

**SÍNTESIS E INTEGRACIÓN ENERGÉTICA DE UN DISEÑO CONCEPTUAL DE
BIOREFINERÍA DE MICROALGAS POR MEDIO DE OPTIMIZACIÓN CON
CRITERIOS ECONÓMICOS**

ANDREA YISETH PINZÓN FRIAS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2015**

**SÍNTESIS E INTEGRACIÓN ENERGÉTICA DE UN DISEÑO CONCEPTUAL DE
BIOREFINERÍA DE MICROALGAS POR MEDIO DE OPTIMIZACIÓN CON
CRITERIOS ECONÓMICOS**

ANDREA YISETH PINZÓN FRIAS

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar por el título de
Magister en Ingeniería Química

Directores:

Dr.Sc. Viatcheslav Kafarov
Profesor Titular Universidad Industrial de Santander

Dr. Ángel González Delgado
Profesor Universidad de Cartagena

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2015**

*Este capítulo en mi vida empezó y terminó por el incondicional amor de la persona que cambió todo para mí y que me enseña cada día como ser feliz, gracias Amor por entregarme lo mejor de ti y por sacar lo mejor de mí. Gracias por formar a mi lado la familia que siempre soñé.
Te amo...*

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	15
1. DISEÑO CONCEPTUAL PARA UNA BIOREFINERÍA DE MICROALGAS	16
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	16
1.2 JUSTIFICACIÓN	17
1.3 ANTECEDENTES	17
1.4 HIPÓTESIS DEL TRABAJO	24
1.5 OBJETIVOS DEL TRABAJO	24
1.5.1 Objetivo General	24
1.5.2 Objetivos Específicos	24
1.6 METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN	25
2. ANÁLISIS PRELIMINARES PARA DEFINIR LOS PARÁMETROS DEL MODELAMIENTO	26
2.1 SELECCIÓN DE PRODUCTOS Y COMPOSICIÓN IDEAL DE LA MICROALGA.....	26
2.1.1 Metabolitos de las microalgas	26
2.1.2 Factores tecno-económicos	27
2.1.3 Análisis de rentabilidad	30
2.1.4 Pirámide de valor de productos y su CMRMM	32
2.2 SELECCIÓN DE LA CEPA DE MICROALGA Y LA CAPACIDAD DE PROCESAMIENTO.....	34
2.2.1 Costo de la biomasa microalgal	34
2.2.2 Composición de la cepa de microalga y capacidad de procesamiento de biomasa	35
2.2.3 Cepa de microalga	36
3. SÍNTESIS DEL PROCESO POR MEDIO DE OPTIMIZACIÓN DE SUPERESTRUCTURAS	37
3.1 SÍNTESIS Y OPTIMIZACIÓN DE CONFIGURACIONES DE BIOREFINERÍA	37
3.2 SUPERESTRUCTURA PARA OBTENER SUSTANCIAS VALIOSAS Y BODIESEL A PARTIR DE MICROALGAS	40

3.3 FORMULACIÓN DEL MODELO DE OPTIMIZACIÓN.....	48
3.3.1 Restricciones del sistema	49
3.3.2 Función objetivo	50
3.4. RUTA SELECCIONADA.....	52
4. ANÁLISIS DE PROCESOS A TRAVÉS DE SIMULACIÓN E INTEGRACIÓN ENERGÉTICA	53
4.1 SELECCIÓN DEL SIMULADOR DEL PROCESO.....	53
4.2 SIMULACIÓN DE LAS ETAPAS DE PROCESAMIENTO EN LA BIOREFINERÍA.....	56
4.2.1 Estrategia de cosecha	57
4.2.2 Lípidos en la microalga	57
4.2.3 Lisis celular	58
4.2.4 Obtención del extracto rico en pigmentos fotosintéticos	59
4.2.5 Concentración de AGPIs	59
4.2.6 Recuperación de triglicéridos	60
4.2.6 Transformación a biodiesel	61
4.3 INTEGRACIÓN ENERGÉTICA DE LA BIOREFINERÍA DE MICROALGAS.....	62
5. CONCLUSIONES	65
LISTA DE PUBLICACIONES	67
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Recopilación de las proyecciones de la demanda mundial de biocombustibles	18
Figura 2. Recuento de publicaciones anuales sobre microalgas	19
Figura 3. Países con el mayor número de publicaciones y empresas de microalgas	19
Figura 4. Actividades en el diseño tradicional de procesos y en el diseño integrado de procesos	22
Figura 5. Metodología seguida en la investigación.....	25
Figura 6. Productos promisorios para una configuración de biorefinería a partir de biomasa microalgal	26
Figura 7. Pirámide de valor de los productos con respecto a su CMRMM.....	33
Figura 8. Sensibilidad del CMRMM con respecto al costo de la biomasa microalgal.....	35
Figura 9. Break Even Point para las ganancias anuales con respecto al volumen de consumo de biomasa en una biorefinería de microalgas	36
Figura 10. Superestructura de productos a partir de microalgas	43
Figura 11. Rutas resultantes de la optimización de la superestructura	52
Figura 12. Clasificación de modelos y simuladores de procesos.....	54
Figura 13. Utilidades de programas comerciales para la simulación de procesos	55
Figura 14. Diagrama de flujo de la cosecha	57
Figura 15. Principales clasificaciones de los grupos de lípidos	58
Figura 16. Diagrama de flujo de la lisis celular	59
Figura 17. Diagrama de flujo de la extracción de pigmentos	59
Figura 18. Diagrama de flujo de la concentración de AGPIs	60
Figura 19. Diagrama de flujo de la recuperación de triglicéridos	61
Figura 20. Diagrama de flujo de la producción de biodiesel	62
Figura 21. Curva entalpía-temperatura para las corrientes del sistema.....	63
Figura 22. Diagrama de flujo de la biorefinería de biomasa microalgal	86

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. <i>Recopilación de costos de producción de biomasa microalgal y biocombustibles.</i>	20
Tabla 2. <i>Simulaciones de procesos a partir de microalgas según software utilizado</i>	23
Tabla 3. <i>Factores que especifican cada costo de Capital Total de Inversión CTI</i>	31
Tabla 4. <i>Factores que especifican cada Costo Operacional CO</i>	32
Tabla 5. <i>Datos tecnoeconómicos para cada producto</i>	33
Tabla 6. <i>Composición química detallada de Nannochloropsis sp.</i>	36
Tabla 7. <i>Parámetros del modelamiento del caso estudio</i>	45
Tabla 8. <i>Datos tecno-económicos para las tecnologías de la superestructura</i>	47
Tabla 9. <i>Comparación de la ruta seleccionada con rutas propuestas en la literatura</i>	53
Tabla 10. <i>Resumen de las condiciones de operación de la biorefinería de microalgas propuesta</i>	62
Tabla 11. <i>Características de las corrientes del proceso adecuadas para la integración energética</i>	63
Tabla 12. <i>Comparación entre el caso base y el diseño de red de intercambiadores de calor planteado</i>	64
Tabla 13. <i>Glosario de términos para el código</i>	80
Tabla 14. <i>Comparación de características de los simuladores de procesos</i>	85

RESUMEN

TITULO: SÍNTESIS E INTEGRACIÓN ENERGÉTICA DE UN DISEÑO CONCEPTUAL DE BIOREFINERÍA DE MICROALGAS POR MEDIO DE OPTIMIZACIÓN CON CRITERIOS ECONÓMICOS*

AUTORA: ANDREA Y. PINZÓN FRIAS**

PALABRAS CLAVES: Biorefinería, Diseño conceptual, Microalgas, Optimización.

DESCRIPCIÓN:

Las microalgas se componen de metabolitos valiosos que pueden ser comercializados, como los biocombustibles que derivándose de estos microorganismos no generan cuestionamientos en cuanto a la seguridad alimenticia. No obstante, su costo de producción no puede competir todavía con los carburantes fósiles, este último es uno de los principales retos en cuanto a las biorefinerías de microalgas. Este trabajo se enfocó en hacer un diseño conceptual que establezca algunas condiciones mínimas que debería cumplir una biorefinería de microalgas para generar energía y subproductos de manera rentable.

El resultado del diseño es una topología para recuperar productos valiosos por medio de una ruta de procesamiento que genere mayor productividad al menor costo, seleccionada a través de la optimización de superestructuras. Asimismo, teniendo en cuenta la simulación del proceso y las corrientes residuales propias de la biorefinería se busca disminuir costos y aumentar eficiencias energéticas por el diseño de una red de intercambiadores de calor.

Para desarrollar el diseño conceptual se emplea una metodología de procesos integrados donde se tiene en cuenta las fuertes interacciones entre todas las variables implicadas y análisis de rentabilidad para establecer los parámetros del modelo como la cepa de microalga, los productos y subproductos, la capacidad de procesamiento de biomasa y la distribución deseada de metabolitos en la microalga.

* Tesis de Maestría

** Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingeniería Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química. Directores: Dr.Sc. Viatcheslav Kafarov, Dr.Sc. Ángel González Delgado

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND ENERGETIC INTEGRATION OF A BIOREFINERY CONCEPTUAL DESIGN FROM MICROALGAE THROUGH OPTIMIZATION WITH ECONOMIC CRITERIA*

AUTHOR: ANDREA Y. PINZÓN FRIAS**

KEYWORDS: Biorefinery, Conceptual design, Microalgae, Optimization.

DESCRIPTION:

Microalgae are composed of valuable metabolites that may be traded as lipids that can be transformed into biofuels, being deriving from these microorganisms they do not generate questions regarding food safety. However, its production cost can not yet compete with fossil fuels, which is why this document considers design a conceptually biorefinery to recover valuable products through a processing path that leads to higher productivity with lower cost through the selected optimization of superstructures. Also taking into account the simulation process and the own waste streams of biorefinery seeks to reduce costs and increase energy efficiencies by designing a network of heat exchangers. This work focused on making a conceptual design to establish some minimum conditions which should fulfill by a microalgae biorefinery for producing energy and byproducts economically viable.

To develop the conceptual design, an integrated process methodology is used, which takes into account the strong interactions between all the variables involved and the profitability analysis to establish the model parameters such as strain of microalgae, products and subproducts, the processing capacity of biomass and the desired distribution of Metabolites in the microalge. Among them the composition of microalgal strain the capacity of the plant and the process diagram with operating conditions.

* Master Thesis

** Faculty of Physicochemical Engineering, School of Chemical Engineering. Directors: Dr.Sc. Viatcheslav Kafarov, Dr.Sc. Ángel González Delgado

LISTA DE ABREVIATURAS

GAMS: General Algebraic Modeling System

MILP: Mixed integer linear programming

BP: British Petroleum

OECD-FAO: Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos - Food and Agriculture Organization.

WEO: World Energy Outlook

WWF: World Wildlife Fund for Nature

OPR: Open Pond Raceway

PBR: Photobioreactors

ES: Extracción de Solvente

HTL: Licuefacción hidrotérmica

PI: Pirólisis

IN-SITU: Tecnologías *in-situ*, directamente en el cultivo

MINLP: Mixed Integer Nonlinear Programming

AGPIs: Ácidos Grasos Poliinsaturados

FCI: Capital fijo de inversión

AFC: Costo fijo anual

FCI_0 : Valor inicial de inversión

FCIs: Valor de salvamento de salvación

N: Años de vida útil de la tecnología

FOC: Costos fijos operacionales

VOC: Costos operacionales variables

AOC: Costos anuales de operación

TAC: Costo total anualizado

CEE: Costo de equipos de procesamiento

CAM: Costo anual de insumos

CAS: Costo anual de servicios

CAN: Costo anual de salarios

CMRMM: Composición mínima rentable para los metabolitos en la microalga

BEP: Break even point

TCD: Total de costos directos

TCI: Total de costos directos

CO: Costos operativos

Y: Máximo rendimiento teórico

EF: Porcentaje de eficiencia

C: Cosecha

S: Secado

AD: Digestión anaerobia

SSCF: Simultaneous saccharification and co-fermentation

SCWG: Supercritical water gasification

Trans ho: Transesterificación homogénea

Esterif: Esterificación

SFE: Extracción con fluidos supercríticos

Ext. ho: Extracción homogénea con solvente

CSCO: Especies químicas y operadores conversores

STN: Red de estados y tareas

GGE: Galón equivalente de gasolina

GWP: Potencial de calentamiento global

α : Constante en función del flujo de entrada a capas para los costos fijos

β : Constante en función del flujo de entrada a capas para los costos operacionales

Xcon: Porcentaje de concentración del soluto al final de la deshidratación

Ton: Toneladas

Ref: Referencia

N/A: No aplica

LP: Programación lineal

TG: Triglicéridos

G: Glicerol

ΔT_{min} : Aproximación mínima de temperatura a la entrada del intercambiador

INTRODUCCIÓN

En este libro se presenta el desarrollo de un diseño conceptual de biorefinería a partir de microalgas, un esquema con la secuencia necesaria para el aprovechamiento de la biomasa y su transformación en un conjunto de productos. Esta metodología se apoya en tres pilares: los análisis preliminares como datos de entrada de información técnica y cálculos previos para seleccionar parámetros, la síntesis de procesos a través de optimización de modelos matemáticos que evalúan las tecnologías bajo criterios dados, y el análisis de procesos a través de la simulación para definir una topología que incluya el diseño de una red de intercambiadores de calor.

El primer capítulo ofrece los aspectos generales de la investigación, tales como, el planteamiento del problema, los antecedentes, la hipótesis, los objetivos y la metodología que se siguió. Los resultados del trabajo se presentan en los capítulos 2, 3 y 4; y en la última sección se exponen las conclusiones y las referencias consultadas para el desarrollo de esta tesis de maestría. El segundo capítulo muestra los cálculos previos realizados para determinar los parámetros del diseño conceptual como los productos y subproductos, la cepa, la capacidad de procesamiento de biomasa en la planta y la distribución de metabolitos en la microalga.

El tercer capítulo desglosa la síntesis del procesos utilizando metodologías de optimización por medio de superestructuras resueltas a partir de un modelo MILP resuelto con la herramienta informática GAMS, en este caso se desarrolló un esquema para seleccionar una ruta tecnológica que lleve a la obtención de los productos y subproductos seleccionados, el criterio de selección fue la mayor productividad y el menor costo de producción.

En el cuarto capítulo se hace el análisis del proceso a través de la simulación de las rutas por el programa Superpro Designer v9.0. En primer lugar se compararon los simuladores comerciales de procesos y se seleccionó el que mejor se adaptara a los requerimientos, luego se suministró al diseño datos experimentales y reportados en la literatura para generar los balances de masa y energía del proceso. Asimismo, con el objetivo de disminuir costos se propone la integración energética diseñando una red de intercambiadores de calor.

1. DISEÑO CONCEPTUAL PARA UNA BIOREFINERÍA DE MICROALGAS

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las microalgas son microorganismos potenciales como fuente de productos valiosos para diferentes áreas de la biotecnología como: nutrición, acuicultura, farmacéuticos y biocombustibles. Ellas, fijan CO₂ durante el cultivo y pueden crecer en aguas residuales o marinas. Colombia, posee condiciones ambientales aptas para la producción de microalgas como temperatura y radiación estable, asimismo cuenta una amplia variedad de ecosistemas que conlleva a una mayor diversidad microbiológica nativa o incluso es posible adaptar especies aisladas. Entre los productos obtenibles a partir de microalgas hay un interés especial por los biocombustibles en busca de mitigar las emisiones de gases de efecto invernadero, porque el sector del transporte representa la cuarta parte de estas emisiones a la atmósfera; además, se intenta disminuir la dependencia hacia los combustibles fósiles y diversificar la canasta energética de los países.

En los últimos años, la investigación acerca de biorefinerías de microalgas se ha centrado en la producción de biodiesel debido a su alta productividad de aceite por unidad de área que conduce a un menor requerimiento de tierras para su cultivo, y porque no compiten con los cultivos para la alimentación (1). Pero su costo de producción es aún inviable para producción energética exclusivamente (2). En este sentido, las conclusiones de algunos estudios (3, 4) señalan que para que la producción de biocombustibles de microalgas sea económicamente factible se debe buscar un aprovechamiento integral de la biomasa, es decir, la valoración de la biomasa residual para la obtención de otros productos de alto valor agregado adaptando el concepto de biorefinería.

Actualmente, existen reportes de biorefinerías a partir de microalgas para la obtención de diversos productos (5–10), sin embargo, en cuanto a diseños conceptuales por optimización solo hay reportes que tienen en cuenta al biodiesel (11–13) y no a los subproductos valiosos de microalgas simultáneamente, a pesar de que actualmente existen industrias dedicadas a comercializar estas sustancias e incluso energía. Las principales etapas en el diseño conceptual involucran actividades enlazadas como la síntesis, el análisis y la optimización de los procesos.

1.2 JUSTIFICACIÓN

Las metodologías de diseño tradicional enfocan la resolución del problema en la descomposición jerárquizada de una serie de subproblemas que no son totalmente independientes sino que interactúan entre sí. Por lo tanto, es deseable adaptar una metodología como el diseño de procesos integrado donde se tiene en cuenta la fuerte interacción entre las unidades del proceso, los recursos, las corrientes y los objetivos del diseño; ofreciendo una estructura para la comprensión fundamental de las ideas globales del proceso, para determinar metódicamente sus objetivos de diseño alcanzables y sistemáticamente tomar decisiones que conduzcan a la realización de dichos objetivos (14). En este caso todos los objetivos apuntan a viabilizar económicamente una biorefinería para comercializar sustancias valiosas y biocombustibles.

Este trabajo propone un diseño conceptual de biorefinería a partir de microalgas que incluye: análisis preliminares para determinar valores constantes en el modelo; la síntesis de procesos para seleccionar las rutas tecnológicas de cada etapa, a través, de optimización asistida por GAMS y se emplea análisis de procesos mediante simulación en SuperPro Designer v9.0. Además, como alternativa adicional para reducir costos se diseña una red de intercambio de calor.

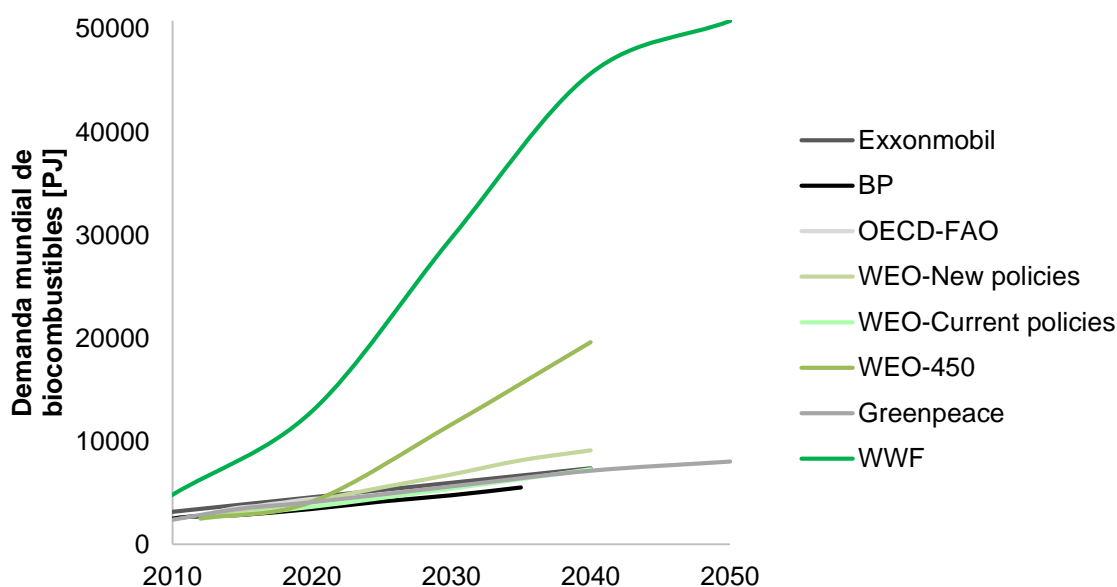
1.3 ANTECEDENTES

Una biorefinería hace analogía a las refinerías de petróleo existentes donde hay una línea productora de combustibles y subproductos valiosos aprovechables, por ende se puede establecer que el objetivo principal para el caso de una biorefinería sería generar biocombustibles. La producción de biocarburantes en el sector transporte es uno de los factores que más promueven el desarrollo futuro de las fuentes renovables (15), por esta razón, existen marcos legales de sostenibilidad ambiental que fomentan estos programas en un país con el fin de asegurar el abastecimiento interno de energía, recuperar el agro, dar crecimiento y sostenibilidad al empleo agropecuario e industrial.

En la Figura 1 se recopilan las proyecciones de demanda de biocombustibles en el mundo según diferentes entidades, así pues se prevé que estos energéticos aumenten su producción en los próximos años. Sin embargo, ese aumento no se dará por parte de los biocombustibles tradicionales a partir de alimentos (1° generación de biocombustibles) porque tienden a ser reemplazados en el futuro por la inclusión de los avanzados a partir de residuos (2° generación) y algas (3°

generación), en especial en sectores donde la energía eléctrica no es conveniente como en vehículos pesados, aviones y barcos (16, 17). En comparación con los biocombustibles de 1° y 2° generación, la 3° generación tiene la capacidad de producir hasta 100 veces más aceite por hectárea con mayor rendimiento de producción en menor cantidad de tierra fértil por el cultivo (1). Igualmente, el interés científico al respecto ha incrementado anualmente, tal y como se muestra en la Figura 2. Al avance académico se suman los aportes de las empresas privadas que no solamente se dedican a la producción de biomasa microalgal con fines energéticos sino que también comercian con subproductos (Figura 3).

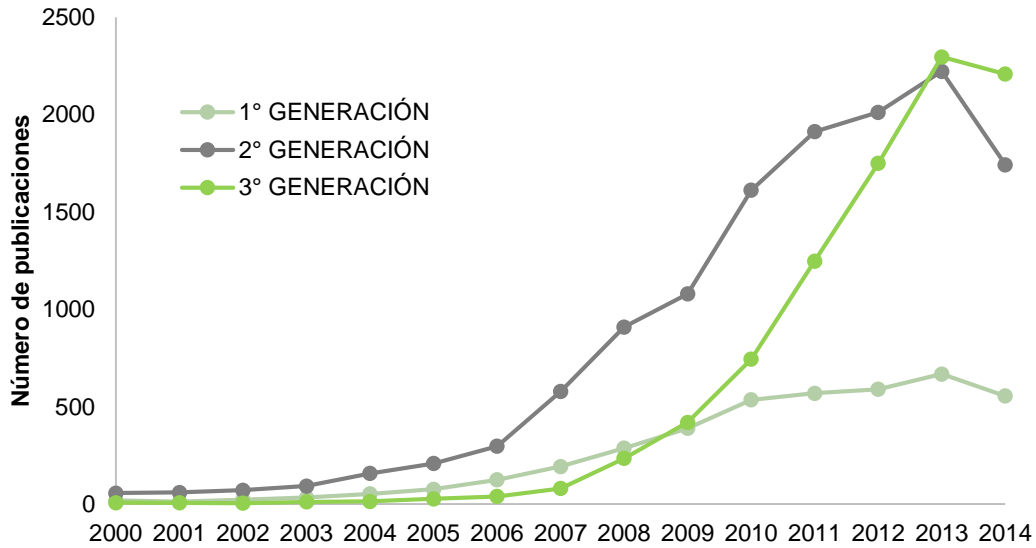
Figura 1. Recopilación de las proyecciones de la demanda mundial de biocombustibles



Fuente: Autora a partir de (16, 18–22).

