN104372030A, 2015 [cited 2025 Nov 2]. Available from: <https://patents.google.com/patent/CN104372030A/en>

34. Su H, Cheng J, Zhou J, Cen K, Lin H. Method used for producing hydrogen by taking cellulose as raw material [Internet]. CN105713925A, 2016. Available from: <https://patents.google.com/patent/CN105713925A/zh>

35. Cox M, Nondorf L, Cox S. Anaerobic production of hydrogen and other chemical products [Internet]. US8501463B2, 2013. Available from: <https://patents.google.com/patent/US8501463B2/en>

36. Fanhe Q, Qingtao Q, Zhiwen Q. A method for producing hydrogen through fermentation using crop straw as raw material [Internet]. CN107012195B, 2022 [cited 2025 Nov 2]. Available from: <https://patents.google.com/patent/CN107012195B/zh>

37. Poege F, Harhoff D, Gaessler F, Baruffaldi S. Science quality and the value of inventions. *Sci Adv*. 2019 Dec 6;5(12):eaay7323.

<https://doi.org/10.1126/sciadv.aay7323>

38. REN21. Renewables 2025 Global Status Report Collection - Bioenergy [Internet]. World Bioenergy Association; 2025 [cited 2025 Nov 2]. Report No. Available from: <https://www.ren21.net/gsr-2025/technologies/bioenergy/>

39. Bilgili M, Tumse S, Nar S. Comprehensive Overview on the Present State and Evolution of Global Warming, Climate Change, Greenhouse Gasses and Renewable Energy. Arab J Sci Eng. 2024 Nov;49(11):14503-31.

<https://doi.org/10.1007/s13369-024-09390-y>

40. IEA. Energy Technology Perspectives 2023 [Internet]. Paris: IEA; 2023 [cited 2025 Nov 2]. Report No. Available from: <https://www.iea.org/reports/energy-technology-perspectives-2023>

41. Olivo C, Lebedeva I, Chu CY, Lin CY, Wu SY. A patent analysis on advanced biohydrogen technology development and commercialisation: Scope and competitiveness. Int J Hydrog Energy. 2011 Oct;36(21):14103-10.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.100>

42. Słupek E, Kucharska K, Gębicki J. Alternative methods for dark fermentation course analysis. SN Appl Sci. 2019 May;1(5):469.

<https://doi.org/10.1007/s42452-019-0488-2>

43. Ahmad A, K R, Hasan SW, Show PL, Banat F. Biohydrogen production through dark fermentation: Recent trends and advances in transition to a circular bioeconomy. Int J Hydrog Energy. 2024 Jan;52:335-57.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.05.161>

44. Jaramillo A, Satta A, Pinto F, Faraloni C, Zittelli GC, Silva Benavides AM, et al. Outlook on Synthetic Biology-Driven Hydrogen Production: Lessons from Algal Photosynthesis Applied to Cyanobacteria. Energy Fuels. 2025 Mar 20;39(11):4987-5006.

<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c04772>

45. Estrada-Arriaga EB, Hernández-Romano J, Mijaylova-Nacheva P, Gutiérrez-Macías T, Morales-Morales C. Assessment of a novel single-stage integrated dark fermentation-microbial fuel cell system coupled to proton-exchange membrane fuel cell to generate bio-hydrogen and recover electricity from wastewater. Biomass Bioenergy. 2021 Apr;147:106016.

<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106016>

46. Julkipli J, Babel S, Bilyaminu AM, Rene ER. Hydrogen and biodiesel production from food waste: a review. Environ Chem Lett. 2024 Apr;22(2):585-607.

<https://doi.org/10.1007/s10311-023-01674-3>

47. Akhlaghi N, Najafpour-Darzi G. A comprehensive review on biological hydrogen production. Int J Hydrog Energy. 2020 Sep;45(43):22492-512.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.182>

48. Arsad SR, Ker PJ, Hannan MA, Tang SGH, R S N, Chau CF, et al. Patent landscape review of hydrogen production methods: Assessing technological updates and innovations. Int J Hydrog Energy. 2024 Jan;50:447-72.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.09.085>

49. Jishi Z, Wenqian Z, Mengchen Y, Lihua Z. Preparation of Nickel Nanoparticles Doped with Activated Carbon and Their Hydrogen Uptake at Room Temperature [Internet]. CN111137891B, 2021 [cited 2025 Nov 2]. Available from: <https://patents.google.com/patent/CN111137891B/zh>

50. Lihua Z, Haoe M, Lu W, Jinlong Z, Weifang D, Maojuan M. Hydroxyapatite as well as preparation method and application thereof in dark fermentation hydrogen production [Internet].