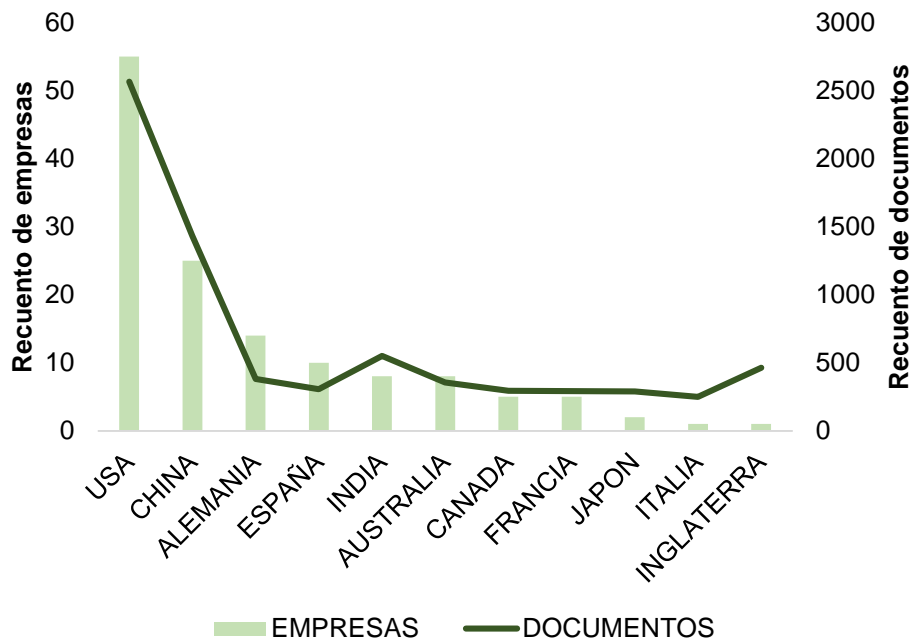
No obstante, el galón de biodiesel de microalgas no puede competir económicamente frente al diésel fósil, aunque hay reportes que al parecer se encuentran cerca de un precio viable como de 0.4 USD/l (23) corresponden a datos de laboratorio extrapolados. En la Tabla 1 se encuentra una recopilación de costos reportados para producción de biomasa microalgal a partir de sistemas de cultivo abiertos (ORP) o cerrados (PBR) y biodiesel a través de la extracción con solvente (ES), licuefacción hidrotérmica (HTL) y pirolisis (PI).

Figura 2. Recuento de publicaciones anuales sobre microalgas



Fuente: Autora a partir del análisis de resultados de búsquedas en Scopus, con los motores: TITLE-ABS-KEY((biofuels or ethanol or biodiesel or methanol) and ((first or 1or I) pre/8 generation)). TITLE-ABS-KEY((biofuels or ethanol or biodiesel or methanol) and ((second or 2 or II) pre/8 generation)). TITLE-ABS-KEY((biofuels or ethanol or biodiesel or methanol) and ((third or 3 or III) pre/8 generation)).

Figura 3. Países con el mayor número de publicaciones y empresas de microalgas



Fuente: Modificado de (24).

Tabla 1. Recopilación de costos de producción de biomasa microalgal y biocombustibles.

Producto	Tecnología de cultivo	Tecnología de transformación	Costo [USD/kg]	Costo [USD/gal]	Año	Fuente
Biomasa	PBR	-	32.16	-	2003	(25)
	PBR	-	14.56	-	2005	(26)
	PBR	-	12	-	1994	(27)
	OPR	-	8-15	-	2001	(28)
	OPR	-	7.55	-	2005	(26)
	PBR	-	7.32	-	2009	(29)
	OPR	-	2.66	-	2009	(29)
	OPR	-	2.08-2.34	-	2013	(30)
	PBR	-	2.01	-	2005	(31)
	PBR	-	1.54	-	2009	(29)
	PBR	-	1.17-1.3	-	2013	(30)
Biocombustible	PBR	ES	-	33.2	2012	(32)
	ORP	ES	-	28.1	2009	(33)
	PBR	ES	-	22.1	2011	(34)
	OPR	ES	-	15.4	2014	(35)
	OPR	IN-SITU	-	14	2011	(36)
	OPR	ES	-	13.2	2012	(32)
	OPR	ES	-	12.7	2012	(37)
	OPR	ES	-	12	2014	(35)
	OPR	ES	-	11.6	2011	(38)
	OPR	ES	-	10	2011	(34)
	OPR	HTL	-	9.7	2014	(39)
	OPR	ES	-	8.6	2010	(40)
	OPR	ES	-	7.7	1982	(41)
	OPR	PI	-	6.7	2014	(42)
	PBR	-	-	6.2	2007	(43)
	OPR	ES	-	5.8	1982	(41)
	OPR	PI	-	5.5	2014	(42)
	OPR	ES	-	5.2	2010	(44)
	OPR	HTL	-	4.6	2014	(45)
	OPR	IN-SITU	-	3.2	2013	(23)
OPR	ES	-	2.8	2009	(33)	
OPR	IN-SITU	-	2.2	2013	(23)	
OPR	ES	-	1.5	1996	(46)	

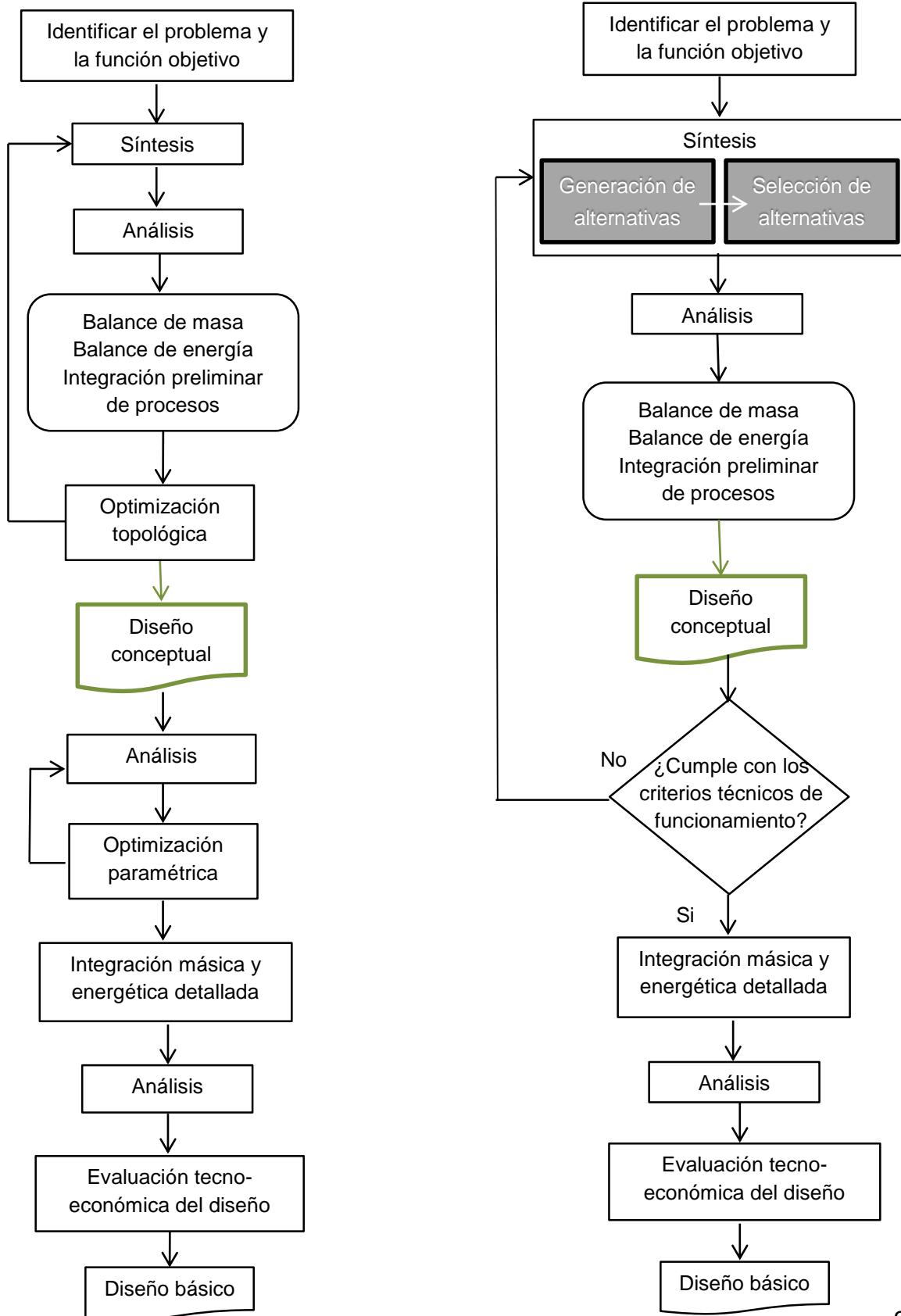
El diseño conceptual se consigue mediante actividades y decisiones sistemáticas que se han ido desarrollando, a través, de los años y la experiencia adquirida en torno a los procesos industriales. Las principales etapas en el diseño conceptual involucran actividades enlazadas como la síntesis, el análisis y la optimización de los procesos. Las metodologías de diseño tradicional se basan en tres enfoques principales para el direccionamiento en el desarrollo de nuevos procesos y la mejora de los ya existentes: Lluvia de ideas y soluciones a través de escenarios hipotéticos, adopción o evolución de diseños anteriores y heurística. Estos enfoques han provisto

soluciones valiosas a los problemas industriales y son comúnmente utilizados. Sin embargo, tienen serias limitaciones porque todas las propuestas realizadas en el pasado han enfocado el problema de diseño en base a la descomposición jerárquizada en una serie de subproblemas. Tal y como están formulados actualmente, estos subproblemas no son totalmente independientes sino que interactúan de formas a menudo complejas.

Así, una metodología que ofrezca un enfoque integral del diseño de procesos haciendo hincapié en la unidad del proceso, y considerando las interacciones entre las diferentes unidades de operación desde el principio, en lugar de optimizar por separado; puede llegar a alcanzar los objetivos de un diseño sostenible. Esta perspectiva en la resolución de problemas se llama ***Diseño del proceso integrado*** y consiste en un enfoque holístico para el diseño, el reequipamiento y la operación de los procesos enfatizándose en la unidad del proceso. Teniendo en cuenta la fuerte interacción entre las unidades del proceso, los recursos, las corrientes y los objetivos en el diseño del proceso integrado que ofrecen una estructura para la comprensión fundamental de las ideas globales del proceso, para determinar metódicamente sus objetivos de diseño alcanzables y sistemáticamente tomar decisiones que conduzcan a la realización de dichos objetivos (14).

En la Figura 4 se esquematizan las actividades relacionadas con el diseño de los procesos utilizando el enfoque de diseño tradicional y el diseño del proceso integrado, cabe resaltar que en la etapa de la síntesis del proceso integrado se realiza simultáneamente la optimización de la cadena de operaciones, formando así, una estructura dependiente para la generación y selección de alternativas que implica el desarrollo de un sistema que incorpora todas las posibles configuraciones de interés.

Figura 4. Actividades en el diseño tradicional de procesos y en el diseño integrado de procesos



En cuanto a optimizaciones de procesos a partir de microalgas, los autores Gong y You (11) desarrollaron un modelo que reduce el costo unitario del secuestro de CO₂ para demostrar la competitividad económica de la producción de aceite de algas sobre otros medios de captura de carbono convencionales. Los mismos autores más adelante, complementaron la optimización planteando un modelo global que involucra el costo anualizado y el ciclo de vida para el secuestro biológico de carbón y la producción de biocombustibles (12). Por otro lado, los autores Rizwan, Lee y Gani (47), reportaron un modelo MINLP que selecciona una ruta de procesamiento para obtener biodiesel a partir de microalgas, a través de tecnologías potenciales desde el cultivo hasta la transformación de su aceite. El trabajo de González-Delgado, Kafarov y El-Halwagi (48) precisa la selección de productos a partir de microalgas, las tecnologías de la superestructura para obtener biodiesel y en la modelación matemática incorporan también parámetros económicos.

Las herramientas informáticas también se han convertido en indispensables a la hora de modelar un conjunto de procesos, pero no se puede generalizar su uso a un mismo software especializado. Para el caso concreto de simulaciones a partir de microalgas se encuentran reportes desde 1999 (49), aumentando año tras año. En la Tabla 2 se recopilan algunas simulaciones de procesos con microalgas.

Tabla 2. Simulaciones de procesos a partir de microalgas según software utilizado

Simulador	Simulación	Fuente
SuperPro Designer	Cultivo abierto Biodiesel Etanol	(50, 51) (52, 53) (54)
Aspen Plus	Cultivo análisis económico Cultivo análisis energético	(34, 55) (56, 57)
PRO II	Jet-fuel	(58)
ChemCad	Biorefinería	(42, 59)
Aspen Hysys	Biodiesel	(60)
CFD	Cultivo cerrado	(61)

1.4 HIPÓTESIS DEL TRABAJO

Utilizando herramientas computacionales para la síntesis, el análisis y la integración energética de procesos es posible proponer un diseño conceptual de biorefinería para el aprovechamiento integral de la biomasa de microalgas, teniendo en cuenta la selección de una cepa y de rutas de obtención de productos bajo criterios de rentabilidad económica.

1.5 OBJETIVOS DEL TRABAJO

1.5.1 Objetivo General

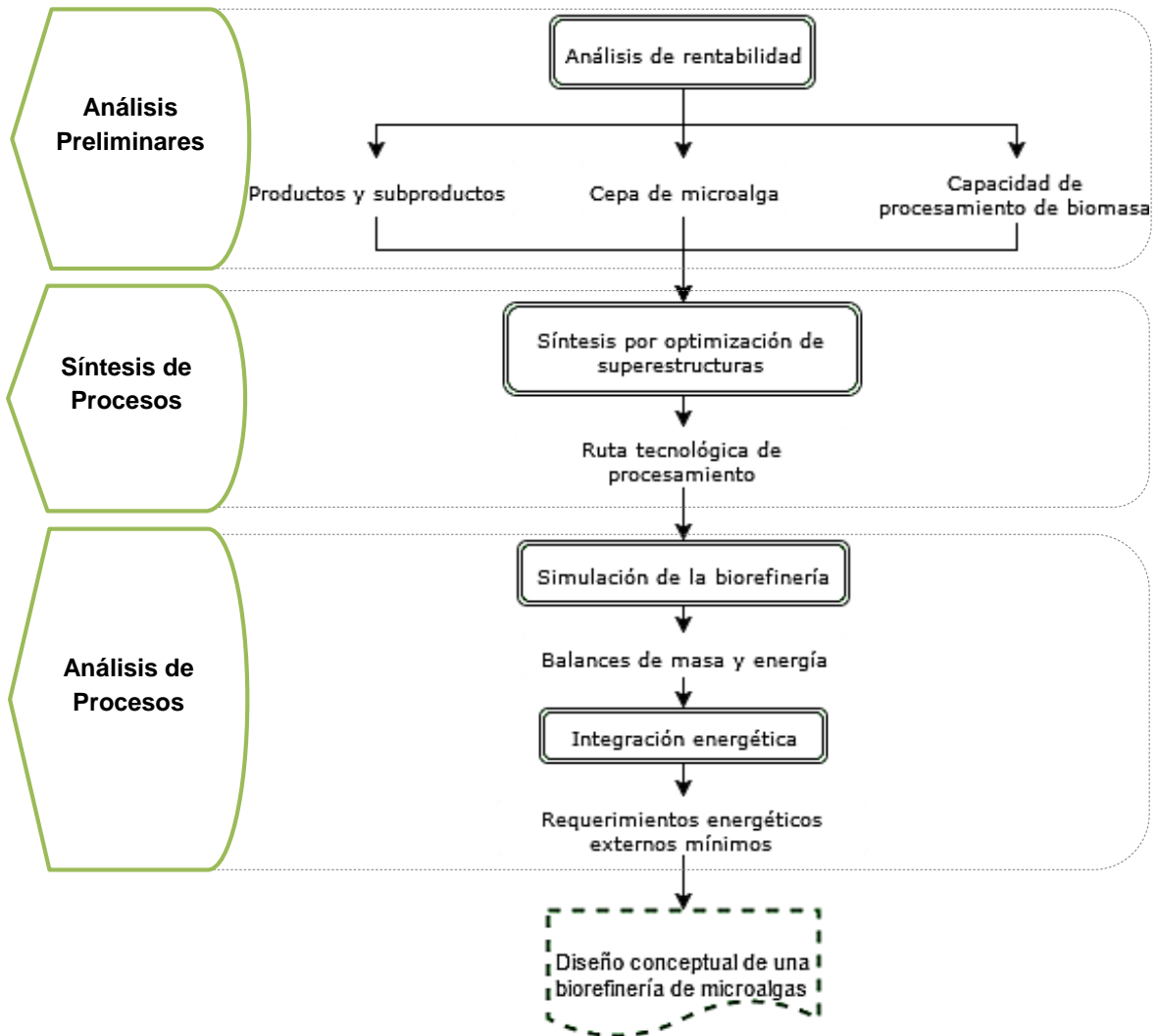
Generar y analizar por medio de modelos de optimización con criterios técnico-económicos un diseño conceptual de una biorefinería productora de energía y metabolitos a partir de microalgas.

1.5.2 Objetivos Específicos

1. Determinar bajo criterios de rentabilidad los parámetros del diseño de la biorefinería tales como la cepa de microalga, los productos y la capacidad de la planta.
2. Sintetizar la estructura de alternativas de procesamiento y modelar matemáticamente un código que seleccione la ruta tecnológica que genere mayor rentabilidad para los productos y subproductos ya establecidos.
3. Analizar el diseño conceptual mediante simulación de las rutas establecidas anteriormente para las etapas de cosecha, extracción y transformación de la biomasa de microalgas.
4. Integrar energéticamente las corrientes del proceso por el método *pinch* generando una red de intercambio de calor con el propósito de reducir costos y aumentar la eficiencia.

1.6 METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

Figura 5. Metodología seguida en la investigación



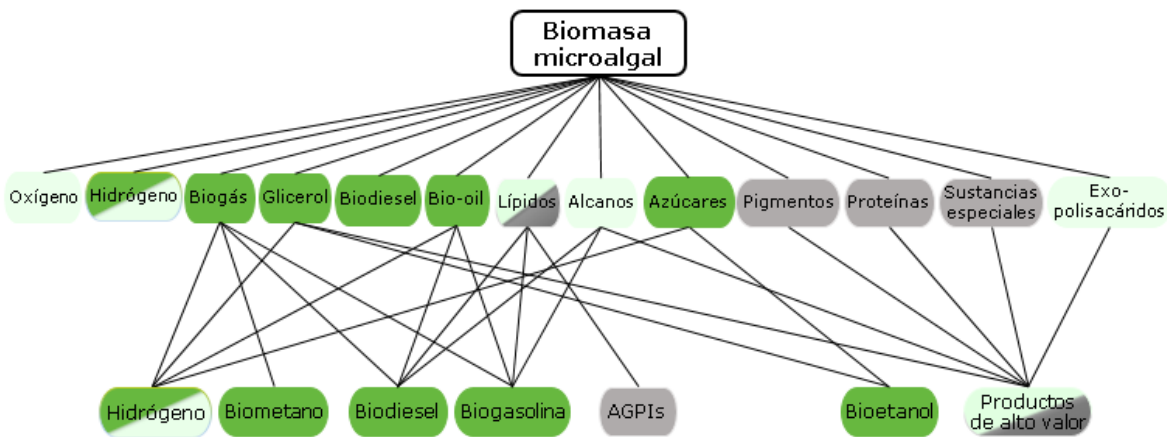
2 ANÁLISIS PRELIMINARES PARA DEFINIR LOS PARÁMETROS DEL MODELAMIENTO

2.1 SELECCIÓN DE PRODUCTOS Y COMPOSICIÓN IDEAL DE LA MICROALGA

2.1.1 Metabolitos de las microalgas

Las microalgas están compuestas por proporciones de metabolitos y sustancias particulares en cada cepa, por eso en la Figura 6 se hace una revisión de los productos que se pueden obtener a partir de la biomasa microalgal. Los nodos de color verde oscuro son productos generados a través de reacciones, los nodos de color gris se obtienen a partir de extracción y los nodos verde claro son los productos secretados por la microalga durante su cultivo. De manera general se pueden agrupar los metabolitos en carbohidratos, lípidos y proteínas; y en este caso se quiere considerar también los pigmentos.

Figura 6. Productos promisorios para una configuración de biorefinería a partir de biomasa microalgal



Fuente: (48).

Carbohidratos: Los carbohidratos en las microalgas tienen como funciones principales ofrecer energía directa y ayudar a formar las estructuras celulares. Las cepas *Chlorella*, *Dunaliella*, *Chlamydomonas*, *Scenedesmus* y *Spirulina* tienen relativamente una alta eficiencia de fotosíntesis y son capaces de acumular más del 50% de carbohidratos en biomasa seca (62). Estos metabolitos se componen de fécula, glucosa, celulosa y hemicelulosa que se utilizan regularmente en la producción de energéticos como etanol, biogás e hidrógeno. Además, contienen

algunos polisacáridos con ésteres sulfatados que representan componentes valiosos utilizados en las industrias de alimentos, cosmética, textiles, emulsificantes, medicamentos, entre otros.

Lípidos: Los lípidos en la microalga se encargan de la reserva de energía, de la formación estructural y funcionan como biocatalizadores. Estos microorganismos pueden acumular cantidades de lípidos entre 30% y 50% en biomasa seca bajo condiciones específicas de cultivo, como bajo contenido de carbono y nitrógeno que también conlleva a una baja productividad de biomasa. Las cepas de microalgas *Scenedesmus*, *Desmodesmus* y *Closterium* son prometedoras para la producción de aceites (4). Según la cepa de microalga es posible identificar lípidos con triglicéridos compuestos por ácidos grasos con más de 20 carbonos que se denominan ácidos grasos poliinsaturados AGPIs, en la industria se consideran sustancias finas y se utilizan en su mayoría para suplementos alimenticios.

Proteínas: Las proteínas determinan la forma y la estructura de las microalgas y dirigen la mayoría de los procesos vitales como defenderse de agentes externos, reparar daños, controlar y regular funciones y mantener su integridad. Este metabolito se puede aprovechar en alimentación humana o animal, en la industria de los biofertilizantes y proteínas como los aminoácidos y los péptidos son productos deseados en el campo de la salud (63). Estudios recientes consideran también a las proteínas presentes en la microalga como fuente de péptidos bioactivos para tratamientos de enfermedades (64), otras alternativas se dan en el campo de los biopolímeros a partir de tecnologías emergentes, o en el campo de los biofertilizantes líquidos que son más comercializados en la actualidad.

Pigmentos: Los pigmentos protegen a la microalga de la foto-oxidación, le dan la apariencia colorida y absorben la luz visible para iniciar las reacciones de fotosíntesis. Hay tres principales clases de pigmentos fotosintéticos en la microalga: clorofilas, carotenoides y ficobilinas. Algunas cepas que contienen clorofilas son *Porphyridium cruentum*, *Synechococcus sp.* o *Chlorella*; *Dunaliella salina* es promisorio para la producción de carotenoides con una composición hasta del 16% (65); y las ficobiliproteínas componen hasta 2% de cepas como *Porphyridium cruentum* o *Spirulina* (66).

2.1.2 Factores tecno-económicos

Una vez identificados los posibles productos comercializables a partir de microalgas, se hace un análisis preliminar de costos para seleccionar las sustancias que generen una mayor rentabilidad para el diseño. Esta actividad preliminar se hace

con base en análisis técnico-económicos reportados en la literatura para energéticos como etanol, biogás, hidrógeno y biodiesel. Y sustancias valiosas como ácidos grasos poli-insaturados AGPIs, clorofilas, carotenoides y ficobiliproteínas. El costo total anualizado de un proceso tiene en cuenta los costos de inversión directos e indirectos, y los costos operacionales del proceso pueden ser fijos y directos.

Costos de inversión: *FCI* (siglas en inglés) es el Capital Fijo de Inversión que se compone en los costos directos e indirectos. Los *costos directos* están asociados con la producción, tales como equipo de procesamiento, instalación, tuberías, bombeo, compresión, instrumentación, servicios, tratamiento de residuos y obras civiles relacionadas con las unidades de producción. Los *costos indirectos* incluyen los valores que no están directamente relacionados con la producción, tales como el terreno de la planta, laboratorios de investigación o análisis, áreas de almacenamiento, tratamiento de residuos y servicios, oficinas administrativas, cafeterías o restaurantes.

Para estimar el FCI de una capacidad “B” a partir del FCI de una planta con capacidad de producción “A” se utiliza la siguiente relación:

$$FCI_B = FCI_A * \left(\frac{\text{capacidad}_B}{\text{capacidad}_A} \right)^x \quad (1)$$

Donde x es conocido como factor o exponente de escalamiento de planta y está basado en observaciones del comportamiento de los costos de una planta o de un equipo a partir de la capacidad, generalmente $x=0.6$ para equipos y $x=0.7$ para unidades de procesamiento y plantas. En el desarrollo de este trabajo se selecciona como factor de escalamiento 0.7 por tratarse de arreglos de unidades de procesamiento.

AFC (siglas en inglés) son los Costos Fijos Anualizados que se calculan a través del costo fijo de inversión o FCI que se pagan al principio de la inversión regularmente por medio de una financiación, por lo tanto, para poder anualizar este valor hay que tener en cuenta la depreciación que es un equivalente distribuido en el tiempo de vida útil de la planta. El AFC se calcula por medio de la siguiente ecuación:

$$AFC = \frac{FCI_0 - FCI_S}{N} \quad (2)$$

Donde FCI_0 es el valor inicial de inversión sin tener en cuenta el costo del terreno, FCI_s es el valor de salvamento de la inversión y N es el tiempo de vida útil de la inversión. Para este trabajo se considera una depreciación lineal sin valor de salvamento y con un tiempo de vida útil de la planta de 10 años.

Costos operacionales: *FOC (siglas en inglés)* son los Costos Fijos Operacionales que no dependen de la capacidad de producción de la planta como mano de obra, mantenimiento de equipos, seguros e impuestos.

VOC (siglas en inglés): Son los Costos Operacionales Variables que se mueven en función de la capacidad de producción de la planta como materia prima, reactivos, solventes, catalizadores, servicios energéticos y disposición de los desechos.

AOC (siglas en inglés): Son los Costos Anuales de Operación necesarios para poner en marcha el procesamiento, se dividen en costos fijos y variables.

$$AOC = FOC + VOC \quad (3)$$

Para determinar el Costo Total Anualizado de la producción (TAC siglas en inglés) se suman los costos de inversión diferidos en el tiempo de vida útil de la planta con los costos anuales de operación.

$$TAC = AFC + AOC \quad (4)$$

Para cada producto se estudió una evaluación económica reportada en la literatura que corresponden a las fuentes de la Tabla 5. De cada reporte se tomaron los siguientes valores: el costo de todos los equipos de procesamiento con envío a la planta (CEE), el costo anual de los materiales necesarios para la producción sin contar con la materia prima (CAM), los costos anuales de los servicios energéticos y de enfriamiento o calentamiento (CAS) y el costo anual de la nómina para los operarios (CAN). Todos los datos fueron ajustados a una misma capacidad de producción y año, el costo de materia prima fue fijado para 100000 Ton biomasa/año en 500 USD/Ton biomasa (68). Con el propósito de comparar los TAC de cada producto se tiene en cuenta los parámetros que contribuyen a ese costo y el valor en el tiempo, así se asumen las siguientes suposiciones:

- Para estandarizar los parámetros que contribuyen al TAC se determinan los factores de proporción para las especificaciones de cada costo, tanto los de inversión que se basan en el FCI reportado (Tabla 3) como los operacionales que incluyen salarios, insumos y servicios energéticos (Tabla 4). Estos datos son

reportados en los análisis tecno-económicos que se tomaron como referencia para cada producto que corresponden a las fuentes de la Tabla 5. Los factores de proporción se han estimado usando datos normalizados de procesos en ingeniería química (67, 68).

- En las evaluaciones económicas de los productos los datos que se encuentran en diferentes años se igualan en el tiempo con las siguientes ecuaciones:

$$FCI_{t2} = FCI_{t1} \left(\frac{CPI_{t2}}{CPI_{t1}} \right) \quad (5)$$

$$Precio_{t2} = Precio_{t1} \left(\frac{CPI_{t2}}{CPI_{t1}} \right) \quad (6)$$

Donde CPI (siglas en inglés) es el Índice de precios al consumidor que se establece para cada año, en este caso se fijó para el año 2012.

- Para el caso de los costos de servicios y salarios (CAS y CAN) se define el promedio de incremento anual, que en este caso es de 3.5% y 3% respectivamente.

2.1.3 Análisis de rentabilidad

Asumiendo que toda la producción es vendida, el criterio de selección para determinar la rentabilidad de cada producto es la mayor ganancia evaluada por la siguiente ecuación:

$$Ganancia \left[\frac{USD}{año} \right] = (precio * flujo de biomasa * eficiencia * X') \left[\frac{USD}{año} \right] - TAC \left[\frac{USD}{año} \right] \quad (7)$$

Donde X' es la composición del producto en biomasa seca para la extracción, para productos que requiere de transformaciones químicas, así pues hay que evaluar también la siguiente ecuación:

$$X \left[\frac{Ton de metabolito}{Ton de biomasa} \right] = \frac{X' \left[\frac{Ton de producto}{Ton de biomasa} \right]}{Y \left[\frac{Ton de producto}{Ton de metabolito} \right]} \quad (8)$$

Como el objetivo de la función es hallar la composición mínima rentable para los metabolitos en la microalga CMRMM, en primer lugar a través de la metodología del análisis del umbral de rentabilidad o análisis de *break even point* BEP se encuentra el punto donde el dinero generado por las ventas de un producto se igual a su costo

de producción, es decir, cuando la ganancia es cero. Si igualo a cero la ecuación (7), asumo que vendo todo lo que produzco y defino una entrada de materia prima fija o en este caso flujo de biomasa me queda como única variable la X' que representa la composición del metabolito en la microalga, ya sea para extraer o para transformar. Para el análisis de rentabilidad se utilizaron precios representativos del mercado para los extractos finos, no se tomaron precios de sustancias puras.

Tabla 3. Factores que especifican cada costo de Capital Total de Inversión CTI

Capital Total de Inversión CTI		
	%FCI	Rangos (69)
Capital de Trabajo	7%	5-12%
Costo de Arranque	10%	10-20%
%CEE		
CALCULO DEL FCI [a+e]		
<i>a). Total de Costos Directos TCD</i>		
b). Instalación de equipos	20%	20-90%
c). Instrumentación	8%	6-40%
d). Tuberías	20%	10-70%
e). Conexiones eléctricas	13%	10-15%
<i>f). Total de Costos Indirectos TCI</i>		
g). Ingeniería y supervisión	32%	25-75%
h). Gastos de construcción	34%	15% TCD
i). Gastos legales	1%	
j). Tasas de contratación	7%	
k). Contingencia	8% FCI	8-25% FCI

Fuente: (25, 70).

Tabla 4. Factores que especifican cada Costo Operacional CO

Costos Operativos CO	
Gastos generales de la planta	20% CO
<i>Costos directos de la producción</i>	Σ [a-d]
a) Mantenimiento y reparación	5% FCI
b) Suministros operativos	5% CAM
c) Supervisión directa y trabajo de oficina	15% CAN
d) Costos de laboratorio	10% CAN
<i>Cargos fijos</i>	Σ [e-h]
e) Depreciación	10% FCI
f) Tasas locales	2% FCI
g) Seguros	0,4% FCI
h) Intereses	1% CTI

Fuente: (25)

2.1.4 Pirámide de valor de productos y su CMRMM

Una biorefinería es análoga a una refinería de petróleo entre otras cosas porque se tiene una línea principal de producción energética pero a la vez se obtienen subproductos derivados a lo largo de la cadena. Teniendo en cuenta este concepto se hace imperativo incluir un energético pero se afirma que no es rentable solo generar este producto, así pues se espera obtener ganancias por la comercialización de subproductos.

En la Tabla 5 se muestra la información acerca del máximo rendimiento teórico ($Y = \text{Ton producto} / \text{Ton metabolito}$) a partir de la estequiometría de la reacción para las transformaciones químicas, en el caso de las extracciones $Y=1$. La eficiencia del proceso ($EF = \%$) que es propia de la tecnología utilizada y el TAC que en algunos procesos considera a su vez costos de tecnologías de cosecha (C) y secado (S) de biomasa. Las tecnologías evaluadas en La Tabla 5 son sacarificación y co-fermentación simultánea (SSCF), digestión anaerobia (AD), gasificación con agua supercrítica (SCWG), transesterificación homogénea (trans. ho), esterificación (esterif), extracción con fluidos supercríticos (SFE) y extracción homogénea con solventes (ext. ho.).

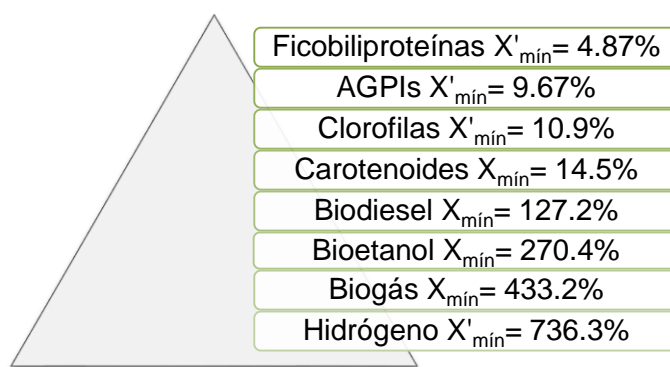
Tabla 5. Datos tecnoeconómicos para cada producto

Metabolito	Producto	Tecnología	C	S	Y	EF	Precio [USD/Ton]	TAC [USD/año]	Fuente
Carbohidratos	Bioetanol	SSCF	Si	Si	0.51	0.8	827.8	9.21E+7	(71)
	Biogás	AD	Si	No	0.22	0.75	1124.6	8.05E+7	(34)
	Hidrógeno	SCWG	Si	No	0.11	0.76	4000	2.47E+8	(70)
Lípidos C<20	Biodiesel	trans. ho.	Si	Si	1	0.94	1023.6	1.23E+8	(72)
Lípidos C>20	AGPIs	esterif.	Si	Si	1	0.7	728000	4.96E+9	(25)
Pigmentos	Carotenoides	SFE	Si	Si	1	0.94	7000	8.23E+7	(73)
	Clorofilas	SFE	Si	Si	1	0.94	8000	8.23E+7	(73)
	Ficobiliproteínas	ext. ho.	Si	No	1	0.33	148000	2.41E+8	(66)

Fuente: (74)

La Figura 7 representa la valorización de la biomasa microalgal en función de sus productos potenciales, sin tener en cuenta sustancias especiales de cada cepa. En este caso, lo ideal es una biorefinería económicamente viable enfatizando la producción de biodiesel que probablemente generará rentabilidades negativas, pero que podrían ser contrarrestadas con las ganancias dejadas por la comercialización de las sustancias finas. El orden de la pirámide corresponde a la mínima composición rentable del metabolito en base a biomasa seca.

Figura 7. Pirámide de valor de los productos con respecto a su CMRMM



Fuente: (74)

La composición de la cepa de microalga depende del medio en el que se cultiva, parámetros como la intensidad de luz, temperatura y disponibilidad de nutrientes son decisivos en su composición. Generalmente se encuentran altas concentraciones de lípidos cuando hay condiciones específicas de limitación de nutrientes que provocan una disminución de la cantidad de biomasa microalgal y

todos los lípidos no son apropiados para ser transformados en biodiesel. Los energéticos a partir de los carbohidratos no son rentables bajo ninguna composición posible en este análisis, sin embargo, este metabolito puede llegar a componer el 50% de la microalga pero es necesario desarrollar tecnologías con reacciones eficientes. Otra alternativa de desarrollo para generación de energía sería la secreción de alcanos en el cultivo o la transformación a partir de otros metabolitos.

Cabe resaltar, que hay amplias oportunidades e incentivos con respecto a los biocombustibles, debido a la necesidad social de reemplazar parcialmente los combustibles fósiles y ampliar las posibilidades energéticas locales, para esto se implementan diferentes políticas que ofrecen incentivos y exenciones para productores y cultivadores. Desarrollando el mismo análisis pero sin incluir ningún costo que se derive de tasas o impuestos la composición mínima rentable para producir biocombustibles exentos de impuestos y gastos legales es: 124.6% biodiesel, bioetanol 256.9%, y biogás 385.6%.

Teniendo en cuenta la pirámide de valor anterior se seleccionan como productos de la biorefinería un energético y las sustancias finas. Así que, los análisis posteriores se enfocan en la producción de AGPIs, pigmentos como ficobiliproteínas, carotenoides y clorofilas dependiendo de la cepa que sea seleccionada, y biodiesel.

2.2 SELECCIÓN DE LA CEPAS DE MICROALGA Y LA CAPACIDAD DE PROCESAMIENTO

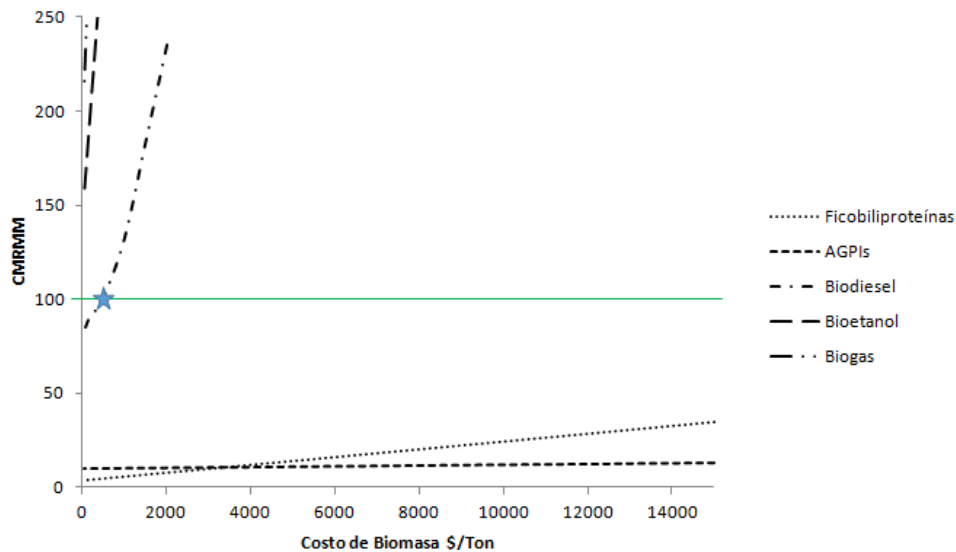
Con el objetivo de identificar el mejor escenario para la producción de energía a partir de microalgas, se hace un análisis de sensibilidad a los resultados anteriores con respecto a las variables más influyentes que se fijaron, en este caso, el consumo de biomasa en la producción de la planta y el costo de la biomasa microalgal.

2.2.1 Costo de la biomasa microalgal

El análisis de sensibilidad respecto al costo de la biomasa microalgal se establece para todos los productos evaluados. En la Figura 9 se toma como valor destacado 196.8 USD/Ton que representa el punto donde la curva de CMRMM que representa al biodiesel alcanza su máximo real (100%). El biodiesel fue seleccionado porque presentó menor CMRMM, así el valor destacado muestra la necesidad de disminuir

los costos de producción de biomasa microalgal actual a más de una cuarta parte y de incluir el concepto de biorefinería aprovechando toda la microalga.

Figura 8. Sensibilidad del CMRMM con respecto al costo de la biomasa microalgal



Fuente: (75)

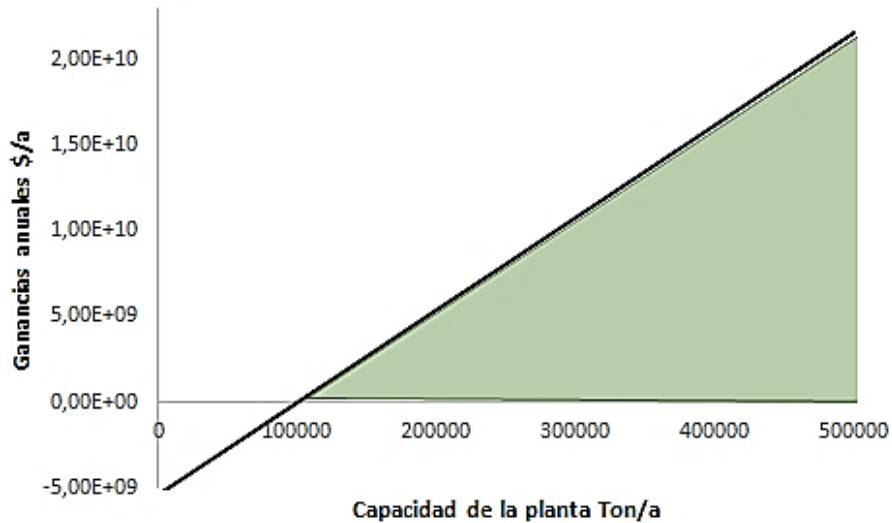
2.2.2 Composición de la cepa de microalga y capacidad de procesamiento de biomasa

Como la composición de una cepa de microalga está basada en la combinación de los metabolitos, se define una configuración ideal donde la generación de ganancias a partir de las sustancias valiosas sea simultánea con la producción masiva de energía. Las composiciones de los metabolitos son limitados por los rangos de composición reportados en la literatura, donde se pueden encontrar altas concentraciones de lípidos entre 2% y 90% (43, 76), los carbohidratos van desde 5% a 50% (77)(78), y las proteínas componen del 10% al 50% de la microalga (76, 77). Las composiciones de las sustancias finas van desde 0% hasta 10% para AGPIs y 16% para algunos pigmentos (65).

La composición rentable para una cepa de microalga teniendo en cuenta las limitaciones anteriores es: 58.3% lípidos (48.3% triglicéridos aptos para biodiesel y 10% de AGPIs), 8.3% carbohidratos, 28.3% proteínas y 5% pigmentos. En la Figura 10 se desarrolla el análisis del *break even point*, evaluado bajo las condiciones fijadas anteriormente, para determinar el mínimo consumo de biomasa en la planta.

Se asume que a partir de 100493.2 Ton/año una biorefinería puede generar ganancias produciendo sustancias valiosas y energía de biomasa microalgal.

Figura 9. Break Even Point para las ganancias anuales con respecto al volumen de consumo de biomasa en una biorefinería de microalgas



Fuente: (75)

2.2.3 Cepa de microalga

A partir de una revisión bibliográfica de las composiciones químicas en varias cepas, se seleccionó dos microalgas que podrían ajustarse a los criterios establecidos previamente *Nannochloropsis sp* y *Neochloris Oleabundans*. El factor de decisión entre ambas cepas es el contenido de sustancias valiosas, en este caso, *Nannochloropsis sp* es seleccionada por presentar mayores composiciones de AGPIs. La Tabla 6 recopila una detallada composición química de la cepa a partir de datos reportados en la literatura, cabe anotar que la composición gruesa de los metabolitos puede variar respecto a las condiciones del cultivo.

Tabla 6. Composición química detallada de *Nannochloropsis sp*.

% de ácidos grasos (42)					
14:0	1.9	17:0	0.1	20:3	0.1
14:1	0.3	17:1	0.2	20:4	1.8
15:0	0.1	18:0	0.1	20:5	10.4
15:1	0.1	18:1	1.2	22:0	0.2
16:0	6.9	18:2	0.7	22:1	0.1
16:1	10.3	19:0	0.1		

% de aminoácidos (79)					
Ácido Aspártico	9.4	Alanina	8.4	Tirosina	3.9
Teorina	5.0	Valina	6.5	Fenialanina	5.4
Serina	4.4	metionina	1.6	Histidina	2.0
Ácido Glutámico	13.7	Isoleucina	5.0	Lisina	6.9
Glicina	6.4	Leucina	9.8	Arginina	6.3
Prolina	5.3				
% de carbohidratos (80)		% de pigmentos (81)			
Trehalosa	0.3	Violaxantina/Neoxantina	13.7	Cantaxantina	4.9
(82)Manitol	98.3	Astaxantina	14.2	Clorofila a	3.5
Glucosa	1.1	Vaucherixantina	35.5	Beta-caroteno	5.2
Galactosa	0.2	Luteina/Zeaxantina	23.1		

En síntesis, los análisis de rentabilidad definieron los siguientes parámetros para el desarrollo posterior del modelo:

- La capacidad de procesamiento de biomasa de la biorefinería es de 100493.2 Ton/año
- Se estable un precio de producción de microalgas de 196.8 USD/Ton
- La cepa seleccionada para el desarrollo fue *Nannochloropsis sp*
- La composición de la microalga es 58.3% lípidos de los cuales 48.3% tienen ácidos grasos con menos de 20 carbonos y 10% son AGPIs, 8.3% carbohidratos, 28.3% proteínas y 5% pigmentos.
- Los productos seleccionados fueron biodiesel, AGPIs y pigmentos que para el caso de *Nannochloropsis sp* son fotosintéticos como los carotenos que predominan en su composición.

3 SÍNTESIS DEL PROCESO POR MEDIO DE OPTIMIZACIÓN DE SUPERESTRUCTURAS

3.1 SÍNTESIS Y OPTIMIZACIÓN DE CONFIGURACIONES DE BIOREFINERÍA

Una vez establecidas las variables de entrada al sistema se da inicio a la síntesis con base en la metodología del diseño integrado de procesos, en esta etapa se establece una estructura dependiente para la generación y selección de alternativas que implica incorporar todas las posibles configuraciones de interés. La metodología para sintetizar y optimizar rutas de procesamiento para biorefinerías fue propuesta

por los autores Pham y El-Halwagi (83) y se basa en dos etapas la síntesis que incluye los 3 primeros pasos y la optimización los 4 pasos restantes. Los pasos de las etapas se describen a continuación:

1. Avance-Retroceso: Es una metodología que ramifica una estructura desde la materia prima hasta los productos y viceversa, con el propósito de identificar la mayor cantidad de especies intermedias asociadas tanto de ida avanzando desde materias primas hasta productos como de vuelta con el retroceso desde productos hacia materias primas.
2. Conexión: Partiendo de la estructura anterior se conectan dos nodos con la misma especie química así una ruta continua es creada.
3. Interceptación: Cuando una especie química de cierto nodo puede ser convertida en otro nodo la tecnología de conversión es una interceptación. El resultado de la conexión y la interceptación es la generación de varias rutas conectadas entre la materia prima y los productos, es decir la superestructura.
4. Revisión: Con base en análisis técnicos y económicos sencillos se eliminan rutas que se consideran complejas, termodinámicamente o económicamente inviable, o con muy bajos rendimientos.
5. Parámetros de optimización: Antes de resolver la optimización de la superestructura es recomendable que los parámetros de diseño sean óptimos para cada ruta.
6. Políticas de optimización entre nodos: La conectividad entre nodos puede generar dos tipos de subproblemas adyacentes y no adyacentes, tecnologías que tratan el mismo nodo pueden ser comparadas para seleccionar la óptima entre sus pares, en esta etapa se tiene en cuenta el principio de Bellman que descompone el problema en subproblemas más sencillos que se pueden resolver en cadena. Dicha preselección se utiliza para reducir el tamaño del problema de optimización tomando decisiones discretas entre los nodos.
7. Optimización de la ruta: La resolución de la superestructura puede ser mediante la formulación de una programación lineal o por programación dinámica, el resultado es definir la ruta óptima con base en los criterios establecidos.

A partir de la metodología de Pham y El-Halwagi (82) existen adaptaciones propuestas que se basan en la representación tipo CSCO (especies químicas y operadores conversores) propuesta por Bao y otros (84), donde se seleccionaron

compuestos claves y alternativas tecnológicas que fueron organizadas por etapas secuenciales en una red de procesamiento utilizando elementos propios de representaciones tipo STN (Red de Estados y Tareas), siendo los estados compuestos y flujos, y las tareas alternativas tecnológicas, esta configuración resulta en un método *shortcut*, es decir, rápido para tener una buena primera aproximación (83).

En la etapa de optimización se han utilizado criterios económicos, ambientales o de consumo de energía que muestran distintos puntos de vista entre sí pero que permiten cuantificar sus ventajas y desventajas (85–87). También, hay reportes de metodologías que se enfocan en los criterios anteriores más los riesgos y la salud ocupacional en la biorefinería (88, 89), superestructuras resueltas por modelos de optimización con incertidumbres de suministro y demanda (85, 90) o evaluadas por medio de análisis de sensibilidad con respecto a criterios económicos (91).

En cuanto a optimizaciones de procesos a partir de microalgas, los autores Jian Gong y Fengqi You (12)(11) desarrollaron un modelo que reduce el costo unitario del secuestro de CO₂ para demostrar la competitividad económica de la producción de aceite de algas sobre otros medios de captura de carbono convencionales. Los mismos autores más adelante (12), complementaron la optimización planteando un modelo global que involucra el costo anualizado y el ciclo de vida para el secuestro biológico de carbón en la producción de biocombustibles. Donde la ruta con menor costo anual fue: *cultivo abierto/floculación con polielectrolitos/filtración a presión/extracción húmeda de butanol/transesterificación básica/digestión anaeróbica* con 7,02 USD/GGE (galón equivalente de gasolina) que corresponden a 26.491 kg CO₂-eq/GWP (potencial de calentamiento global) y la ruta con menores emisiones fue: *cultivo abierto/floculación con ácido glutámico/HTL/hidrotratamiento con HZSM-5-catalyzed/ digestión anaeróbica/cogeneración térmica y eléctrica* con 16.52 kgCO₂-eq/GWP y 9.71 USD/GGE.