CN114410695A, 2022 [cited 2025 Nov 2]. Available from: <https://eureka.patsnap.com/patent-CN114410695A>

51. Lal B, Subudhi S, Ravindra H, Tompala A, Rao P, Choudary N, et al. Process for sequential biohydrogen production through integration of dark fermentation process with photo fermentation process [Internet]. IN2013MU03532A, 2015 [cited 2025 Nov 2]. Available from: <https://patents.google.com/patent/IN2013MU03532A/Scottsdale-AZ-Condo-Rentals.html>

52. Myles-Gray V. Bioreactor process for production of hydrogen from biomass [Internet]. ZA201003407B, 2011 [cited 2025 Nov 2]. Available from: <https://patents.google.com/patent/ZA201003407B/en>

53. Debryun R, Dodson J, Pfeiffer R, Szaloczi E, Ulrich G, Weber J. Generation of Hydrogen from Hydrocarbon Bearing Materials [Internet]. US20070248531A1, 2007. Available from: <https://patents.google.com/patent/US20070248531A1/en>

54. Elbeshbishy E. Enhancement of Biohydrogen and Biomethane Production from Wastes Using Ultrasonication.

55. Lehoux R, Hafez H, Sehdev R, Salt D. Conversion of biomass, organic waste and carbon dioxide into synthetic hydrocarbons [Internet]. US9816035B2, 2017 [cited 2025 Nov 2]. Available from: <https://patents.google.com/patent/US9816035B2/en>

56. Medoff M. Method for quenching an irradiated biomass [Internet]. US9187769B1, 2015 [cited 2025 Nov 2]. Available from: <https://www.patbase.com/legal/public/index.php?id=43952875&lang=cn&page=reassignments>

57. Yan M, Yu Y, Li L, Wang L, Liu Z, Liu H. Method for improving hydrogen production performance of dark fermentation by utilizing nitrogen doped graphene [Internet]. CN115992186B, 2023. Available from: <https://patents.google.com/patent/CN115992186B/zh>

58. Crawford H. hlk-ip [Internet]. 2023 [cited 2025 Nov 2]. Hydrogen Patents - Innovations and Trends. Available from: <https://www.hlk-ip.com/news-and-insights/hydrogen-patents-innovations-and-trends/>

59. Li Y, Zhang Z, Jing Y, Zhang H, Yue J, Jiang D, et al. Système et procédé de fermentation biologique pour la coproduction d'hydrogène et d'alcanes avec émission négative de carbone [Internet]. WO2023087972A1, 2023 [cited 2025 Nov 2]. Available from: <https://patents.google.com/patent/WO2023087972A1/fr>

60. Escamilla A, Sánchez D, García-Rodríguez L. Assessment of power-to-power renewable energy storage based on the smart integration of hydrogen and micro gas turbine technologies. Int J Hydrog Energy. 2022 May;47(40):17505-25.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.03.238>

61. Haoxin D, Qiyuan D, Chaojie L, Nian L, Zhang W, Hu M, et al. A comprehensive review on renewable power-to-green hydrogen-to-power systems: Green hydrogen production, transportation, storage, re-electrification and safety. Appl Energy. 2025 Jul;390:125821.

<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2025.125821>

62. Sustainability Directory. energy.sustainability-directory [Internet]. 2025 [cited 2025 Nov 2]. What Is the "Round-Trip Efficiency" of a Hydrogen Energy Storage System? Available from: <https://energy.sustainability-directory.com/learn/what-is-the-round-trip-efficiency-of-a-hydrogen-energy-storage-system/>

63. Saady NMC. Homoacetogenesis during hydrogen production by mixed cultures dark fermentation: Unresolved challenge. Int J Hydrog Energy. 2013 Oct;38(30):13172-91.



<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.122>

64. De Gioannis G, Friargiu M, Massi E, Muntoni A, Polettini A, Pomi R, et al. Biohydrogen production from dark fermentation of cheese whey: Influence of pH. *Int J Hydrog Energy*. 2014 Dec;39(36):20930-41.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.10.046>

65. Xing D, Yu N, Li W, Zhen L, Yang Y. System for hydrogen production under limited aerobic conditions [Internet]. US10378028B2, 2019. Available from: <https://patents.google.com/patent/US10378028B2/en>

66. Abomohra AEF, Elsayed M, Esakkimuthu S, El-Sheekh M, Hanelt D. Potential of fat, oil and grease (FOG) for biodiesel production: A critical review on the recent progress and future perspectives. *Prog Energy Combust Sci*. 2020 Nov;81:100868.