Los autores Rizwan, Lee y Gani (47), reportaron un modelo MINLP que selecciona una ruta de procesamiento para obtener biodiesel a partir de microalgas, a través de tecnologías potenciales desde el cultivo hasta la transformación de su aceite. Los resultados muestran que la ruta: *floculación con polielectrolitos/secado/extracción de lípidos/transesterificación ácida/purificación de biodiesel* presenta el máximo rendimiento de biodiesel, el mayor margen de operación y la generación mínima de residuos. Después, el trabajo de González, El-Halwagi y Kafarov (48) optimiza una superestructura para obtener biodiesel y en la modelación matemática incorporan parámetros económicos, según los autores, las topologías promisorias incluyen *cosecha/Licuefacción hidrotérmica HTL/Hidroprocesamiento* a 3.024 USD/GGE y *cosecha/transesterificación directa* a

2.6 USD/GGE. Cabe resaltar que al analizar costos de producción en las optimizaciones reportadas no parece provechoso incluir etapas de secado en el procesamiento y la diferencia de valores con respecto al trabajo reportado por Jian Gong y Fengqi You (12) puede obedecer a que en este trabajo se obtiene más de un energético, por ende, requiere de más procesos y más costos anuales.

3.2 SUPERESTRUCTURA PARA OBTENER SUSTANCIAS VALIOSAS Y BIODIESEL A PARTIR DE MICROALGAS

Para llegar de la biomasa microalgal hasta la obtención de productos, es necesario pasar por varias etapas de acondicionamiento previas a la extracción y la transformación de los metabolitos generando subproductos durante su camino. Por esta razón, las especies químicas generadas se identificaron por medio del avance-retroceso (83). En este caso, a partir del cultivo de microalgas se puede llevar a cabo la cosecha y el secado para concentrar la biomasa, el pretratamiento que se encarga de romper la célula para contribuir en la eficiencia de la extracción de lípidos y la conversión de los aceites a biodiesel.

Una vez identificadas las especies intermedias iguales se interceptan y conectan formando un árbol de síntesis con diferentes rutas, cabe anotar que para la extracción de pigmentos se tiene especial cuidado por una posible degradación a causa de altas temperaturas, cambio de pH, oxidación o incluso la irradiación de fotones (92, 93). De ahí que para algunas muestras de biomasa microalgal recomiendan utilizar métodos de secado con flujos de aire o liofilización (94). Pero como se encuentran reportes que pueden llegar a ser contradictorios con respecto a esta degradación (95), se prefiere asumir para este trabajo una capa de extracción de pigmentos previa a las capas de secado y de los pretratamientos. Haciendo la salvedad de que posteriormente es factible cambiar este orden según las metodologías de extracción de pigmentos utilizadas en el laboratorio o en la industria para microalgas.

Por otra parte, no siempre las tecnologías requieren de todas las etapas porque son producidas directamente en el cultivo como la secreción de lípidos, o porque una misma tecnología acondiciona la biomasa como la extracción enzimática donde los microorganismos se encargan de liberar los metabolitos, necesitando solo una etapa de purificación donde se evapora el medio de cultivo. Adicionalmente, cuando una especie atraviesa una capa de tecnologías sin modificación alguna, se incluye una tecnología en “blanco” y la producción de la misma especie en diferentes capas se tratan de forma separada.

En la Figura 10 se muestra la superestructura de las posibles rutas para obtener biodiesel, AGPIs y pigmentos a partir de microalgas. La primera etapa es la cosecha de la biomasa que llega desde el cultivo donde el microorganismo por ser tan pequeño se encuentra en completa dilución con el medio, presentando concentraciones menores a 0.1% peso/peso con densidades cercanas a la del agua (25, 96). En la optimización de la superestructura, se asumió previamente un acondicionamiento de la solución para que este ingrese a las etapas con una concentración del 1% de biomasa seca en el medio de cultivo.

Las técnicas para recuperar la biomasa microalgal del cultivo se clasifican en cosecha primaria o secundaria. La cosecha primaria se refiere a la separación de las células microalgales directamente desde el medio de cultivo, algunas tecnologías ampliamente utilizadas para este fin son la sedimentación con diferentes tipos de floculadores o la flotación. El producto de la cosecha primaria se presenta en forma de lodo acuoso con un contenido total de sólidos entre 0.5 y 6%. Un Sistema de cosecha secundaria espesa aún más la suspensión llegando a una concentración de sólidos entre 10 y 20% utilizando habitualmente una centrífuga o un filtro. La concentración final de la suspensión es determinada por el destino final que se le quiera dar a la biomasa.

La segunda capa consta de extracciones reportadas para pigmentos que son promisorias para producir a escala industrial como la extracción con solventes y la extracción supercrítica. Los solventes más utilizados para extraer pigmentos de la biomasa microalgal son el metanol y etanol (95, 97, 98), ambos han mostrado mejores rendimientos que la acetona porque esta última no es muy eficiente con cultivos de células autotróficas (98). Sin embargo, el uso del metanol como solvente da lugar a una solución inestable que puede degradar pigmentos como la clorofila (92, 99), a diferencia de la acetona pura que no presenta altas eficiencias de extracción pero inhibe la generación de productos de degeneración (92). Un último reporte, utiliza la forma más simple del eter, el dimetil formamido, demostrando una extracción más eficiente y limpia pero la tecnología incluye la licuefacción de este solvente (92, 100). En cuanto a la extracción con fluidos supercríticos se han utilizado en mayor proporción solventes como el CO₂ (101–104) pero algunos estudios han encontrado buenos resultados añadiéndole a esta sustancia etanol (105), metanol, agua o componentes polares (106).

En la superestructura, la tercera capa muestra una variedad de métodos que se pueden utilizar para secar la biomasa con el propósito de aumentar la eficiencia en la extracción, sin embargo no es una etapa ineludible durante el proceso. La mayoría de las deshidrataciones de biomasa utilizan tecnologías como el secado solar ya sea directo o indirecto, la evaporación, secadores de aire caliente en forma de spray o rotatorio, y unidades novedosas como la liofilización y los microondas.

Los secadores solares directos no requieren servicios de energía aunque los indirectos utilizan una mínima cantidad para mover el aire calentado por el sol, pero ambos son dependientes de las condiciones climáticas y pueden degradar los componentes orgánicos dentro de la célula (107), a pesar de ser la tecnología más económica para deshidratar (108) requiere de amplio espacio, alrededor de 100gr de biomasa seca por cada metro cuadrado expuesto (115). La evaporación es ampliamente utilizada en múltiples procesos pero para este caso requiere cantidades excesivas de energía (115). Los secadores spray o rotatorios se prefieren para extracciones de componentes valiosos pero resulta costoso para la producción de energía a partir de microalgas (25, 107–109) además durante la deshidratación pueden generar polvos de color verde oscuro por la degradación de los pigmentos (25, 108). Finalmente, la liofilización es la tecnología que deteriora menos la microalga (115) y el secado por microondas se considera también como una disrupción celular que deja disponibles los metabolitos deseados en la extracción (110), pese a esto estas tecnologías se consideran muy costosas a escala comercial y su uso está limitada a la investigación (25).

Las células de las microalgas son pequeñas, cubiertas de una delgada pared celular, y regularmente los productos de interés están localizados internamente en glóbulos o ligados a la pared celular, además la estructura de la pared celular es compleja y poco estudiada (111). Estas características hacen de la extracción intracelular un reto y le da importancia al efecto que causa en la eficiencia la disrupción celular (112). Un pretratamiento de lisis celular eficiente se define en términos de durabilidad de las células lisadas, eficiencia en la recuperación del metabolito, bajo riesgo de destrucción de productos de interés, bajo costo y seguridad de la operación.(113, 114). Las tecnologías de disrupción disponibles actualmente se dividen en dos grupos basados en el mecanismo utilizado para lisar la célula, las tecnologías no mecánicas por la acción química o enzimática, y las mecánicas por la acción de las fuerzas de fricción interfacial sólido-líquido, líquido-líquido u otras técnicas que irradian rayos de energía directamente a la célula (112). Los métodos mecánicos son los más utilizados a gran escala pero tienen un alto consumo energético, los métodos no mecánicos presentan disrupciones homogéneas y son selectivos pero son costosos y demorados (124).

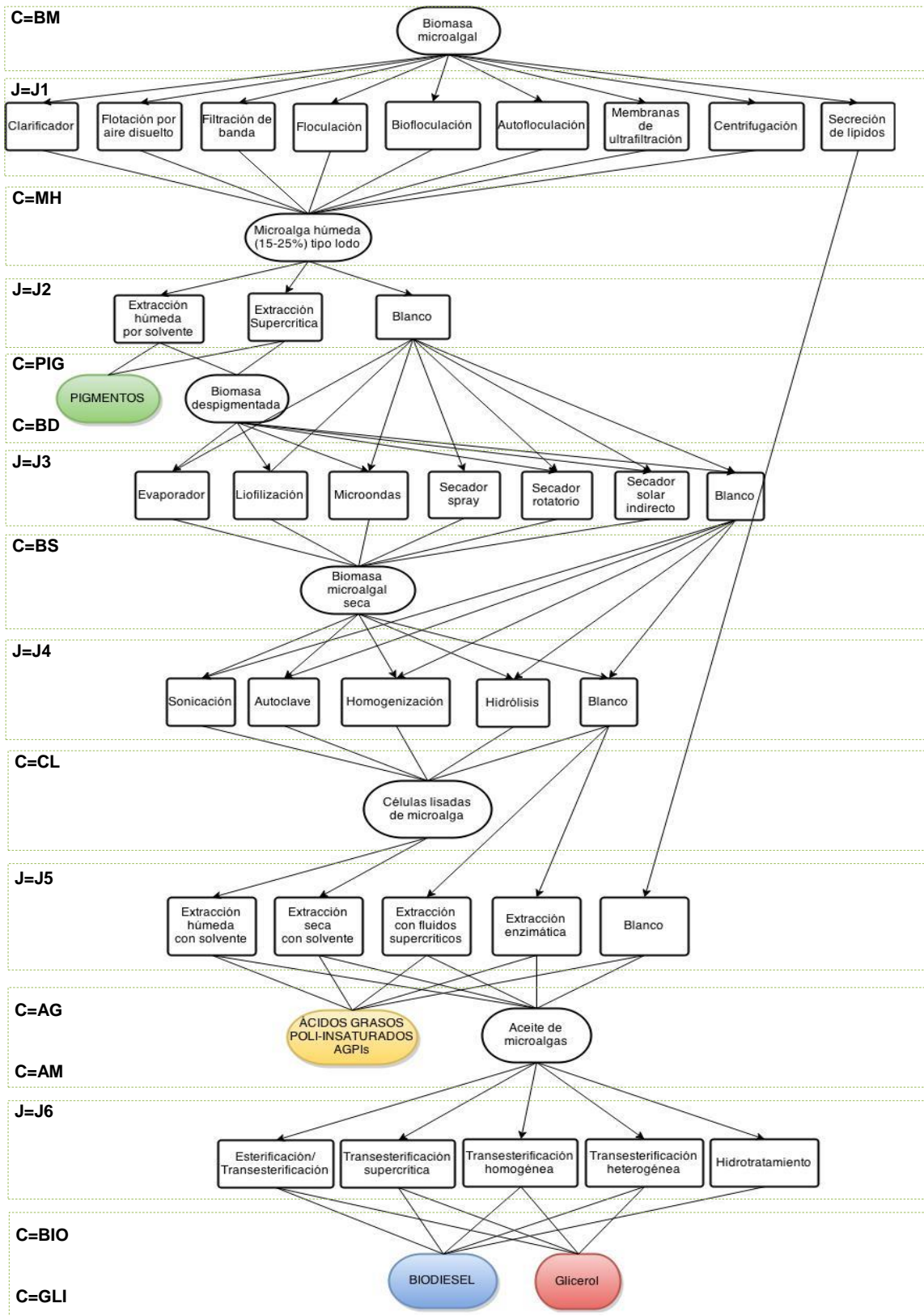
La extracción de lípidos de microalgas es un proceso costoso y demandante de energía porque los solventes utilizados deben ser recuperados, además el método usado debe ser rápido y poco nocivo para los lípidos extraídos (115). Los solventes industriales más utilizados incluyen hexano, cloroformo, acetona, benceno y ciclohexano; estos pueden extraer incluso lípidos diluidos en el medio. La rapidez de las extracciones con solvente están afectadas por la temperatura y la presión del

proceso, y las extracciones de biomasa seca han probado ser mucho más efectivas para recuperar metabolitos intracelulares que las húmedas (116).

Finalmente, entre las estrategias de transformación de la biomasa microalgal en energéticos están las conversiones termoquímicas como la gasificación para gas de síntesis, licuefacción y pirólisis para bio-oil, las reacciones químicas como la transesterificación para biodiesel, la combustión directa para generar electricidad, y los métodos bioquímicos como la digestión anaeróbica para biogás e hidrógeno, la fermentación para obtener alcoholes, y biofotólisis para producir gas de hidrógeno (117, 118). La producción exclusiva de biocombustibles a partir de microalgas no es viable actualmente por los altos costos de producción, sin embargo, se espera que en un futuro cercano sea posible. Entre los biocombustibles de microalgas está el biodiesel que puede ser obtenido por microemulsificación, pirolisis, craqueo catalítico o por transesterificación. Este último es el método más utilizado para convertir estos aceites (119) que se convierten en un biodiesel que cumple con las normas internacionales EN14214.(120).

Las capas de la superestructura conforman los eslabones de la cadena que podrían llevar a cada producto, aunque algunas tecnologías pueden evadir algunas capas de procesamiento y en consecuencia sus costos pero estas requieren otras condiciones que incluso pueden generar mayor gasto o menor cantidad de producto deseado.

Figura 10. *Superestructura de productos a partir de microalgas*



Las tecnologías que evaden capas son: la secreción de lípidos que necesita un medio de cultivo axénico con condiciones especiales (121), la extracción enzimática

donde generalmente se han utilizado moléculas de uso comercial incrementando los costos de su pretratamiento (122), y la extracción supercrítica que se realiza con fluidos en condiciones de presión y temperatura superiores a su punto crítico que se llevan a cabo en equipos de condiciones especiales que elevan su costo (94).

La Tabla 7 especifica todos los parámetros que se tuvieron en cuenta tanto para la corriente de entrada al sistema como los límites para la corriente de salida. Para este caso estudio, se especificó la composición de la microalga y las condiciones en las que se encuentra la corriente de entrada al sistema como la concentración, capacidad y precio de materia prima. Para las corrientes de salida se estipulan las demandas de cada producto en el país y su precio que corresponde a valores aproximados de estos en solución, no se tiene en cuenta ningún precio de sustancia pura.

Tabla 7. Parámetros del modelamiento del caso estudio

Composición microalgal	
Lípidos aptos para biodiesel	48.3%
Carbohidratos	8.3%
Proteínas	28.3%
AGPIs	10%
Pigmentos	5%
Corriente de entrada de biomasa	
Capacidad de la planta	100493.2 Ton/año
Solución a la entrada del sistema	99% medio de cultivo, 1% biomasa
Precio de la materia prima	196.8 USD/Ton
Demanda de los productos	
Pigmentos	295568 Ton/año
AGPIs	30613 Ton/año
Biodiesel	100000 Ton/año
Glicerol	10354 Ton/año
Precios de productos	
Pigmentos	7000 USD/Ton
AGPIs	728000 USD/Ton
Biodiesel	1023.6 USD/Ton
Glicerol	88 USD/Ton

En la superestructura, los costos de producción de cada tecnología están dados en función del flujo de entrada a cada capa por factores anualizados α y β calculados a partir de factores específicos que son porcentajes estandarizados para la ingeniería de procesos (67–69), estos se presentan en la sesión anterior en las

Tablas 3 y 4. En los casos donde la información tecno-económica no se encuentra disponible para el procesamiento de las microalgas se utilizan datos de estudios que involucran a la operación unitaria o a la tecnología.

Los costos de inversión se fijan para un tiempo de vida útil de la planta de 10 años asumiendo una depreciación lineal sin valor de salvamento para la financiación de los equipos y se calcula α como una constante a partir de la ecuación (1). Los costos operacionales de cada tecnología están dados por β en función del flujo de entrada a la capa e incluyen valores de energía, salarios, reactivos, solventes, catalizadores, y materia prima que para toda la superestructura se fijó en 196.8 USD/Ton. La recopilación de información económica disponible fue minuciosamente revisada para detectar las suposiciones que pueden afectar los resultados de la optimización como escenarios optimistas, beneficios por las ventas de subproductos, tasas benéficas bajo condiciones locales, diferentes capacidades de producción entre otros.

La Tabla 8 recopila los datos técnicos y económicos de cada tecnología en las capas de la superestructura. Entre la información técnica es de especial interés comprender el concepto de la eficiencia en términos de biomasa seca, así se pueden identificar tres tipos de procedimientos en la superestructura: los encargados de deshidratar la biomasa, otros extraen sustancias y los últimos transforman los metabolitos. Para el primer tipo, en las etapas de cosecha y secado la eficiencia no representa variaciones significativas en cuanto al desempeño del proceso, incluso para el caso de la cosecha se recomienda dejar el 10% de la biomasa como iniciadores de un próximo cultivo, por lo tanto para comparar estos sistemas se utiliza el porcentaje de concentración del soluto al final de la deshidratación $\%X_{con}$.

Los procedimientos encargados de extraer los metabolitos tienen una eficiencia que caracteriza el desempeño del proceso, esta eficiencia se puede mejorar por la intervención de pretratamientos para lisar las células. En consecuencia, se suman los porcentajes de las eficiencias $\%EF$ en las capas de pretratamiento y de extracción de AGPIs, las demás eficiencias (cosecha, secado y transformación) se multiplican entre sí.

Finalmente, en la capa de transformaciones el rendimiento Y se refiere a la máxima cantidad de producto que se puede obtener, así se multiplica el contenido de aceite en la microalga por el rendimiento teórico de la reacción involucrada; los rendimientos de todas las tecnologías se dan en términos de la biomasa microalgal pero únicamente esta última incluye una reacción.

Tabla 8. Datos tecno-económicos para las tecnologías de la superestructura

TECNOLOGÍAS	Y	%EF	%X _{con}	Ref	α [$\frac{USD}{año^{0.3} ton^{0.7}}$]	β [$\frac{USD}{ton}$]	Ref
1° CAPA COSECHA (J1)							
Clarificador	1	90	2.2	(123)	68.078	9.44	(123)
Flotación por aire disuelto	1	90	10.2	(124)	4319.3	546.8	(124)
Filtración de banda	1	90	24	(125)	160.2	83.93	(123)
Floculación	1	90	9	*	68.078	18.20	(123)
Biofloculación	1	90	10	(126)	68.078	40.43	(123)
Autofloculación	1	90	7	*	68.078	9.43	(123)
Membrana de ultrafiltración	1	90	31	(127)	8626.9	5029	(127)
Centrifugación	1	90	23	(124)	2552.3	158.3	(124)
Secreción de lípidos	0.1	90	N/A	(123)	22130	164.9	(34)
2° CAPA EXTRACCIÓN DE PIGMENTOS (J2)							
Extracción húmeda por solvente	0.05	90	N/A	(98)	413.2	107.9	(123)
Extracción con fluidos supercríticos	0.05	70	N/A	(128)	1866.6	278	(129)
3° CAPA SECADO (J3)							
Evaporación	1	1	95	(130)	150.75	20.89	(130)
Liofilización	1	1	95	(131)	204.2	46.85	(130)
Microondas	1	1	83	(110)	10350	4724	(78)
Secador spray	1	1	95	(130)	182.1	39.5	(130)
Secador rotatorio	1	1	70	(132)	78.5	24.5	(132)
Secador solar indirecto	1	1	90	(132)	103.5	45.9	(132)
4° CAPA PRETRATAMIENTO (J4)							
Sonicación	1	7	N/A	(110)	504.4	97.73	(23)
Autoclave	1	4	N/A	(110)	375.01	54.51	(134)
Homogenizador	1	1	N/A	(133)	109.32	12.5	(135)
Hidrólisis	1	6	N/A	(131)	476.4	15.4	(71)
5° CAPA EXTRACCIÓN DE AGPIs (J5)							
Extracción húmeda por solvente	0.1	79	N/A	(136)	413.2	107.9	(123)
Extracción seca por solvente	0.1	90	N/A	(34)	413.2	107.9	(72)
Extracción con fluidos supercríticos	0.1	94	N/A	(128)	1866.6	278	(129)
Extracción enzimática	0.1	58	N/A	(137)	19919	240.7	(138)
6° CAPA OBTENCIÓN DE BIODIESEL (J6)							
Esterificación-transesterificación	0.48	97	N/A	(139)	738.1	353.0	(142)
Transesterificación (heterogénea)	0.48	94	N/A	(140)	721.8	211.9	(143)
Transesterificación (homogénea)	0.48	90	N/A	(72)	369.1	154.6	(144)
Transesterificación supercrítica	0.48	93	N/A	(128)	545.2	80.0	(128)
Hidrotratamiento	0.41	99	N/A	(141)	595.9	199.0	(34)

*Datos del laboratorio de biomasa

En resumen, para el desarrollo de la optimización de la superestructura se asumieron los siguientes supuestos:

- El costo de la materia prima es 196.8 USD/Ton con base en biomasa microalgal seca
- La capacidad, en términos de biomasa seca de microalgas es de 100493 Ton/año
- El tiempo de vida útil de la planta es 10 años y se asume una depreciación lineal sin valor de salvamento.
- Las eficiencias de las cosechas son del 90% para dejar iniciadores en el cultivo
- En el secado no hay pérdidas de biomasa, la eficiencia es máxima
- Si se toma en cuenta algún pretratamiento su eficiencia se suma a la de la extracción.
- En las tecnologías de deshidratación (cosecha y secado) se tiene en cuenta el porcentaje de concentración del soluto en la solución %Xcon para caracterizarlas
- El rendimiento de todas las tecnologías se da en base a la biomasa microalgal, y depende para las extracciones de la cantidad de metabolito y para las transformaciones incluye el rendimiento de la reacción.

3.3 FORMULACIÓN DEL MODELO DE OPTIMIZACIÓN

En todo problema de optimización se pueden identificar tres elementos principales: el algoritmo de optimización, las restricciones de igualdad o desigualdad y la función objetivo.

Algoritmo de optimización: Este se puede definir como una herramienta que reduce tiempo de cómputo e incrementa la certeza en un proceso de prueba y error adaptando algunos métodos numéricos (145). Los algoritmos pueden ser estocásticos y determinísticos, para este trabajo se utilizó este último que basa su funcionamiento en la estructura interna del modelo y la función objetivo (83).

Restricciones de igualdad o desigualdad: En un ejercicio de síntesis formal, el conjunto de restricciones lo compone básicamente los balances de masa y energía de las corrientes y equipos, así como las leyes termodinámicas y demás limitaciones fenomenológicas propias del proceso (146). No es común que en un mismo modelo se incluyan todas estas restricciones a la vez, porque implicaría una complejidad impráctica a la hora de describir el algoritmo.

Función objetivo: este es en definitiva el elemento de mayor peso a la hora de realizar la selección, porque aquí se debe dejar explícitos los criterios que se van a

usar. En esta función se debe ejercer el juicio correcto para parametrizar de forma correcta las variables de decisión, las cuales en general no tienen las mismas unidades (147).

Los modelos para la síntesis de procesos dependen del nivel de detalle con que se desarrollen. Existen modelos agregados que tienen un alto grado de simplificación como los que se utilizan para minimizar costos de servicios industriales en destilación o para hallar las unidades mínimas en redes de intercambio de calor. En cambio, los modelos rigurosos son muy detallados y se centran en modelos disponibles para predecir el desempeño de las unidades de operación, se utilizan por ejemplo en la síntesis de secuencias de destilación ideal o no ideal.

Otro modelo ampliamente utilizado en la síntesis de biorefinerías es tipo *shortcut* que tiene un grado de detalle entre los dos modelos anteriores, en este modelamiento los procesos de transformación son predichos aprovechando al máximo la forma algebraica de las ecuaciones disponibles. Un ejemplo de este tipo de desarrollo son los que involucran optimización por costos, como en este trabajo, estos suelen suponer problemas de tipo MILP (de programación mixta lineal entera, siglas en inglés) o LP (de programación lineal, siglas en inglés) (152).

3.3.1 Restricciones del sistema

El modelo matemático propuesto es propio de un problema MILP porque en los balances de masa y ecuaciones de existencia o restricciones se evita la no linealidad, aún así la función objetivo contiene exponentes que implican una ligera no linealidad necesaria para la estimación de costos.

Balances de masa: Se plantea balances de masa en cada etapa de procesamiento relacionando el flujo y rendimiento de cada tecnología propuesta. De esta forma se establecen tres tipos de ecuaciones generales:

Los Balances de Bloque se formulan balances de masa por componente en cada etapa del proceso con el propósito de relacionar los flujos totales de entrada al bloque, rendimientos y flujos de salida de cada compuesto, tal como se muestra en la ecuación (9).

$$f_{c,j} = \delta_{c,j} * F_j^{In} \quad \forall j \in J, \forall c \in C \quad (9)$$

En donde los subíndices j y c representan las tecnologías en cada etapa (conjunto J) y los compuestos de todo el proceso (conjunto C) respectivamente, f es el flujo de compuesto a la salida del bloque correspondiente, F es el flujo total de entrada al bloque tecnológico y δ es el rendimiento de la tecnología para ese compuesto que en cada capa depende de una característica en especial y se precisa con la ecuación (10)

$$\delta = \frac{Y * \%EF}{\%Xcon} \quad (10)$$

El Balance Etapa - Especie Química relaciona el flujo de salida de un compuesto de los bloques tecnológicos de una etapa y los suma para definir un flujo total de compuesto para la etapa. En donde F^c corresponde al flujo total del compuesto.

$$F^c = \sum_{j=1}^J f_{c,j} \quad (11)$$

El Balance Especie Química - Etapa relaciona el flujo total del compuesto generado en la etapa anterior con los flujos de entrada a todos los bloques de la etapa siguiente (conjunto K)

$$\sum_{k=1}^K F_k^{in} = F^c \quad \forall c \in C \quad (12)$$

Ecuaciones de existencia: Las ecuaciones de existencia se definieron con el propósito de restringir equipos y flujos de alimentación en cada etapa, la ecuación (13), determina el número de bloques (en este caso 1) que se puede seleccionar en la etapa j .

$$\sum_j y_j = 1 \quad (13)$$

Por otro lado, para evitar la alimentación a bloques no seleccionados se multiplica la variable de existencia por un límite superior, siendo este un parámetro propio del bloque que define así una cota superior para el flujo total de entrada al bloque tal y como se presenta en la ecuación (14). Esta ecuación, se utilizó también para limitar la producción de un compuesto de acuerdo a las condiciones del mercado.

$$F_j \leq F_j^{Max} y_j \quad (14)$$

3.3.2 Función objetivo

La optimización se hace teniendo en cuenta criterios técnicos y económicos con la finalidad de maximizar las ganancias dejadas por los productos de la planta, este objetivo se logra por la combinación de una mayor productividad a un menor costo de producción, según se evidencia en la ecuación (15).

$$Ganancia \left[\frac{USD}{año} \right] = (precio * flujo de biomasa * eficiencia * rendimiento) \left[\frac{USD}{año} \right] - TAC \left[\frac{USD}{año} \right] \quad (15)$$

Donde el Costo Total Anualizado (TAC siglas en inglés) se compone de los costos de inversión y operativos, y se determina por las siguientes ecuaciones:

$$TAC = AFC + AOC \quad (16)$$

$$TAC = \alpha * (flujo de biomasa)^x + \beta * (flujo de biomasa) \quad (17)$$

Los términos α y β son característicos de cada tecnología, α es un factor que encierra todos los costos de capital de forma anualizada (*Annual Fixed Capital AFC*) y se determina para la capacidad de la biorefinería a partir de una capacidad conocida según el *Fixed Capital Investment FCI*.

$$FCI_B = FCI_A * \left(\frac{capacidad_B}{capacidad_A} \right)^x \quad (18)$$

$$capacidad_B = flujo de biomasa \quad (19)$$

$$AFC = \frac{FCI}{N} \quad (20)$$

$$\alpha = \frac{FCI_A}{N * capacidad_A^{0.7}} \quad (21)$$

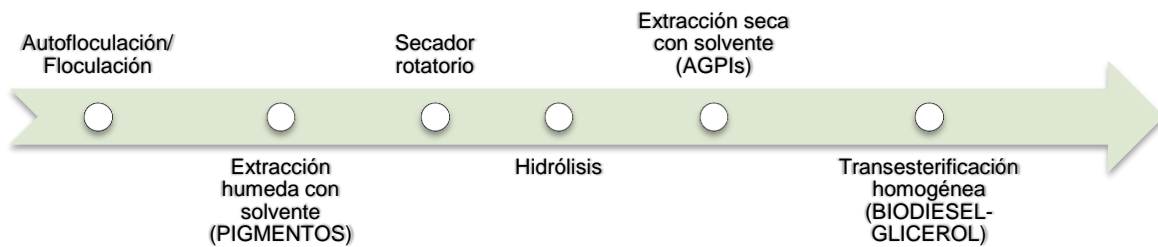
Las capacidades que se toman en el caso de la biorefinería es el flujo de entrada al sistema o al equipo, N es el tiempo de vida útil de la planta que se asumió en 10 años y x es el factor de escalamiento que se fija en 0.7 por tratarse de unidades de procesamiento. β es un factor que encierra todos los costos de operación para un año de producción teniendo en cuenta gastos fijos (salarios, impuestos, seguros, mantenimiento de equipos etc.) y variables con respecto a la capacidad de producción (materia prima, reactivos, solventes, catalizadores, energía etc.). La suma de los gastos operacionales fijos y variables se denomina AOC (*Annual Operating Costs*), si se divide el costo en los años de producción que se tomaron en cuenta para el cálculo se obtiene el factor β .

3.4. RUTA SELECCIONADA

El algoritmo resultante del modelo tiene variables continuas y enteras que aparecen de forma lineal, y por lo tanto separables en la función objetivo y en las restricciones. Estos modelos matemáticos son conocidos como problemas lineales mixtos (MILP) y en este caso las variables enteras se toman como binarias por la restricción de existencia. El algoritmo del modelo, es decir las ecuaciones capa por capa, las tablas con los parámetros, la identificación de variables y el código utilizado se desglosa en el Anexo A.

Para solucionar las ecuaciones se utilizó el programa GAMS que maneja un lenguaje de alto nivel para modelar problemas de programación matemática y optimización, pensado para aplicaciones complejas que comprenden un gran número de ecuaciones y variables. Este programa está basado en notación algebraica y permiten el uso de diferentes optimizadores para resolver los problemas, en este caso el optimizador escogido fue BARON porque permite obtener el óptimo global bajo las condiciones de cada problema. El óptimo global de la superestructura, en otras palabras, la ruta tecnológica resultante se muestra en la Figura 12.

Figura 11. Rutas resultantes de la optimización de la superestructura



En la Tabla 9 se compara el resultado de este trabajo con las rutas tecnológicas reportadas para la obtención de productos a partir de microalgas. Los resultados de las superestructuras muestran que las rutas adecuadas para la obtención de biodiésel a partir de biomasa microalgal no incluyen la etapa de secado, a menos que el criterio preponderante sea obtener la mayor cantidad de producto. Entonces, se podría considerar la opción tecnológica de secado siempre y cuando los precios de los productos de la biorefinería lo ameriten. Así, para una superestructura solo de biodiésel influye más un costo de procesamiento bajo que una productividad alta y para una superestructura que incluya también sustancias valiosas influye más para las ganancias de la planta la cantidad de los productos extraídos.

Es claro, para este caso, que para producir biodiesel la ruta de menor costo incluye la extracción de los aceites que además ha sido la más estudiada en los últimos años, pero no significa que esta ruta sea la que mejor rentabilidad deje. Según los autores Gonzáles, El-Halwagi y Kafarov (48) es necesario procesar toda la biomasa sin importar un método de extracción de aceite porque si el proceso se lleva a cabo solo con biomasa desengrasada la tecnología pierde su rentabilidad. En consecuencia los autores reportaron a la licuefacción hidrotérmica HTL como la ruta promisoría para obtener biodiesel, adicionalmente Jian Gong y Fengqi You (12) reportan a esta misma tecnología como la que presenta menores emisiones de gases de efecto invernadero.

Tabla 9. Comparación de la ruta seleccionada con rutas propuestas en la literatura

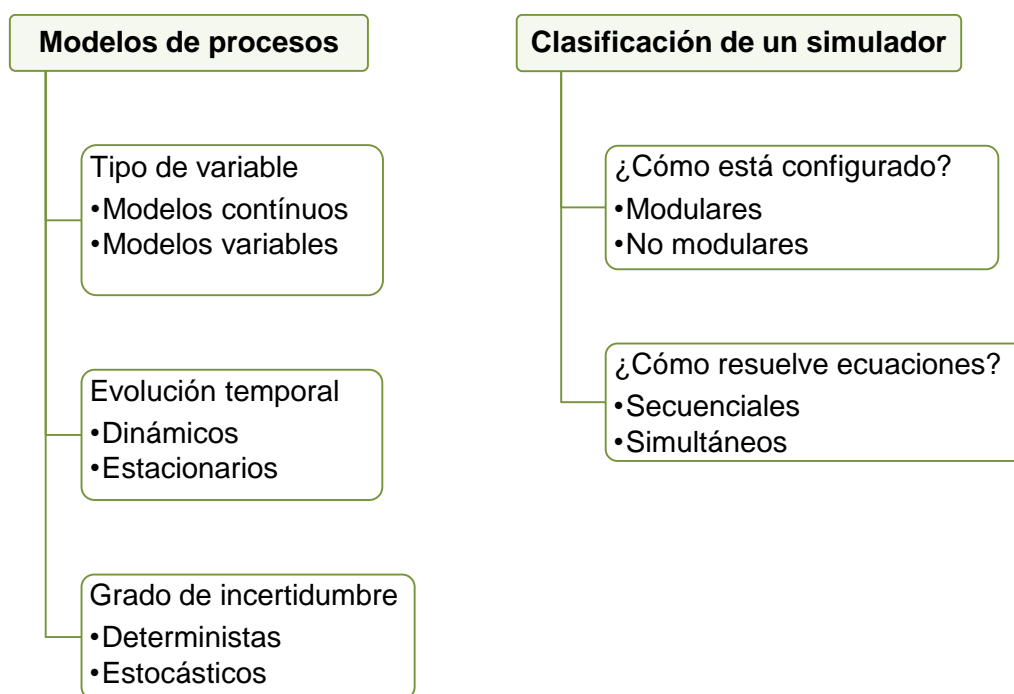
Autores	Este trabajo	Gong (12)	Gong (12)	Rizwan (47)	González (48)
Objetivo de la optimización	Mayor rentabilidad por productos	Menor costo anualizado	Menores emisiones	Máximo rendimiento de producto	Mayor rentabilidad por producto
Productos	Pigmentos, AGPIs, biodiesel, glicerol	Biodiesel, biogás	Biodiesel, biogás, vapor y electricidad	Biodiesel, glicerol	Biodiesel
Cultivo	-	Abierto	Abierto	-	-
Cosecha	Autofloculación	Floculación	Floculación	Floculación	-
Extracción	Húmeda de pigmentos	-	-	-	-
Deshidratación	Secador rotatorio	Filtración a presión	-	Liofilización	-
Pretratamiento	Hidrólisis	-	-	-	-
Extracción	Seca	Humeda	-	Seca	-
Transformación	Transes. básica	Transes. básica	HTL	Transes. ácida	HTL
Otras operaciones	-	Digestión anaerobia	Hidrotrat., Digestión anaerobia y cogeneración	Purificación de biodiesel	Hidrotrat.

4. ANÁLISIS DE PROCESOS A TRAVÉS DE SIMULACIÓN E INTEGRACIÓN ENERGÉTICA

4.1 SELECCIÓN DEL SIMULADOR DEL PROCESO

Un simulador de procesos es un programa informático utilizado para modelar el comportamiento de un proceso químico mediante la determinación de las presiones, temperaturas y velocidades de flujo. Ahora también existen simuladores para el estudio de los sistemas de control y respuesta a perturbaciones, dimensionamiento de equipos, estimación de costos, análisis de propiedades, análisis de operabilidad y optimización. En la Figura 12 se indican las clasificaciones de los simuladores y de los modelos que describen el proceso. La mayoría de estos programas disponibles son modulares, secuenciales, y están pensados para modelos deterministas, continuos y en función de su evolución temporal.

Figura 12. Clasificación de modelos y simuladores de procesos



El simulador modular-secuencial se basa en el concepto de “modularidad”, considerando cada uno de los equipos como una unidad de cálculo independiente. Las ecuaciones asociadas a cada equipo, balances de masa y energía, ecuaciones de equilibrio etc., son agrupadas en un módulo o subrutina computacional. Así, cada módulo calcula las corrientes de salida del equipo a partir de las corrientes de entrada y de los parámetros de diseño independientemente de donde proceda o se dirija la información, sirviendo estas salidas como corrientes de entrada para el siguiente equipo y así sucesivamente. Este método es similar al tradicional realizando cálculos manualmente y es utilizada en la mayoría de los simuladores en

estado estacionario como Aspen Plus, Aspen Hysys, Superpro, Prosim, Chemcad, entre otros.

La ventaja del enfoque modular secuencial es su gran robustez y confiabilidad, ya que, después de muchos años de trabajo, el modelo matemático de cada unidad ha sido muy estudiado y sus cálculos se consideran eficientes. No obstante, para simular los bioprocesos existen retos a mejorar por parte de los programas comerciales. En primer lugar, operaciones unitarias únicas como los fermentadores, homogenizadores, centrifugas, filtros o columnas de cromatografía no siempre están suficientemente caracterizadas porque trabajan más en base a fenómenos físicos y biológicos que a principios de equilibrio de fase. Segundo, generalmente los bioprocesos involucran materias primas y productos que no tienen sus propiedades definidas o estandarizadas, además procesos que involucran etapas continuas y discontinuas pueden resultar difíciles de precisar por el simulador. Por último, la limpieza y la esterilización *in situ* de los equipos deberían de tenerse en cuenta en el desarrollo de la programación temporal que realiza el simulador (148).

La simulación se puede utilizar en varios niveles del análisis del proceso, desde un simple balance de masa hasta una compleja descripción de operaciones específicas. Actualmente, existen varias herramientas disponibles para la simulación de procesos, seleccionar la indicada para un sistema depende del nivel de detalle requerido por el usuario y en las necesidades del modelo. Los paquetes de simulación varían en complejidad y precio, así, un potente simulador resulta costoso y no es una solución efectiva si solo se requiere hacer balances (149).

En la Tabla 10 se esquematiza las condiciones en las que diversos simuladores comerciales pueden ser adecuados, teniendo en cuenta que el proceso a analizar es un bioproceso, un sistema continuo y que los requerimientos del usuario son los balances de masa y energía; se selecciona a Superpro Designer o Aspen. Para establecer finalmente el simulador se utiliza un análisis de decisión Kepner-Tregoe recomendado y evaluado previamente por los autores Shanklin y otros (153) para elegir un paquete específico entre Aspen y Superpro. En el Anexo B se muestran los factores que se tomaron en cuenta para el análisis de decisión en este caso. El resultado del análisis muestra que el programa Superpro Designer v9.0 supera en puntaje al paquete de Aspen (20.3 a 14.7) por presentar mejores características en cuanto a la variedad de operaciones unitarias que posee, la interfaz clara con el usuario y la relación costo/beneficio del software.

Figura 13. Utilidades de programas comerciales para la simulación de procesos

Excel	Extend	SuperPro	Aspen	gPROMS
-------	--------	----------	-------	--------

Balance de masa	✓		✓		
Balances de masa y energía	✓		✓	✓	
Proceso batch		✓	✓	✓	
Proceso continuo			✓	✓	✓
Proceso dinámico				✓	✓

Fuente: (153).

4.2 SIMULACIÓN DE LAS ETAPAS DE PROCESAMIENTO EN LA BIOREFINERÍA

Se dividió la simulación en etapas y los diagramas de flujo fueron simulados usando SuperPro Designer v9.0 (Intelligent, Inc USA) por su diseño especial en el modelado de bioprocesos y por la completa base de datos de unidades de procesamiento. En la base de datos del programa se encuentran la mayoría de los componentes necesarios para la simulación. Salvo compuestos como los AGPIs, el agua de mar, el floculador, los pigmentos y las sales de ácido graso que no están implícitos en el pero sí se pueden extraer de la base de datos de Aspen Properties. Para estos últimos, propiedades dependientes de la temperatura como la densidad, la capacidad calorífica y la presión de vapor saturado se especifican por las constantes determinadas mediante tablas de datos calculadas por Aspen y graficadas por Excel.

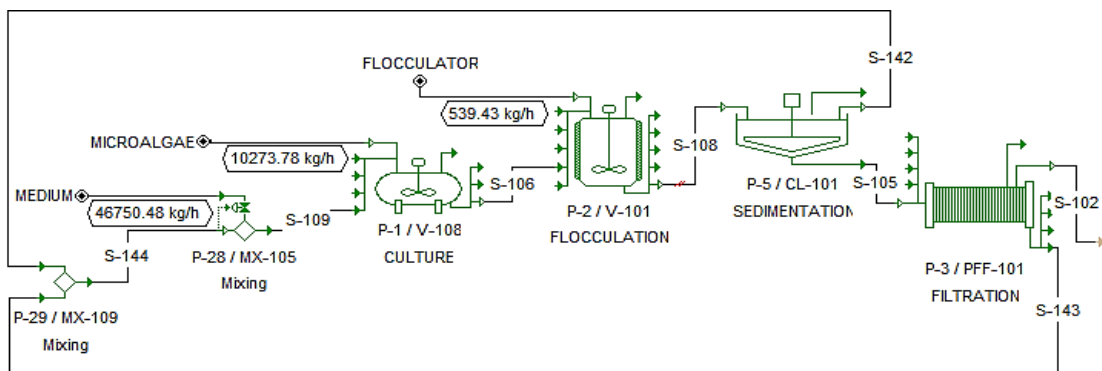
En el caso de los lípidos con ácidos grasos de menos de 20 carbonos de la biomasa se cuenta con datos evaluados a partir de la metodología extendida de fragmentos constituyentes mediante el programa OILCALCPROP que calcula las propiedades termodinámicas de mezclas de triglicéridos, la caracterización de la mezcla se detalla en la Tabla 6. La metodología de este programa presenta mejores resultados que los calculados por Aspen a partir del método de contribución de grupos funcionales. Termodinámicamente el programa se basa en *shortcuts* porque el sistema se considera moderadamente no ideal, también, se utilizó como algoritmo de solución para los reciclos el método de Wegstein con parámetro -5, y la tolerancia de operación fue de 0.001 en las corrientes de purga. A partir de datos experimentales reportados en la literatura se definieron las estrategias de cada etapa para una biorefinería capaz de procesar 100000 Ton de biomasa concentrada al 1% en masa. Se validó la simulación por resultados en simulaciones propias de la empresa Intelligent y por modelaciones hechas en Aspen Plus en especial para los destiladores.

En este desarrollo, así como, en todas las etapas se consideran como productos las corrientes que se forman por una mezcla que incluye al compuesto deseado. No obstante, es posible que se necesiten etapas posteriores para garantizar la pureza que se requiera en el mercado. Las condiciones de operación de los procesos involucrados descritos en seguida se resumen en la Tabla 10, el diagrama del proceso completo se muestra en el Anexo C y los detalles de cada corriente generados por el programa se muestran en el Anexo D.

4.2.1 Estrategia de cosecha

En la Figura 14 se muestra la primera etapa simulada, donde se asumió a la entrada del sistema biomasa con 99% de humedad, es decir 1% de biomasa en peso seco disuelta en 99% de medio de cultivo que en este caso es agua marina. La tecnología seleccionada fue la floculación química con agitación hidráulica caracterizada por tener requerimientos energéticos bajos Peralta y otros (150). Para esta etapa se tomaron en cuenta los datos reportados por Peralta y otros (145) y Y. Shen, Y. Cui y W. Yuan (50)(151), ellos utilizan como coagulante el sulfato de aluminio $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O]$, ya que, ha sido ampliamente utilizado en el campo de las microalgas e inclusive existen modelos de optimización en la floculación de la cepa *Nannochloropsis* (151). La eficiencia se fijó en 90% con el objetivo de dejar 10% de biomasa en el medio como un iniciador de cultivo posterior. Por último, las etapas posteriores requieren la biomasa con 84 % de humedad, por consiguiente se agrega un equipo de filtración a presión como mecanismo de concentración.

Figura 14. Diagrama de flujo de la cosecha

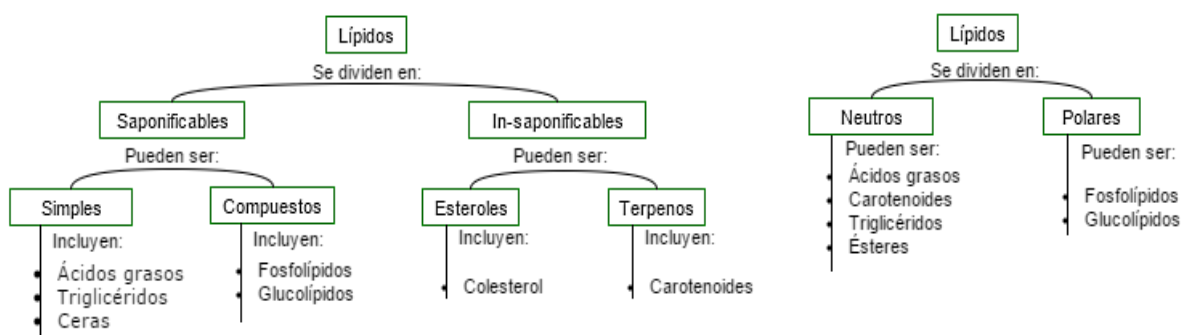


4.2.2 Lípidos en la microalga

Los pigmentos fotosintéticos son lípidos que se unen a proteínas presentes en algunas membranas plasmáticas, y que se caracterizan por presentar variación de enlaces sencillos con dobles. Esto se relaciona con su capacidad de aprovechar la

luz para iniciar reacciones químicas y poseer color propio. Dado que las microalgas se componen de pigmentos fotosintéticos la biorefinería se basará en una extracción y purificación de lípidos. Los lípidos son un grupo de compuestos químicamente diverso cuya característica común es su insolubilidad en agua. La fracción lipídica de la biomasa microalgal se puede clasificar de dos formas biológica o histoquímica, así, la biológica los divide en saponificables cuando poseen ácidos grasos e insaponificables cuando no los poseen. La clasificación histoquímica los separa en neutros y polares, los lípidos neutros constituyen la reserva energética de la célula y los polares se encargan de la estructura celular. En la Figura 15 se esquematizan las principales clasificaciones lipídicas vegetales.

Figura 15. Principales clasificaciones de los grupos de lípidos



Fuente: Modificado de (152).

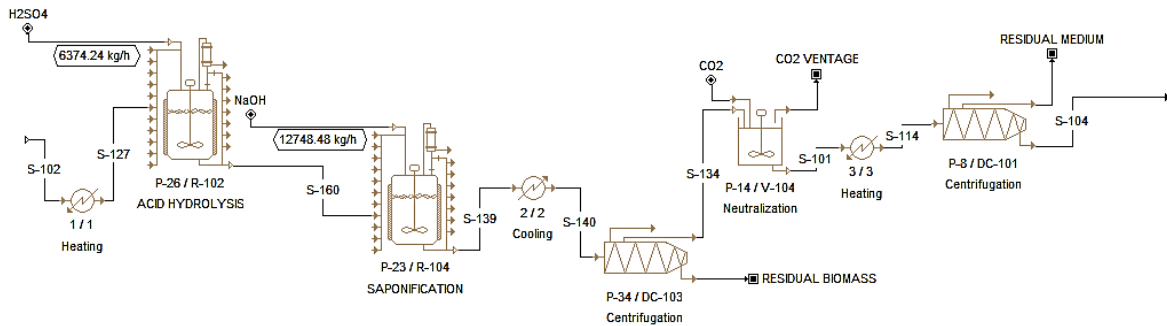
La metodología para extraer los lípidos y purificarlos se puede dividir en 4 fases: Primero se liberan los lípidos de la microalga y se separan de la biomasa residual, seguido se obtiene el extracto de pigmentos dividiendo los lípidos insaponificables, para dar paso a un fraccionamiento con urea con el objetivo de concentrar los AGPIs y finalmente se revierten los complejos de urea para transesterificar los triglicéridos.