<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100868>

67. Trably E, Paillet F, Escudie R, Bernet N, Couhert C. Procédé de contrôle d'un réacteur de fermentation sombre [Internet]. WO2019058073A1, 2017. Available from: <https://patents.google.com/patent/WO2019058073A1/fr>

68. Hafez H. Method and system for production of hydrogen, methane, volatile fatty acids, and alcohols from organic material [Internet]. CA2919263C, 2021 [cited 2025 Nov 2]. Available from: <https://patents.google.com/patent/CA2919263C/de>

69. Pachapur V, Sarma S, Maiti S. Process for hydrogen production from glycerol [Internet]. US10801043B2, 2019 [cited 2025 Nov 2]. Available from: <https://patents.google.com/patent/US10801043B2/en>

70. Tang J, Fu P, Zhao Q, Zhao R, Yu P, Ren Q, et al. Dark fermentation-light fermentation coupled biological hydrogen preparing process [Internet]. CN106520842A, 2017. Available from: <https://patents.google.com/patent/CN106520842A/zh>

71. City Z, Lihua Z, Chuanfang F. A kind of Nanoscale Iron carries charcoal and its preparation and the application in dark fermentation and hydrogen production process [Internet]. CN107858379A, 2018. Available from: <https://patents.google.com/patent/CN107858379A/en?q=CN107858379A>

72. Fonseca P. knowablemagazine.org [Internet]. 2023 [cited 2025 Nov 2]. The rise of green hydrogen in Latin America. Available from: <https://knowablemagazine.org/content/article/technology/2023/green-hydrogen-latin-america>

<https://doi.org/10.1146/knowable-020723-2>

73. Silva-Illanes F, Tapia-Venegas E, Schiappacasse MC, Trably E, Ruiz-Filippi G. Impact of hydraulic retention time (HRT) and pH on dark fermentative hydrogen production from glycerol. *Energy*. 2017 Dec;141:358-67

<https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.09.073>

74. Saidi R, Liebgott PP, Gannoun H, Ben Gaida L, Miladi B, Hamdi M, et al. Biohydrogen production from hyperthermophilic anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes in seawater: Simplification of the culture medium of *Thermotoga maritima*. *Waste Manag*. 2018 Jan;71:474-84.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.042>

75. Wadjeam P, Reungsang A, Imai T, Plangklang P. Co-digestion of cassava starch wastewater with buffalo dung for bio-hydrogen production. *Int J Hydrog Energy*. 2019 Jun;44(29):14694-706

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.138>

76. Santiago SG, Morgan-Sagastume JM, Monroy O, Moreno-Andrade I. Biohydrogen production from organic solid waste in a sequencing batch reactor: An optimization of the hydraulic and solids retention time. *Int J Hydrog Energy*. 2020 Sep;45(47):25681-8.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.224>

77. Andreani CL, Tonello TU, Mari AG, Leite LCC, Campaña HD, Lopes DD, et al. Impact of operational conditions on development of the hydrogen-producing microbial consortium in an AnSBBR from cassava wastewater rich in lactic acid. *Int J Hydrog Energy*. 2019 Jan;44(3):1474-82.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.155>

78. Farghaly A, Tawfik A, Danial A. Inoculation of paperboard mill sludge versus mixed culture bacteria for hydrogen production from paperboard mill wastewater. *Environ Sci Pollut Res*. 2016 Feb;23(4):3834-46.

<https://doi.org/10.1007/s11356-015-5652-7>

79. Mahmood SS, Azahar AM, Tan JP, Jahim JM, Abdul PM, Mastar MS, et al. Operation performance of up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) bioreactor for biohydrogen production by self-granulated sludge using pre-treated palm oil mill effluent (POME) as carbon source. *Renew Energy*. 2019 Apr;134:1262-72.

<https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.09.062>

80. Lay CH, Vo TP, Lin PY, Abdul PM, Liu CM, Lin CY. Anaerobic hydrogen and methane production from low-strength beverage wastewater. *Int J Hydrog Energy*. 2019 May;44(28):14351-61.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.165>

81. Kazimierowicz J, Dębowski M, Zieliński M. Biohythane Production in Hydrogen-Oriented Dark Fermentation of Aerobic Granular Sludge (AGS) Pretreated with Solidified Carbon Dioxide (SCO₂). *Int J Mol Sci*. 2023 Feb 23;24(5):4442.

<https://doi.org/10.3390/ijms24054442>

82. Anjum S, Aslam S, Hussain N, Bilal M, Boczkaj G, Smulek W, et al. Bioreactors and biophoton-driven biohydrogen production strategies. *Int J Hydrog Energy*. 2023 Jun;48(55):21176-88.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.363>