4.2.3 Lisis celular

La Figura 16 fue simulada a partir del trabajo de Sathish A. y Sims R. (136), donde fue posible separar los lípidos de la célula primero por hidrólisis con soluciones ácidas durante 30 min a 90 °C. Una vez hecha disrupción celular se añade una solución básica durante 30 min a 90 °C para neutralizar la mezcla, produciendo sales y saponificando los lípidos complejos. Después de descender la temperatura a condiciones normales se centrifuga para separar el sobrenadante junto con los productos de interés y retirar la biomasa residual hidrolizada que puede ser usada para generar acetona, butanol y etanol vía fermentación. Para mejorar la recuperación de lípidos se somete el sedimento a lavados con agua pura y a una nueva centrifugación. A la corriente del supernadante recuperado se le burbujea

CO₂ residual para descender el pH por debajo de 7 y así revertir las sales formadas dejando libres los ácidos grasos y precipitando los lípidos insaponificables ricos en pigmentos debido a la insolubilidad de los ácidos grasos libres en una solución acuosa los lípidos se asocian con los sólidos precipitados en una sola mezcla.

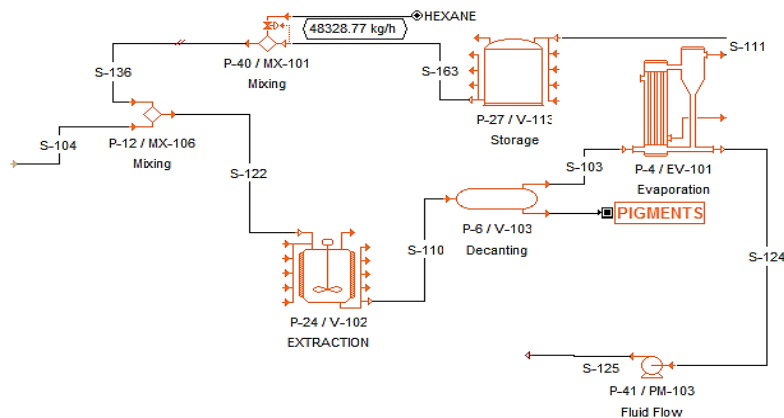
Figura 16. Diagrama de flujo de la lisis celular



4.2.4 Obtención del extracto rico en pigmentos fotosintéticos

En la Figura 17 la corriente previa de la suspensión sólido-líquido es centrifugada, el sobrenadante acuoso rico en componentes celulares solubles en agua como azúcares, proteínas y sustancias orgánicas se retira. Por otro lado, los lípidos recuperados se someten a una nueva extracción con hexano durante 15min a 90°C, después se enfría la mezcla y se centrifuga para sedimentar un extracto de lípidos insaponificables rico en pigmentos. Esta etapa de la metodología se basó en el trabajo de Sathish A. y Sims R. (136).

Figura 17. Diagrama de flujo de la extracción de pigmentos



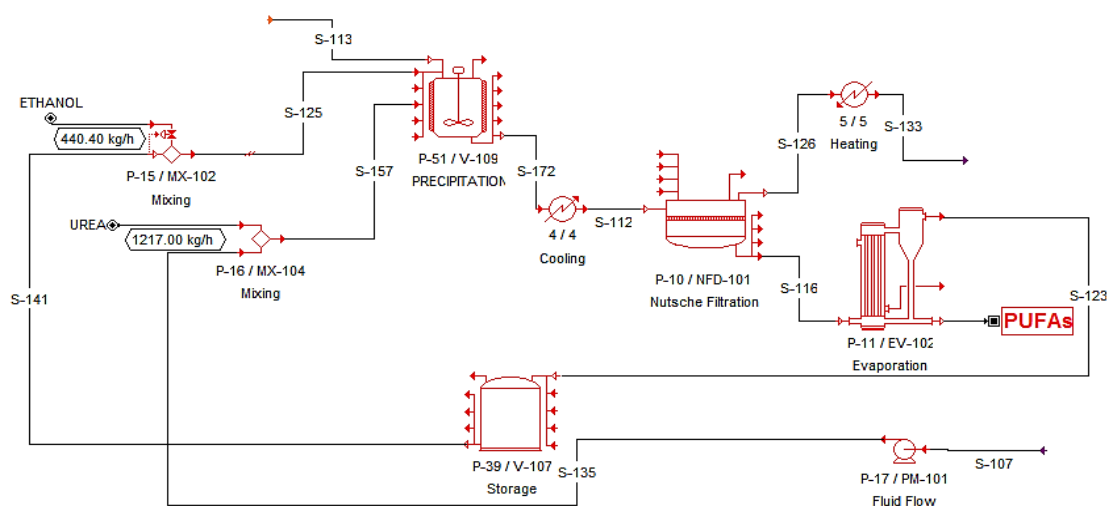
4.2.5 Concentración de AGPIs

Los lípidos saponificables separados en la fase anterior se encuentran en solución con el hexano, para recuperar el solvente se somete a evaporación la mezcla. Una

técnica de obtención de AGPIs ampliamente utilizada es el método de los compuestos de inclusión de urea, este procedimiento consiste en separar los ácidos grasos saturados y monoinsaturados de los AGPIs partiendo de una disolución caliente y saturada de urea que contiene a todos los ácidos grasos. Esta disolución se enfría provocando la cristalización de la urea y los ácidos grasos saturados y monoinsaturados por su estructura en forma de cadenas largas y lineales, que hace que queden ocluidos en el interior de la estructura cristalina de la urea, mientras que los AGPIs quedan en la disolución.

Para esta fase de la metodología del proceso se tiene en cuenta los reportes de los autores J.L Guil-Guerrero y El-Hassan Belarbi (153), entonces, en la Figura 18 al sobrenadante que resulta de la fase anterior se le adiciona una solución de urea a una temperatura de 60°C. Luego, para cristalizar las inclusiones de urea y ácidos saturados y monoinsaturados se descende la temperatura hasta 4°C, ya que, los AGPIs de cadena larga tienen muy poca tendencia a formar compuestos de inclusión de urea a temperaturas mayores de 0°C (154). Al final de la etapa, la disolución formada se filtra dos veces por 3 horas a 4°C.

Figura 18. Diagrama de flujo de la concentración de AGPIs

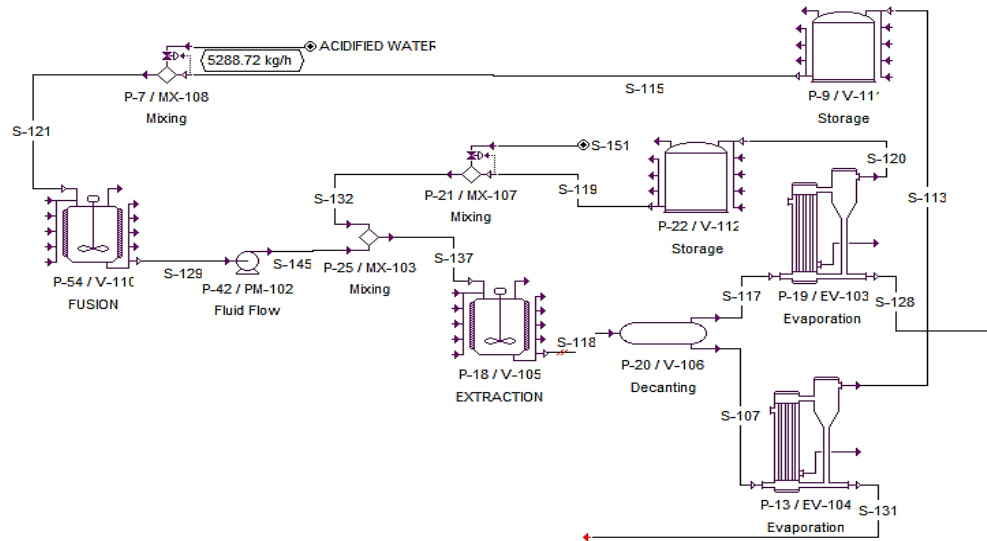


4.2.6 Recuperación de triglicéridos

A partir de la corriente anterior de lípidos incrustados se desea tener disponibles los ácidos grasos saturados y monosaturados, para lograrlo según los autores Traitler, Helmut y Wille, Hans-Juergen (155) se puede añadir al complejo de urea formado

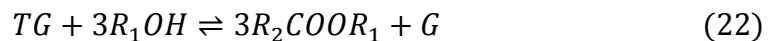
agua caliente para liberar los ácidos grasos. Una vez se revierten las incrustaciones, se recuperan los lípidos apropiados para transformarse en biodiesel. El diagrama de flujo de esta etapa se muestra en la Figura 19.

Figura 19. Diagrama de flujo de la recuperación de triglicéridos



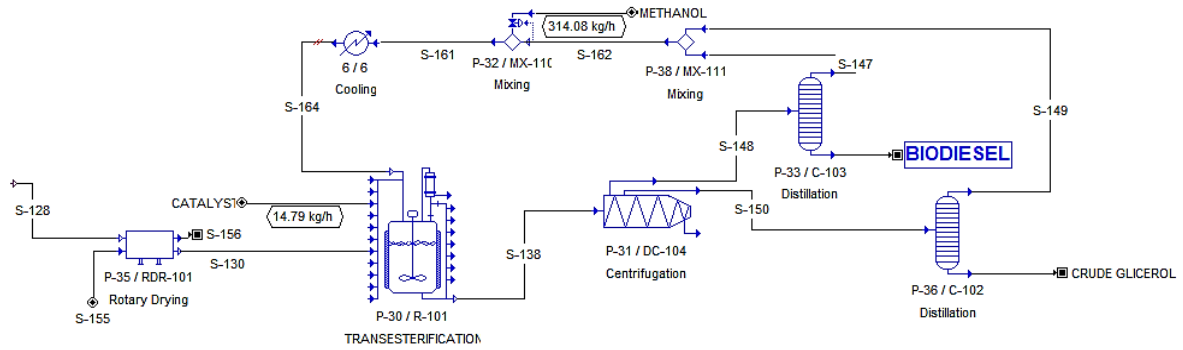
4.2.6 Transformación a biodiesel

En la Figura 20 los lípidos recuperados se deshidratan mediante un secador rotatorio, para luego transformar el aceite de microalga en biodiesel se elige una reacción de transesterificación con catalizador básico porque requiere baja temperatura y presión, sus rendimientos de conversión llegan al 98% y no necesita materiales de construcción especiales. Así mismo, como reactivo en exceso se selecciona el metanol porque conduce a una mayor producción de metilésteres comerciales, en comparación con el etanol es una sustancia más económica y se puede recuperar de manera más sencilla. La producción de metilésteres se lleva a cabo según la siguiente reacción entre triglicéridos (TG) y alcoholes de baja masa molecular que producen paralelamente glicerol (G).



Según los autores Plata, Kafarov & Moreno (156) las condiciones operacionales óptimas para transesterificar el aceite de microalga son: para el alcohol, metanol al 14:1 (metanol:lipidos) relación molar ponderal, para el catalizador NaOH en 0.42% concentración másica con respecto al aceite y temperatura de operación de 43 °C.

Figura 20. Diagrama de flujo de la producción de biodiesel



4.3 INTEGRACIÓN ENERGÉTICA DE LA BIOREFINERÍA DE MICROALGAS

Con el objetivo de identificar las etapas críticas en cuanto al consumo de energía se refiere, se establecen los balances energéticos que sugieren a la etapa de lisis celular como la que más requiere de servicios externos, la razón de este consumo se ve reflejado en su mayoría por los equipos de calentamiento y enfriamiento necesarios para suplir 1318.52 kW. De ahí que con el software Aspen Energy Analyzer se quiere determinar una red de intercambio energético que utilice corrientes del proceso para suplir los requerimientos energéticos del mismo, minimizando así los servicios externos.

La metodología para la integración energética se basa en el análisis Pinch de las corrientes del proceso con potencial para la integración energética de las rutas simuladas, es decir, corrientes con flujos y capacidades caloríficas iguales que cambien de temperatura. Este método utiliza diagramas de temperatura-entalpía para representar las corrientes de los procesos, y así hallar los mínimos requerimientos energéticos y los puntos pinch considerando una diferencia de aproximación mínima de temperatura para los intercambiadores de calor ΔT_{min} . Las corrientes apropiadas de la biorefinería para este análisis se detallan en la Tabla 11.

Tabla 10. Resumen de las condiciones de operación de la biorefinería de microalgas propuesta.

CONDICIONES DE OPERACIÓN	VALOR
<i>Cosecha (150)</i>	
Concentración inicial de sólidos (%p/p)	1

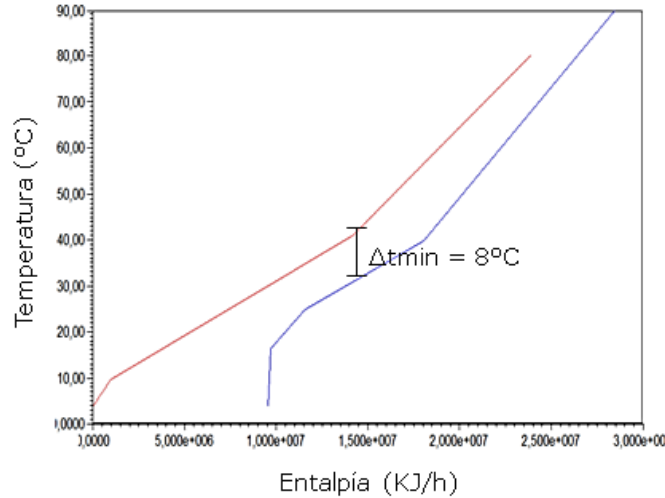
Dosis del floculador (peso) Concentración final de sólidos (%p/p)	1biomasa:0,05Al ₂ (SO ₄) ₃ 4
<i>Lisis celular (136)</i>	
Dosis del solvente (peso) Temperatura (°C) pH final neutralizado	[1biomasa:1H ₂ SO ₄][1biomasa:2NaOH] 90 6-5
<i>Extracción de pigmentos (85)</i>	
Dosis del solvente (peso) Temperatura (°C)	[1TGs:98C ₆ H ₁₄] 90
<i>Concentración de AGPIs (153, 157)</i>	
Dosis del solvente (peso) Temperaturas (°C) Eficiencia de recuperación (%)	[1TGs:3urea][1TGs:3.75C ₂ H ₆ O][1TGs:0.25H ₂ O] 60 y 4 AGPIs 65 y TGs 98
<i>Recuperación de TG (157, 158)</i>	
Dosis del solvente (peso) Temperatura (°C)	[1TGs:3urea][1TGs:3.75 C ₂ H ₆ O][1TGs:0.25H ₂ O] 40
<i>Transesterificación de TG (156)</i>	
Dosis de reactivo y catalizador (peso) Temperatura (°C) Eficiencia de reacción (%)	[1TGs:93CH ₄ O][1TGs:0.0042NaOH] 43 97

Tabla 11. Características de las corrientes del proceso adecuadas para la integración energética

Intercambiador	Entrada T(°C)	Salida T(°C)	MCp (kJ/°C-h)	Entalpía (kJ/h)	Flujo (kg/h)	Cp (kJ/kg·°C)
1	80.3	10	247,054.6	17,367,942.2	76,685.1	3.2
2	25	90	207,127.7	13,463,302.4	57,563.7	3.6
3	16.57	40	216,947.9	5,083,089.9	74,074.1	2.9
4	41.16	4	175,272.7	6,513,132.2	73,493.4	2.4
5	4.07	40	9,452.5	339,628.3	6,846.1	1.4
6	54.4	43	3,056.7	34,846.5	1,197.7	2.5

Considerando un ΔT_{min} de 8°C y la curva entalpía-temperatura del sistema en la Figura 21 se precisan los puntos *pinch* en 33°C y 25°C y los objetivos energéticos de la recuperación en 3.709E+06 kJ/h para el mínimo calentamiento requerido y 8.738E+06 kJ/h para la mínima demanda de enfriamiento. La selección del ΔT_{min} se estableció por tratarse de un proceso a bajas temperaturas.

Figura 21. Curva entalpía-temperatura para las corrientes del sistema



Posteriormente, mediante el uso de las reglas del análisis pinch y las alternativas de diseño recomendadas por Aspen se generó la red de intercambio de calor, donde el criterio de selección para la red lo proporcionó la optimización del costo total anualizado de la configuración.

En definitiva la biorefinería puede ser mejorada usando el diseño de redes de intercambio de calor para la integración energética del proceso. La red propuesta permitirá una reducción de servicios industriales de calentamiento del 38.5% y de enfriamiento del 51.4% (Tabla 12). Sin embargo, el diseño de la red requiere un mayor número de intercambiadores de calor (2 nuevos equipos, 8 en total) lo que puede generar un incremento en el costo de capital. Así, la selección final de una red debe ser apoyada en análisis económicos de las alternativas.

Tabla 12. Comparación entre el caso base y el diseño de red de intercambiadores de calor planteado

Requerimientos	Sin la red de intercambiadores	Con la red de intercambiadores
Calentamiento (kJ/h)	18882600	7269000
Enfriamiento (kJ/h)	23917850	12300000
Unidades	6	8
Costo de servicios externos (USD/s)	0.0282	0.0132
Ahorro (%)	-	47

5. CONCLUSIONES

- A partir de herramientas informáticas se estableció un diseño conceptual de una biorefinería de microalgas para producir biodiesel, AGPIs, pigmentos y glicerol. Es decir la metodología seguida se adecuó al propósito del trabajo. En este diseño se tuvo en cuenta análisis de rentabilidad previos y se seleccionaron rutas bajo criterios técnicos y económicos con la finalidad de hacer viable económicamente la producción de biocombustibles a partir de biomasa microalgal. Sin embargo, hacen falta evaluaciones posteriores para determinar su viabilidad económica, un primer paso sería el análisis tecno-económico detallado del diseño conceptual.
- La producción exclusiva de biocombustibles a partir de microalgas no presenta utilidades positivas bajo ninguna composición de metabolito posible, esto reafirmar la necesidad de tener en cuenta el concepto de biorefinería para el aprovechamiento integral de la biomasa con fines de sostenibilidad económica, porque sustancias valiosas como los pigmentos y los AGPIs muestran ganancias a partir de composiciones relativamente bajas 4.87% y 9.70%.
- La composición de la cepa óptima en términos de rentabilidad para una biorefinería es: 48.3% lípidos aptos para producir biodiesel, 10% lípidos no transesterificables o AGPIs, 8.3% carbohidratos, 28.3% proteínas y 5% pigmentos. Esta configuración es viable económicamente a partir de una capacidad de procesamiento de biomasa anual de 100493.2 Ton/año.
- A partir de una revisión bibliográfica la cepa que se ajusta a los requerimientos dados anteriormente es *Nannocloropsis* sp. especialmente por su alto contenido en AGPIs.
- La ruta óptima para producir pigmentos, AGPIs, biodiesel y glicerol a partir de biomasa microalgal, teniendo en cuenta solo criterios económicos está compuesta por las siguientes tecnologías: *autofloculación/extracción húmeda de pigmentos/secador rotatorio/hidrólisis/extracción seca de lípidos/Transesterificación homogénea de aceites.*
- Teniendo en cuenta la síntesis del proceso, se puede afirmar que el precio en el mercado influye en la selección de la ruta porque si es una sustancia valiosa predomina el criterio de la mayor productividad, pero si es un producto con precios de consumo masivo predominan las tecnologías menos costosas.

- Una topología de biorefinería a partir de microalgas para obtener biodiesel, glicerol, pigmentos y AGPIs fue propuesta y analizada por medio de SuperPro Designer v9.0 programa que se ajustó mejor a las necesidades de este desarrollo. A partir de los balances de masa y energía del proceso se identificó el mayor gasto energético (1318.52 kW) en la etapa de lisis celular.
- El diseño de una red de intercambiadores de calor con las corrientes propias del proceso permite reducir un 47% los servicios externos de calentamiento y enfriamiento necesarios, pero se necesitan 2 unidades de intercambiadores de calor más.

LISTA DE PUBLICACIONES

Participación con ponencia en evento académico internacional

- Simulación e integración energética para una biorefinería de sustancias valiosas y biodiesel a partir de biomasa de microalgas. Autores: Andrea Pinzón, Ángel González, Viatcheslav Kafarov. Presentación oral en "**VI Simposio Internacional de biofábricas, biorefinerías y productos sostenibles**" Medellín, Colombia, 2015.
- Optimization of Microalgae Composition for Development of a Topology of Biorefinery based on Profitability Analysis. Autores: Andrea Pinzón, Ángel González, Viatcheslav Kafarov. Presentación oral en "**International conference on biomass IconBM**" Florencia, Italia, 2014.
- Superestructura para sintetizar una ruta de extracción de pigmentos y ácidos grasos poli-insaturados a partir de biomasa microalgal. Autores: Andrea Pinzón, Ángel González, Viatcheslav Kafarov. Presentación oral en "IV Congreso internacional de ciencia y tecnología de los biocombustibles" Cartagena, Colombia, 2014.

Publicación artículos en revistas indexadas por COLCIENCIAS

- Optimization of Microalgae Composition for Development of a Topology of Biorefinery based on Profitability Analysis. Autores: Andrea Pinzón, Ángel González, Viatcheslav Kafarov. Publicado en "**Chemical engineering transactions CET**" revista homologada y con clasificación **A2**.
- Microalgae Biorefinery Trought Optimization of Strain Composition and Biomass Consumption. Autores: Andrea Pinzón, Ángel González, Viatcheslav Kafarov. Publicado en "**Chemical engineering transactions CET**" revista homologada y con clasificación **A2**.

Participación en proyectos de investigación

- Semillero en prospectiva energética de Colombia para el 2050 www.energia.upbbga.edu.co. Financiado por Ecopetrol, participan UIS, UPB y UNAB. enero 2015 – noviembre 2015.
- Creación y fortalecimiento de una red de transferencia de conocimiento y tecnología entre Estados Unidos y Colombia mediante el desarrollo de Procesos de biorefinería para la obtención de biocombustibles y productos de alto valor agregado a partir de biomasa de microalgas. Financiado por COLCIENCIAS, participaron UIS, Texas A&M, DOW Chemical. mayo 2012 – mayo 2014.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MATA, Teresa M., MARTINS, António A. and CAETANO, Nidia. S. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. January 2010. Vol. 14, no. 1, p. 217–232.
2. RIBEIRO, Lauro André and SILVA, Patrícia Pereira da. Surveying techno-economic indicators of microalgae biofuel technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. September 2013. Vol. 25, p. 89–96.
3. OLTRA, Christian. Stakeholder perceptions of biofuels from microalgae. *Energy Policy* [online]. March 2011. Vol. 39, no. 3, p. 1774–1781.
4. BARAJAS, A. Bioprospección de microalgas colombianas para la producción de biodiesel/. *Ciencia y tecnología para la competitividad del sector agropecuario 2002-2010: Resultado de algunos proyectos cofinanciados por el Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural*. 2010. P. 30–31.
5. GRIERSON, Scott, STREZOV, Vladimir, ELLEM, Gary, MCGREGOR, Ross and HERBERTSON, Joe. Thermal characterisation of microalgae under slow pyrolysis conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [online]. May 2009. Vol. 85, no. 1-2, p. 118–123.
6. MUSSGNUM, J H, KLASSEN, V, SCHLÜTER, A and KRUSE, O. Microalgae as substrates for fermentative biogas production in a combined biorefinery concept. *Journal of biotechnology* [online]. 1 October 2010. Vol. 150, no. 1, p. 51–6.
7. GARCIA ALBA, Laura, TORRI, Cristian, SAMORÌ, Chiara, VAN DER SPEK, Jaapjan, FABBRI, Daniele, KERSTEN, Sascha R A and BRILMAN, Derk W F (Wim). Hydrothermal Treatment (HTT) of Microalgae: Evaluation of the Process As Conversion Method in an Algae Biorefinery Concept. *Energy & Fuels* [online]. January 2012. Vol. 26, no. 1, p. 642–657.
8. HARUN, Razif, DAVIDSON, Michael, DOYLE, Mark, GOPIRAJ, Rajprathab, DANQUAH, Michael and FORDE, Gareth. Technoeconomic analysis of an integrated microalgae photobioreactor, biodiesel and biogas production facility. *Biomass and Bioenergy* [online]. January 2011. Vol. 35, no. 1, p. 741–747.
9. BRANDENBERGER, M., MATZENBERGER, J., VOGEL, F. and LUDWIG, Ch. Producing synthetic natural gas from microalgae via supercritical water gasification: A techno-economic sensitivity analysis. *Biomass and Bioenergy* [online]. April 2013. Vol. 51, p. 26–34.
10. KUMAR, Savindra, GUPTA, Rishi, KUMAR, Gaurav, SAHOO, Dinabandhu and KUHAD, Ramesh Chander. Bioethanol production from *Gracilaria verrucosa*, a red alga, in a biorefinery approach. *Bioresource technology* [online]. May 2013. Vol. 135, p. 150–6.
11. GONG, Jian and YOU, Fengqi. Optimal Design and Synthesis of Algal Biorefinery Processes for Biological Carbon Sequestration and Utilization with Zero Direct Greenhouse Gas Emissions: MINLP Model and Global Optimization Algorithm. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. January 2014. Vol. 53, no. 4, p. 1563–1579.
12. GONG, Jian and YOU, Fengqi. Global optimization for sustainable design and synthesis of algae processing network for CO₂ mitigation and biofuel production using life cycle optimization. *AIChE Journal* [online]. September 2014. Vol. 60, no. 9, p. 3195–3210.

13. RIZWAN, Muhammad, LEE, Jay H and GANI, Rafiqul. Superstructure optimization of biodiesel production from microalgal biomass. In : *10th IFAC International Symposium on Dynamics and Control of Process Systems (DYCOPS 2013)*. 2013. p. 111–116. ISBN 1629937266.
14. EL-HALWAGI, Mahmoud M. *Sustainable Design Through Process Integration* [online]. Elsevier, 2012. [Accessed 31 July 2015]. ISBN 9781856177443.
15. EUROPEA, Commissione. *Biofuels in the European Union-A vision for 2030 and beyond*. 2006.
16. WWF. *The energy report 100% Renewable Energy by 2050* [online]. Gland, 2013. ISBN 9782940443260.
17. TURNER, Guy. *Global Renewable Energy Market Outlook 2013 Fact Pack Head of Economics and Commodities* [online]. 2013. Available from: <http://about.bnef.com/presentations/global-renewable-energy-market-outlook-2013-fact-pack/>
18. EXXONMOBIL CORPORATION. *The Outlook for Energy: A View to 2040 2014* [online]. Irving, Texas, Texas : ExxonMobil, 2014. ISBN 2149064162.
19. BP. *BP Energy Outlook 2035* [online]. London : British petroleum, 2014. Available from: http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/Energy-economics/energy-outlook-2015/Energy_Outlook_2035_booklet.pdf
20. Organisation for Economic Co-operation, AGRICULTURE, Development OCDE & Food and and FAO., Organization of the United Nations. *OECD-FAO Agricultural Outlook 2015-2024* [online]. Paris : OECD Publishing., 2015. ISBN 9789264231900.
21. (IEA), International Energy Agency. *World Energy Outlook 2014*. Paris : International Energy Agency, 2014. ISBN 9789264208056.
22. GREENPEACE. *Energy [R]Evolution - a Sustainable World Energy Outlook* [online]. Amsterdam : Energy Resolution Greenpeace, 2012. ISBN 9789073361928.
23. NAGARAJAN, Sanjay, CHOU, Siaw Kiang, CAO, Shenyan, WU, Chen and ZHOU, Zhi. An updated comprehensive techno-economic analysis of algae biodiesel. *Bioresource technology* [online]. October 2013. Vol. 145, p. 150–6.
24. ONCEL, Suphi S. Microalgae for a macroenergy world. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. October 2013. Vol. 26, p. 241–264.
25. MOLINA GRIMA, E, BELARBI, E.-H, ACIÉN FERNÁNDEZ, F.G, ROBLES MEDINA, A and CHISTI, Yusuf. Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics. *Biotechnology Advances* [online]. January 2003. Vol. 20, no. 7-8, p. 491–515.
26. MOHEIMANI, Navid Reza and BOROWITZKA, Prof Michael. *The culture of Coccolithophorid algae for carbon dioxide bioremediation* [online]. Murdoch University, 2005. Available from: <http://www.lib.murdoch.edu.au/adt/browse/view/adt-MU20050901.140745>
27. GLADUE, RaymondM. and MAXEY, JohnE. Microalgal feeds for aquaculture. *Journal of Applied Phycology* [online]. 1994. Vol. 6, no. 2, p. 131–141. DOI 10.1007/BF02186067. Available from: <http://dx.doi.org/10.1007/BF02186067>

28. LEE, Yuan-Kun. Microalgal mass culture systems and methods: Their limitation and potential. *Journal of Applied Phycology* [online]. 2001. Vol. 13, no. 4, p. 307–315.
29. ALABI, Ao, TAMPIER, M and BIBEAU, E. *Microalgae technologies & processes for biofuels-bioenergy production in british columbia: current technology, suitability & barriers to implementation* [online]. 2009.
30. SLADE, Raphael and BAUEN, Ausilio. Micro-algae cultivation for biofuels: Cost, energy balance, environmental impacts and future prospects. *Biomass and Bioenergy* [online]. June 2013. Vol. 53, p. 29–38.
31. ANDERSEN, Robert.A. *Algal Culturing Techniques*. Academic Press, 2005. ISBN 0120884267.
32. RICHARDSON, James W., JOHNSON, Myriah D. and OUTLAW, Joe L. Economic comparison of open pond raceways to photo bio-reactors for profitable production of algae for transportation fuels in the Southwest. *Algal Research* [online]. May 2012. Vol. 1, no. 1, p. 93–100.
33. PIENKOS, Philip T. and DARZINS, AI. The promise and challenges of microalgal-derived biofuels. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* [online]. July 2009. Vol. 3, no. 4, p. 431–440.
34. DAVIS, Ryan, ADEN, Andy and PIENKOS, Philip T. Techno-economic analysis of autotrophic microalgae for fuel production. *Applied Energy* [online]. October 2011. Vol. 88, no. 10, p. 3524–3531.
35. ROGERS, Jonathan N., ROSENBERG, Julian N., GUZMAN, Bernardo J., OH, Victor H., MIMBELA, Luz Elena, GHASSEMI, Abbas, BETENBAUGH, Michael J., OYLER, George A. and DONOHUE, Marc D. A critical analysis of paddlewheel-driven raceway ponds for algal biofuel production at commercial scales. *Algal Research* [online]. April 2014. Vol. 4, no. 1, p. 76–88.
36. AMER, Luke, ADHIKARI, Birendra and PELLEGRINO, John. Technoeconomic analysis of five microalgae-to-biofuels processes of varying complexity. *Bioresource technology* [online]. October 2011. Vol. 102, no. 20, p. 9350–9.
37. DAVIS, Ryan, FISHMAN, Daniel, FRANK, Ed and WIGMOSTA, Ms. Renewable Diesel from Algal Lipids: An Integrated Baseline for Cost, Emissions, and Resource Potential from a Harmonized Model. [online]. June 2012, p. 1–85.
38. SUN, Amy, DAVIS, Ryan, STARBUCK, Meghan, BEN-AMOTZ, Ami, PATE, Ron and PIENKOS, Philip T. Comparative cost analysis of algal oil production for biofuels. *Energy* [online]. August 2011. Vol. 36, no. 8, p. 5169–5179.
39. DAVIS, R, KINCHIN, C, MARKHAM, J, TAN, E C D and LAURENS, L M L. *Process Design and Economics for the Conversion of Algal Biomass to Biofuels : Algal Biomass Fractionation to Lipid- Products Process Design and Economics for the Conversion of Algal Biomass to Biofuels : Algal Biomass Fractionation to Lipid- and Carbohyd* [online]. 2014. Available from: <http://www.nrel.gov/docs/fy14osti/62368.pdf>
40. LUNDQUIST, T J, WOERTZ, I C, QUINN, N W T and BENEMANN, J R. *A Realistic Technology and Engineering Assessment of Algae Biofuel Production* [online]. 2010. Available from: http://digitalcommons.calpoly.edu/cenv_fac/188/

41. BENEMANN, J.R., GOEBEL, R.P., WEISSMAN, J.C. and AUGENSTEIN, D.C. *Microalgae as a source of liquid fuels. Final technical report. [200 references]* [online]. 1982. [Accessed 1 August 2015]. Available from: <http://www.osti.gov/scitech/biblio/6374113>
42. THILAKARATNE, Rajeeva, WRIGHT, Mark M. and BROWN, Robert C. A techno-economic analysis of microalgae remnant catalytic pyrolysis and upgrading to fuels. *Fuel* [online]. July 2014. Vol. 128, p. 104–112.
43. CHISTI, Yusuf. Biodiesel from microalgae. *Biotechnology advances* [online]. January 2007. Vol. 25, no. 3, p. 294–306.
44. WILLIAMS, Peter J. le B. and LAURENS, Lieve M. L. Microalgae as biodiesel & biomass feedstocks: Review & analysis of the biochemistry, energetics & economics. *Energy & Environmental Science* [online]. 2010. Vol. 3, no. 5, p. 554.
45. JONES, Susanne, ZHU, Yunhua, ANDERSON, D, HALLEN, Richard T. and ELLIOTT, Douglas C. *Process Design and Economics for the Conversion of Algal Biomass to Hydrocarbons : Whole Algae Hydrothermal Liquefaction and Upgrading* [online]. 2014.
46. BENEMANN, J.R. and OSWALD, W.J. *Systems and economic analysis of microalgae ponds for conversion of CO₂ to biomass. Final report* [online]. Pittsburgh, PA, and Morgantown, WV, PA, and Morgantown, WV, 1996.
47. RIZWAN, Muhammad, LEE, Jay H. and GANI, Rafiqul. Optimal processing pathway for the production of biodiesel from microalgal biomass: A superstructure based approach. *Computers and Chemical Engineering* [online]. 2013. Vol. 58, p. 305–314.
48. GONZÁLEZ-DELGADO, Ángel-Darío, KAFAROV, Viatcheslav and EL-HALWAGI, Mahmoud. Development of a topology of microalgae-based biorefinery: process synthesis and optimization using a combined forward–backward screening and superstructure approach. *Clean Technologies and Environmental Policy* [online]. 2015. P. 1–16.
49. BAQUERISSE, Daniel, NOUALS, Stéphanie, ISAMBERT, Arsène, DOS SANTOS, Patrick Ferreira and DURAND, Gérard. *Marine Bioprocess Engineering, Proceedings of an International Symposium organized under auspices of The Working Party on Applied Biocatalysis of the Eurpean Federation of Biotechnology and The European Society for Marine Biotechnology* [online]. Elsevier, 1999.
50. CACIA FERREIRA, Lucy Mara. *Optimization of microalgae systems for CO₂ mitigation and biodiesel production* [online]. Biblioteca Digital da Unicamp, 2013.
51. IANCU, Petrica, PLEȘU, Valentin and VELEA, Sanda. Flue gas CO₂ capture by microalgae in photobioreactor: a sustainable technology. *Chemical Engineering Transactions*. 2012. Vol. 29, p. 799–804.
52. BRUNET SOLÉ, Robert. *Optimal design of sustainable chemical processes via a combined simulation-optimization approach* [online]. Universitat Rovira i Virgili, 2012. Available from: <http://tdx.cbuc.es/handle/10803/108997Resum>
53. LÓPEZ, Elvira Navarro, GABRIEL, Francisco, FERNÁNDEZ, Ación and NAVARRO LÓPEZ, Elvira. *Bioteconología de microalgas. Producción de biodiésel* [online]. Almeria, 2011. Available from: <http://repositorio.ual.es/jspui/handle/10835/391>

54. SANDER, Kyle B. *Downstream processing of microalgal biomass for biofuels* [online]. Oregon State University, 2010. Available from: <http://ir.library.oregonstate.edu/xmlui/handle/1957/18841> Graduation date: 2011
55. OLIVIERI, G., GUIDA, T., SALATINO, P. and MARZOCHELLA, A. A techno-economic analysis of biodiesel production from microalgae. In : *Progress in environmental engineering, biotechnology, and management in the frame of knowledge-based sustainable economy exploratory workshop, Romania, 19-21 September 2012*. [online]. Department of Environmental Engineering and Management, Gh. Asachi Technical University, 2013. p. 1563–1573.
56. OFARI–BOATENG, Cynthia, KEAT, Teong Lee and JITKANG, Lim. Sustainability assessment of microalgal biodiesel production processes: an exergetic analysis approach with Aspen Plus. *International Journal of Exergy* [online]. June 2012. Available from: <http://www.inderscienceonline.com/doi/abs/10.1504/IJEX.2012.047510>
57. PERALTA-RUIZ, Y., GONZÁLEZ-DELGADO, A.-D. and KAFAROV, V. Evaluation of alternatives for microalgae oil extraction based on exergy analysis. *Applied Energy* [online]. January 2013. Vol. 101, p. 226–236.
58. WANG, Hui-Yuan, BLUCK, David and VAN WIE, Bernard J. Conversion of microalgae to jet fuel: process design and simulation. *Bioresource technology* [online]. October 2014. Vol. 167, p. 349–57.
59. DE LA CRUZ, Verónica, HERNÁNDEZ, Sara, MARTÍN, Mariano and GROSSMANN, Ignacio E. Integrated Synthesis of Biodiesel, Bioethanol, Isobutene, and Glycerol Ethers from Algae. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. September 2014. Vol. 53, no. 37, p. 14397–14407.
60. PIEMONTE, Vincenzo, DI, Luisa, GENTILE, Alessio, MASCIOCCHI, Barbara, RUSSO, Valentina and IAQUANIELLO, Gaetano. Biodiesel Production from Microalgae : Ionic Liquid Process Simulation. *Chemical Engineering Transactions* [online]. 2014. Vol. 39, p. 379–384.
61. HWANG, H-S, HONG, S-W, SEO, I-H, BITOG, J P, KWON, K-S, KIM, Y-H, LEE, I-B and YOO, J-I. Modeling and Simulation of the Growth of Microalgae in Photobioreactors. In : *International Symposium on High Technology for Greenhouse Systems: GreenSys2009* 893. 2009. p. 637–643. ISBN 9066050470.
62. SINGH, Anoop, NIGAM, Poonam Singh and MURPHY, Jerry D. Renewable fuels from algae: an answer to debatable land based fuels. *Bioresource technology* [online]. January 2011. Vol. 102, no. 1, p. 10–6.
63. GARCÍA-CUADRA, F, JAWIARCZYK, N, GONZÁLEZ-LÓPEZ, C V, FERNÁNDEZ-SEVILLA, J M and ACIÉN, F G. Valorización de biomasa de microalgas: Aprovechamiento de proteínas, carbohidratos y lípidos. *Revista Latinoamericana de Biotecnología Ambiental y Algal*. 2012. Vol. 3, no. 2, p. 147.
64. KIM, Se-Kwon and PANGESTUTI, Ratih. 9 Biological Activities and Potential Health Benefits of Fucoxanthin Derived from Marine Brown Algae. *Advances in food and nutrition research*. 2011. Vol. 64, p. 111.
65. GARCÍA-GONZÁLEZ, M., MORENO, J., CAÑAVATE, J.P., ANGUIS, V., PRIETO, A., MANZANO, C., FLORENCIO, F.J. and GUERRERO, M.G. Conditions for open-air outdoor

- culture of *Dunaliella salina* in southern Spain. *Journal of Applied Phycology* [online]. March 2003. Vol. 15, no. 2/3, p. 177–184.
66. BERMEJO ROMÁN, R., ALVÁREZ-PEZ, J.M., ACIÉN FERNÁNDEZ, F.G. and MOLINA GRIMA, E. Recovery of pure B-phycoerythrin from the microalga *Porphyridium cruentum*. *Journal of Biotechnology* [online]. January 2002. Vol. 93, no. 1, p. 73–85.
 67. HUMPHREYS, Kenneth King. *Jelen's cost and optimization engineering*. McGraw-Hill Science, Engineering & Mathematics, 1991. ISBN 0070536465.
 68. PETERS, Max Stone, TIMMERHAUS, Klaus D, WEST, Ronald Emmett, TIMMERHAUS, Klaus and WEST, Ronald. *Plant design and economics for chemical engineers*. McGraw-Hill New York, 1968.
 69. BEJAN, Adrian, TSATSARONIS, George and MORAN, Michael J. *Thermal design and optimization*. John Wiley & Sons, 1996. ISBN 0471584673.
 70. GASAFI, Edgar, REINECKE, Marion-Yvonne, KRUSE, Andrea and SCHEBEK, Liselotte. Economic analysis of sewage sludge gasification in supercritical water for hydrogen production. *Biomass and Bioenergy* [online]. December 2008. Vol. 32, no. 12, p. 1085–1096.
 71. ADEN, a, RUTH, M, IBSEN, K, JECHURA, J, NEEVES, K, SHEEHAN, J, WALLACE, B, MONTAGUE, L, SLAYTON, A and LUKAS, J. *Lignocellulosic Biomass to Ethanol Process Design and Economics Utilizing Co-Current Dilute Acid Prehydrolysis and Enzymatic Hydrolysis for Corn Stover* [online]. 2002. Available from: <http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/15001119-zb17aV/native/> er handling was also investigated to support DOE's decision to focus on corn stover a...
 72. APOSTOLAKOU, A.A., KOOKOS, I.K., MARAZIOTI, C. and ANGELOPOULOS, K.C. Techno-economic analysis of a biodiesel production process from vegetable oils. *Fuel Processing Technology* [online]. July 2009. Vol. 90, no. 7-8, p. 1023–1031.
 73. ROSA, Paulo T.V. and MEIRELES, M. Angela A. Rapid estimation of the manufacturing cost of extracts obtained by supercritical fluid extraction. *Journal of Food Engineering* [online]. March 2005. Vol. 67, no. 1-2, p. 235–240. [Accessed 6 October 2015]. DOI 10.1016/j.jfoodeng.2004.05.064.
 74. PINZÓN, Andrea Y, GONZÁLEZ-DELGADO, Ángel D and KAFAROV, Viatcheslav. Optimization of Microalgae Composition for Development of a Topology of Biorefinery based on Profitability Analysis. *Chemical Engineering Transactions*. 2014. Vol. 37, p. 457–462.
 75. PINZÓN, Andrea, GONZÁLEZ-DELGADO, Ángel D and KAFAROV, Viatcheslav. Microalgae Biorefinery Trought Optimization of Strain Composition and Biomass Consumption. [online]. 2015. Vol. 43, p. 589–594.
 76. BECKER, E Wolfgang. *Microalgae: biotechnology and microbiology*. Cambridge University Press, 1994. ISBN 0521350204.
 77. SPOLAORE, Pauline, JOANNIS-CASSAN, Claire, DURAN, Elie and ISAMBERT, Arsène. Commercial applications of microalgae. *Journal of bioscience and bioengineering* [online]. February 2006. Vol. 101, no. 2, p. 87–96.

78. SHOFINITA, Dian and LANGRISH, T.A.G. Spray drying of orange peel extracts: Yield, total phenolic content, and economic evaluation. *Journal of Food Engineering* [online]. October 2014. Vol. 139, p. 31–42.
79. YIN, Xu Wang, MIN, Wen Wu, LIN, Hua Jian and CHEN, Wei. Population dynamics, protein content, and lipid composition of *Brachionus plicatilis* fed artificial macroalgal detritus and *Nannochloropsis* sp. diets. *Aquaculture* [online]. March 2013. Vol. 380-383, p. 62–69.
80. XIAO, Yan, ZHANG, Jingtao, CUI, Jiatao, FENG, Yingang and CUI, Qiu. Metabolic profiles of *Nannochloropsis oceanica* IMET1 under nitrogen-deficiency stress. *Bioresource technology* [online]. February 2013. Vol. 130, p. 731–8.
81. NOBRE, B P, VILLALOBOS, F, BARRAGÁN, B E, OLIVEIRA, A C, BATISTA, A P, MARQUES, P A S S, MENDES, R L, SOVOVÁ, H, PALAVRA, A F and GOUVEIA, L. A biorefinery from *Nannochloropsis* sp. microalga--extraction of oils and pigments. Production of biohydrogen from the leftover biomass. *Bioresource technology* [online]. May 2013. Vol. 135, p. 128–36.
82. BROWN, Tylisha M., DUAN, Peigao and SAVAGE, Phillip E. Hydrothermal Liquefaction and Gasification of *Nannochloropsis* sp. *Energy & Fuels* [online]. 17 June 2010. Vol. 24, no. 6, p. 3639–3646.
83. PHAM, Viet and EL-HALWAGI, Mahmoud. Process synthesis and optimization of biorefinery configurations. *AIChE Journal* [online]. April 2012. Vol. 58, no. 4, p. 1212–1221.
84. BAO, Buping, NG, Denny K.S., TAY, Douglas H.S., JIMÉNEZ-GUTIÉRREZ, Arturo and EL-HALWAGI, Mahmoud M. A shortcut method for the preliminary synthesis of process-technology pathways: An optimization approach and application for the conceptual design of integrated biorefineries. *Computers & Chemical Engineering* [online]. August 2011. Vol. 35, no. 8, p. 1374–1383.
85. KELLOWAY, Adam and DAOUTIDIS, Prodromos. Process Synthesis of Biorefineries: Optimization of Biomass Conversion to Fuels and Chemicals. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. April 2014. Vol. 53, no. 13, p. 5261–5273.
86. MURILLO-ALVARADO, Pascual Eduardo, PONCE-ORTEGA, José María, SERNA-GONZÁLEZ, Medardo, CASTRO-MONTOYA, Agustín Jaime and EL-HALWAGI, Mahmoud M. Optimization of Pathways for Biorefineries Involving the Selection of Feedstocks, Products, and Processing Steps. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 10 April 2013. Vol. 52, no. 14, p. 5177–5190.
87. ANDIAPPAN, Viknesh, KO, Andy S. Y., LAU, Veronica W. S., NG, Lik Yin, NG, Rex T. L., CHEMMANGATTUVALAPPIL, Nishanth G. and NG, Denny K. S. Synthesis of sustainable integrated biorefinery via reaction pathway synthesis: Economic, incremental environmental burden and energy assessment with multiobjective optimization. *AIChE Journal* [online]. 26 January 2015. Vol. 61, no. 1, p. 132–146.
88. NG, Rex T. L., HASSIM, Mimi H. and NG, Denny K. S. Process synthesis and optimization of a sustainable integrated biorefinery via fuzzy optimization. *AIChE Journal* [online]. 5 November 2013. Vol. 59, no. 11, p. 4212–4227.
89. EL-HALWAGI, AM and ROSAS, C. Multiobjective optimization of biorefineries with economic and safety objectives. *AIChE* [online]. 2013. Available from: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.14030/full>

90. TAY, Douglas H.S., NG, Denny K.S. and TAN, Raymond R. Robust optimization approach for synthesis of integrated biorefineries with supply and demand uncertainties. *Environmental Progress & Sustainable Energy* [online]. 29 July 2013. Vol. 32, no. 2, p. 384–389.
91. CHEALI, Peam, POSADA, John A., GERNAEY, Krist V. and SIN, Gürkan. Upgrading of lignocellulosic biorefinery to value-added chemicals: Sustainability and economics of bioethanol-derivatives. *Biomass and Bioenergy* [online]. April 2015. Vol. 75, p. 282–300.
92. WRIGHT, S W, JEFFREY, S W and MANTOURA, R F C. *Phytoplankton pigments in oceanography: guidelines to modern methods*. Unesco Pub., 2005.
93. CUBAS, Catalina, GLORIA LOBO, M. and GONZÁLEZ, Mónica. Optimization of the extraction of chlorophylls in green beans (*Phaseolus vulgaris* L.) by N,N-dimethylformamide using response surface methodology. *Journal of Food Composition and Analysis* [online]. March 2008. Vol. 21, no. 2, p. 125–133.
94. YEN, Hong-Wei, YANG, Sheng-Chung, CHEN, Chi-Hui, JESISCA and CHANG, Jo-Shu. Supercritical fluid extraction of valuable compounds from microalgal biomass. *Bioresource technology* [online]. May 2015. Vol. 184, p. 291–6.
95. LEE, James W. *Advanced Biofuels and Bioproducts* [online]. New York, NY : Springer New York, 2013. [Accessed 1 July 2015]. ISBN 978-1-4614-3347-7. Available from: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-1-4614-3348-4>
96. DANQUAH, Michael K., GLADMAN, Brendan, MOHEIMANI, Navid and FORDE, Gareth M. Microalgal growth characteristics and subsequent influence on dewatering efficiency. *Chemical Engineering Journal* [online]. August 2009. Vol. 151, no. 1-3, p. 73–78.
97. GIARDINO, Claudia, PEPE, Monica, BRIVIO, Pietro Alessandro, GHEZZI, Paolo and ZILIOLI, Eugenio. Detecting chlorophyll, Secchi disk depth and surface temperature in a sub-alpine lake using Landsat imagery. *Science of The Total Environment* [online]. March 2001. Vol. 268, no. 1-3, p. 19–29.
98. HENRIQUES, M, SILVA, A and ROCHA, J. Extraction and quantification of pigments from a marine microalga: a simple and reproducible method. *Communicating Current Research and Educational Topics and Trends in Applied Microbiology Formatex* [online]. 2007. P. 586–593.
99. MANTOURA, R.F.C. and LLEWELLYN, C.A. The rapid determination of algal chlorophyll and carotenoid pigments and their breakdown products in natural waters by reverse-phase high-performance liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta* [online]. January 1983. Vol. 151, p. 297–314.
100. MACIASSANCHEZ, M, MANTELL, C, RODRIGUEZ, M, MARTINEZDELAOSSA, E, LUBIAN, L and MONTERO, O. Comparison of supercritical fluid and ultrasound-assisted extraction of carotenoids and chlorophyll a from *Dunaliella salina*. *Talanta* [online]. January 2009. Vol. 77, no. 3, p. 948–952.
101. GOTO, Motonobu, KANDA, Hideki and MACHMUDAH, Siti. Extraction of carotenoids and lipids from algae by supercritical CO₂ and subcritical dimethyl ether. *The Journal of Supercritical Fluids* [online]. October 2014. Vol. 96, p. 245–251.

102. REYES, Fabián A., MENDIOLA, José A., IBAÑEZ, Elena and DEL VALLE, José M. Astaxanthin extraction from *Haematococcus pluvialis* using CO₂-expanded ethanol. *The Journal of Supercritical Fluids* [online]. August 2014. Vol. 92, p. 75–83.
103. FUJII, Katsuhiko. Process integration of supercritical carbon dioxide extraction and acid treatment for astaxanthin extraction from a vegetative microalga. *Food and Bioprocess Technology* [online]. October 2012. Vol. 90, no. 4, p. 762–766.
104. MACHMUDAH, Siti, SHOTIPRUK, Artiwan, GOTO, Motonobu, SASAKI, Mitsuru and HIROSE, Tsutomu. Extraction of Astaxanthin from *Haematococcus pluvialis* Using Supercritical CO₂ and Ethanol as Entrainer. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. May 2006. Vol. 45, no. 10, p. 3652–3657.
105. MENDES, Rui L., REIS, Alberto D. and PALAVRA, António F. Supercritical CO₂ extraction of γ -linolenic acid and other lipids from *Arthrospira (Spirulina) maxima*: Comparison with organic solvent extraction. *Food Chemistry* [online]. January 2006. Vol. 99, no. 1, p. 57–63.
106. MENDES, Rui L., NOBRE, Beatriz P., CARDOSO, Miguel T., PEREIRA, Ana P. and PALAVRA, António F. Supercritical carbon dioxide extraction of compounds with pharmaceutical importance from microalgae. *Inorganica Chimica Acta* [online]. December 2003. Vol. 356, p. 328–334.
107. MILLEDGE, John J. and HEAVEN, Sonia. A review of the harvesting of micro-algae for biofuel production. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* [online]. 31 October 2012. Vol. 12, no. 2, p. 165–178.
108. BRENNAN, Liam and OWENDE, Philip. Biofuels from microalgae—A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. February 2010. Vol. 14, no. 2, p. 557–577.
109. BENAMOTZ, A and AVRON, M. The biotechnology of cultivating the halotolerant alga *Dunaliella*. *Trends in Biotechnology* [online]. 1990. Vol. 8, p. 121–126.
110. LEE, Jae-Yon, YOO, Chan, JUN, So-Young, AHN, Chi-Yong and OH, Hee-Mock. Comparison of several methods for effective lipid extraction from microalgae. *Bioresource technology* [online]. January 2010. Vol. 101 no. 1, p. S75–7.
111. GERKEN, Henri G, DONOHOE, Bryon and KNOSHAUG, Eric P. Enzymatic cell wall degradation of *Chlorella vulgaris* and other microalgae for biofuels production. *Planta* [online]. 26 January 2013. Vol. 237, no. 1, p. 239–53.
112. GÜNERKEN, E., D'HONDT, E., EPPINK, M.H.M., GARCIA-GONZALEZ, L., ELST, K. and WIJFFELS, R.H. Cell disruption for microalgae biorefineries. *Biotechnology Advances* [online]. February 2015. Vol. 33, no. 2, p. 243–260.
113. HUNTLEY, Mark Edward; Redalje and G, Donald. Continuous-batch hybrid process for production of oil and other useful products from photosynthetic microbes [online]. PCT/US2006/022443. 1 February 2007. WO2007013899 A2. [Accessed 9 October 2015]. Available from: <http://www.google.com/patents/WO2007013899A2?cl=enA>
114. SHOW, Kuan-Yeow, LEE, Duu-Jong, TAY, Joo-Hwa and CHANG, Jo-Shu. Microalgal Drying and Cell Disruption – Recent Advances. *Bioresource Technology* [online]. November 2014. Vol. 184, p. 258–266.

115. MUBARAK, M., SHAIJA, A. and SUCHITHRA, T.V. A review on the extraction of lipid from microalgae for biodiesel production. *Algal Research* [online]. November 2014. Vol. 7, p. 117–123.
116. ARORA, Rajesh. *Microbial biotechnology: energy and environment*. CABI, 2012. ISBN 1845939573.
117. BHARATHIRAJA, B., CHAKRAVARTHY, M., RANJITH KUMAR, R., YOGENDRAN, D., YUVARAJ, D., JAYAMUTHUNAGAI, J., PRAVEEN KUMAR, R. and PALANI, S. Aquatic biomass (algae) as a future feed stock for bio-refineries: A review on cultivation, processing and products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. July 2015. Vol. 47, p. 634–653.
118. MEDIPALLY, Srikanth Reddy, YUSOFF, Fatimah Md, BANERJEE, Sanjoy and SHARIFF, M. Microalgae as Sustainable Renewable Energy Feedstock for Biofuel Production. *BioMed research international*. 2015. Vol. 2015.
119. ROBLES-MEDINA, A, GONZÁLEZ-MORENO, P A, ESTEBAN-CERDÁN, L and MOLINA-GRIMA, E. Biocatalysis: towards ever greener biodiesel production. *Biotechnology advances* [online]. January 2009. Vol. 27, no. 4, p. 398–408.
120. TRIVEDI, Jayati, AILA, Mounika, BANGWAL, D.P., KAUL, Savita and GARG, M.O. Algae based biorefinery—How to make sense? *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. July 2015. Vol. 47, p. 295–307.
121. DELRUE, F, LI-BEISSON, Y, SETIER, P-A, SAHUT, C, ROUBAUD, A, FROMENT, A-K and PELTIER, G. Comparison of various microalgae liquid biofuel production pathways based on energetic, economic and environmental criteria. *Bioresource technology* [online]. May 2013. Vol. 136, p. 205–12.
122. CIUDAD, Gustavo, RUBILAR, Olga, AZÓCAR, Laura, TORO, Claudio, CEA, Mara, TORRES, Álvaro, RIBERA, Alejandra and NAVIA, Rodrigo. Performance of an enzymatic extract in *Botryococcus braunii* cell wall disruption. *Journal of bioscience and bioengineering* [online]. January 2014. Vol. 117, no. 1, p. 75–80.
123. DELRUE, F, SETIER, P-A, SAHUT, C, COURNAC, L, ROUBAUD, A, PELTIER, G and FROMENT, A-K. An economic, sustainability, and energetic model of biodiesel production from microalgae. *Bioresource technology* [online]. May 2012. Vol. 111, p. 191–200.
124. RICHARDSON, James W., JOHNSON, Myriah D., ZHANG, Xuezhi, ZEMKE, Peter, CHEN, Wei and HU, Qiang. A financial assessment of two alternative cultivation systems and their contributions to algae biofuel economic viability. *Algal Research* [online]. April 2014. Vol. 4, p. 96–104.
125. LEVI, Jodi, FRANKS, Kevin, SCHULTZ, Stephen and BRADY, Peter. EPA 832-F-00-057: *Biosolids Technology Fact Sheet Belt Filter Press* [online]. Washington, 2000. Available from: http://water.epa.gov/scitech/wastetech/upload/2002_06_28_mtb_belt_filter.pdf
126. FARID, Mohammad Sadegh, SHARIATI, Ahmad, BADAKHSHAN, Amir and ANVARIPOUR, Bagher. Using nano-chitosan for harvesting microalga *Nannochloropsis* sp. *Bioresource Technology* [online]. March 2013. Vol. 131, p. 555–559.

127. VERGILI, Ilda, KAYA, Yasemin, SEN, Unal, GÖNDER, Zeren Beril and AYDINER, Coskun. Techno-economic analysis of textile dye bath wastewater treatment by integrated membrane processes under the zero liquid discharge approach. *Resources, Conservation and Recycling* [online]. January 2012. Vol. 58, p. 25–35.
128. MARCHETTI, J.M. and ERRAZU, A.F. Technoeconomic study of supercritical biodiesel production plant. *Energy Conversion and Management* [online]. August 2008. Vol. 49, no. 8, p. 2160–2164.
129. FIORI, Luca. Supercritical extraction of grape seed oil at industrial-scale: Plant and process design, modeling, economic feasibility. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* [online]. August 2010. Vol. 49, no. 8, p. 866–872.
130. CARDONA PONCE, Jorge. *Chemical and economic analysis of a value-added product from muscadine grape pomace* [online]. 2007. University of Florida. Available from: http://ufdcimages.uflib.ufl.edu/UF/E0/02/14/95/00001/cardonaponce_j.pdf
131. TAHER, Hanifa, AL-ZUHAIR, Sulaiman, AL-MARZOUQI, Ali H., HAIK, Yousef and FARID, Mohammed. Effective extraction of microalgae lipids from wet biomass for biodiesel production. *Biomass and Bioenergy* [online]. July 2014. Vol. 66, p. 159–167.
132. MONTHIEU, Chloé. *Estudio técnico económico de la extracción de los lípidos de las microalgas para la producción de biodiesel* [online]. Proyecto Fin de Carrera, Ingeniería en Organización Industrial, Escuela Técnica Superior de Ingeniería (ICAI), Universidad Pontificia Comillas, Madrid, España, 2011. Available from: [http://cursa.ihmc.us/rid=1JJRWLP4L-1LV4SSL-XHB/extracci%C3%B3n lipidos en microalgas.pdf](http://cursa.ihmc.us/rid=1JJRWLP4L-1LV4SSL-XHB/extracci%C3%B3n%20lipidos%20en%20microalgas.pdf)
133. LEE, Seog June, YOON, Byung-Dae and OH, Hee-Mock. Rapid method for the determination of lipid from the green alga *Botryococcus braunii*. *Biotechnology Techniques* [online]. Vol. 12, no. 7, p. 553–556. DOI 10.1023/A:1008811716448. Available from: <http://link.springer.com/article/10.1023/A%3A1008811716448>
134. VAN WEGEN, R.J., LING, Y. and MIDDELBERG, A.P.J. Industrial Production of Polyhydroxyalkanoates Using *Escherichia Coli*: An Economic Analysis. *Chemical Engineering Research and Design* [online]. March 1998. Vol. 76, no. 3, p. 417–426.
135. KOUTINAS, Apostolis A., CHATZIFRAGKOU, Afroditi, KOPSAHELIS, Nikolaos, PAPANIKOLAOU, Seraphim and KOOKOS, Ioannis K. Design and techno-economic evaluation of microbial oil production as a renewable resource for biodiesel and oleochemical production. *Fuel* [online]. January 2014. Vol. 116, p. 566–577.
136. SATHISH, Ashik and SIMS, Ronald C. Biodiesel from mixed culture algae via a wet lipid extraction procedure. *Bioresource technology* [online]. August 2012. Vol. 118, p. 643–7.
137. KIM, Seonghun and KIM, Chul Ho. Bioethanol production using the sequential acid/alkali-pretreated empty palm fruit bunch fiber. *Renewable Energy* [online]. June 2013. Vol. 54, p. 150–155.
138. RAMIREZ, Edna, JOHNSTON, David, MCALOON, Andrew and SINGH, Vijay. Enzymatic corn wet milling: engineering process and cost model. *Biotechnology for Biofuels* [online]. 2009. Vol. 2, no. 1, p. 2.

139. PERALTA, Yeimmy, SANCHEZ, Eduardo and KAFAROV, Viatcheslav. Exergy analysis for third generation biofuel production from microalgae biomass. In : *Chemical Engineering Transactions* [online]. Italian Association of Chemical Engineering - AIDIC, 2010. p. 1363–1368. ISBN 9788895608051.
140. KIM, Hak-Joo, KANG, Bo-Seung, KIM, Min-Ju, PARK, Young Moo, KIM, Deog-Keun, LEE, Jin-Suk and LEE, Kwan-Young. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. *Catalysis Today* [online]. September 2004. Vol. 93-95, p. 315–320.
141. FURIMSKY, Edward. Hydroprocessing challenges in biofuels production. *Catalysis Today* [online]. November 2013. Vol. 217, p. 13–56.
142. CLASSIFICATION, Feedstock, EXAMPLES, Feedstock, RESTRICTIONS, Feedstock, DESCRIPTION, Process, PRODUCTS, Primary Biobased, BYPRODUCTS, Process, EQUIPMENT, Major, REQUIRED, Energy, COST, Operating, STATUS, Commercialization, SUPPLIERS, Commercial, BIOREFINING, Wisconsin and INITIATIVE, Development. Esterification / Transesterification. [online]. Available from: <http://www.biorefine.org/proc/ester.pdf>
143. LABIB, Tarik M., HAWASH, S.I., EL-KHATIB, K.M., SHARAKY, Abbas M., EL DIWANI, G.I. and ABDEL KADER, E. Kinetic study and techno-economic indicators for base catalyzed transesterification of Jatropha oil. *Egyptian Journal of Petroleum* [online]. June 2013. Vol. 22, no. 1, p. 9–16.
144. YOU, Yii-Der, SHIE, Je-Lueng, CHANG, Ching-Yuan, HUANG, Sheng-Hsuan, PAI, Cheng-Yu, YU, Yue-Hwa and CHANG, Chungfang Ho. Economic Cost Analysis of Biodiesel Production: Case in Soybean Oil †. *Energy & Fuels* [online]. January 2008. Vol. 22, no. 1, p. 182–189.
145. GROSSMANN, Ignacio E., CABALLERO, Jose Antonio and YEOMANS, Hector. Advances in Mathematical Programming for the Synthesis of Process Systems.pdf. *Latin America Applied Research* [online]. 2000. Vol. 30, p. 263–284.
146. EDGAR, Thomas F, HIMMELBLAU, David Mautner and LASDON, Leon. *Optimization of chemical processes*. McGraw-Hill, 1989. ISBN 0070189919.
147. PINEDA PORTILLA, ROBERTO MIGUEL, KAFAROV DIR, Viatcheslav Victorovich and QUINTERO DALLOS DIR, Viviana. *DESARROLLO DE UN MODELO MILP PARA LA SINTESIS DE UNA RUTA DE PROCESAMIENTO DE BIOETANOL A PARTIR DE BAGAZO DE CANA [recurso electronico] / Roberto Miguel Pineda Portilla; directores Viatcheslav Kafarov, Viviana Quintero Dallos*. [online]. Bucaramanga : UIS, 2014, 2014.
148. SHANKLIN, T, ROPER, K, YEGNESWARAN, P K and MARTEN, M R. Selection of bioprocess simulation software for industrial applications. *Biotechnology and bioengineering* [online]. 20 February 2001. Vol. 72, no. 4, p. 483–9.
149. GOSLING, Ian. Process simulation and modeling for industrial bioprocessing: tools and techniques. *Industrial Biotechnology*. 2005. Vol. 1, no. 2, p. 106–109.
150. PERALTA RUIZ, Yeimmy Yolima, PARDO CÁRDENAS, Yeniffer, CANCHILA ROMERO, Hames David and KAFAROV, Viatcheslav. *Implementation of the process synthesis and analysis methodology to microalgae harvesting stage for biodiesel production* [online]. 2012.

Universidad Autónoma del Caribe. Available from:
<http://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=4212504&info=resumen&idioma=ENG>

151. SHEN, Y, CUI, Y and YUAN, W. Flocculation optimization of microalga *Nannochloropsis oculata*. *Applied biochemistry and biotechnology* [online]. 30 April 2013. Vol. 169, no. 7, p. 2049–63.
152. POHL, P and ZURHEIDE, F. Fat production in freshwater and marine algae. *Marine algae in pharmaceutical science*. 1982. Vol. 2, p. 65–80.
153. GUIL-GUERRERO, J. L. and BELARBI, El-Hassan. Purification process for cod liver oil polyunsaturated fatty acids. *Journal of the American Oil Chemists' Society* [online]. May 2001. Vol. 78, no. 5, p. 477–484.
154. IVERSON, JOHN L and WEIK, R W. Correlation of fatty acid structure with preferential order of urea complex formation. *J Assoc Off Anal Chem*. 1967. Vol. 50, p. 1111–1118.
155. TRAITLER, Helmut and WILLE, Hans-Juergen. *Complexing with urea; cooling, separation*. 21 April 1992. Google Patents.
156. PLATA, V, KAFAROV, V and MORENO, N. Optimization of Third Generation Biofuels Production: Biodiesel from Microalgae Oil by Homogeneous Transesterification. *Chemical Engineering Transactions*. 2010. Vol. 21, p. 1201–1206.
157. SENANAYAKE, S.P.J. NAMAL and SHAHIDI, FERIDOON. CONCENTRATION OF DOCOSAHEXAENOIC ACID (DHA) FROM ALGAL OIL VIA UREA COMPLEXATION. *Journal of Food Lipids* [online]. March 2000. Vol. 7, no. 1, p. 51–61.
158. Process for the continuous fractionation of a mixture of fatty acids [online]. US 07/127,781. 21 April 1992. USA. Available from: <http://www.google.com/patents/US5106542>

ANEXO A.

MODELO EN GAMS

Tabla 13. Glosario de términos para el código

SET	
J	(Set) tecnologías por etapa
J1	(Sub-set) tecnologías de la etapa 1
J2	(Sub-set) tecnologías de la etapa 2
J3	(Sub-set) tecnologías de la etapa 3
J4	(Sub-set) tecnologías de la etapa 4+5
J5	(Sub-set) tecnologías de la etapa 6
C	(Set) compuestos
PARÁMETROS	
DispMP	Disponibilidad de materia prima
FMAX(J)	(Vectorial list) Flujos máximos por etapa en ton sln /año

DMAX(C)	(Vectorial list) Demandas máximas en ton/año
V(C)	(Vectorial list) Precio Compuestos en USD/año
Xst (J, C)	(Vectorial table) Factor conversión por Compuesto y por Tecnología
VARIABLES	
Fin(J)	Flujo de entrada en las tecnologías
FCtot(C)	Flujo de compuesto total
FC(C,J)	Flujo de compuesto por tecnología

Cabe anotar que las etapas 4 y 5 se tomaron como una sola porque sus términos en %EF son aditivos, así que para simplificar los cálculos se tomaron las combinaciones posibles entre las tecnologías y se evaluaron.

Ecuaciones etapa por etapa y código

Se proponen balances de masa teniendo en cuenta solo un componente principal un flujo de masa por componente donde se tiene 3 tipos de relaciones la tecnología de cada etapa por eso el rendimiento, la otra es para relacionar los flujos totales de salida , y la relación bloque-bloque.

$$F^{biomass} = \sum_{j1} F_{j1}^{st1_in}$$

$$E1. \quad Fctot(BIO) \quad =e= \quad \text{sum}(J1, Fin(j1));$$

$$f_{c,j1} = \delta_{c,j1} * F_{j1}^{In} \quad \forall j1, \forall c$$

$$E2(c,j1). \quad FC(c,j1) \quad =e= \quad xst(c,j1)*Fin(j1);$$

$$F^{MH} = \sum_{j1 \neq \text{Secrecion-de-Lipidos}} f_{MH,j1}$$

$$E3. \quad FCtot(MH) \quad =e= \quad \text{sum}(J1 \text{ USD ord}(J1) \text{ It } 9, FC(MH,j1));$$

$$F^{MH} = \sum_{j2} F_{j2}^{st2_in}$$

$$E4. \quad FCtot(MH) \quad =e= \quad \text{sum}(J2, Fin(J2));$$

$$f_{c,j2} = \delta_{c,j2} * F_{j2}^{In} \quad \forall j2 \neq \text{Blanco1}, \forall c$$

$$E5 (c,J2 \text{ USD ord}(j2) \text{ It } 3). \quad FC(c,j2) \quad =e= \quad Xst(c,j2)*Fin(j2);$$

$$F^{BD} = \sum_{j2 \neq \text{Blanco1}} f_{BD,j2}$$

$$E6. \quad FCtot(BD) \quad =e= \quad \text{sum}(j2 \text{ USD ord}(J2) \text{ It } 3, FC(BD, j2));$$

$$F^{PIG} = \sum_{j2 \neq \text{Blanco1}} f_{PIG,j2}$$

$$E6. \quad FCtot(PIG) \quad =e= \quad \text{sum}(j2 \text{ USD ord}(J2) \text{ It } 3, FC(PIG, j2));$$

$$\sum_{j3} F_{j3}^{in} = F^{BD} + F_{\text{Blanco1}}^{in}$$

$$E11. \quad \text{sum}(j3, Fin(j3)) \quad =e= \quad FCtot(BD) + Fin(\text{Blanco1});$$

$$f_{c,j3} = \delta_{c,j3} * F_{j3}^{In} \quad \forall j3 \neq \text{Blanco2}, \forall c$$

E12(c, j3 USDord(j3) Lt 7). $FC(c,j3) = xst(c,j3) \cdot fin(j3)$;

$$F^{BS} = \sum_{j3 \neq Blanco2} f_{BS,j3}$$

E13. $FCtot(BS) = \text{sum}(j3 \text{ USD ord}(J3) \text{ lt } 7, FC(BS, j3))$;

$$\sum_{j4} F_{j4}^{in} = F_{Blanco2}^{in} \quad \forall j4 < "S + es"$$

E14. $\text{sum}(j4 \text{ USD ord}(j4) \text{ lt } 9, Fin(j4)) = Fin(Blanco2)$;

$$F^{BS} = \sum_{j4} F_{j4}^{in} \quad \forall j4, 9 \leq j4 < 15$$

E15. $FCtot(BD) = \text{sum}(j4 \text{ USD ord}(j4) \text{ gt } 8 \ \& \ \text{ord}(j4) \text{ lt } 15, Fin(j4))$;

$$F_{BLANCO3}^{in} = (F^{BS} + F_{Secreci3n \ de \ Lipidos}^{in}) * Y_{Blanco3}$$

E16. $Fin(Blanco3) = (FCtot(BD) + Fin(Blanco1)) \cdot y(Blanco3)$;

$$f_{c,j4} = \delta_{c,j4} * F_{j4}^{in} \quad \forall j4, \forall c$$

E17(c, j4). $FC(c,j4) = xst(c,j4) \cdot fin(j4)$;

$$F^{AG} = \sum_{j4} f_{AG,j4}$$

E18. $FCtot(AG) = \text{sum}(j4, FC(AG, j4))$;

$$F^{AM} = \sum_{j4} f_{AM,j4}$$

E19. $FCtot(AM) = \text{sum}(j4, FC(AM, j4))$;

$$F^{AM} = \sum_{j5} F_{j5}^{in} \quad \forall j5$$

E20. $\text{sum}(j5, Fin(j5)) = FCtot(AM)$;

$$f_{c,j5} = \delta_{c,j5} * F_{j5}^{in} \quad \forall j3$$

E21(c, j5). $FC(c,j5) = xst(c,j5) \cdot fin(j5)$;

$$F^{BIO} = \sum_{j5} f_{BIO,j5}$$

E22. $FCtot(BIO) = \text{sum}(j5, FC(BIO, j5))$;

$$F^{GLI} = \sum_{j5} f_{GLI,j5}$$

E23. $FCtot(GLI) = \text{sum}(j5, FC(GLI, j5))$;

Existencia de los Equipos en cada Etapa y de los Flujos de Alimentaci3n

$$\sum_{j1} y_{j1}^{st1} = 1$$

$$\text{sum}(J1, y(j1)) = e=1;$$

$$F_{j1}^{st1_in} \leq F_{j1}^{st1_Max} y_{j1}^{st1}$$

$$\text{Fin}(j1) = L = \text{FMAX}(j1) * y(j1)$$

$$\sum_{j2} y_{j2}^{st2} \leq 1$$

$$\text{sum}(J2, y(j2)) = L=1;$$

$$F_{j2}^{st2_in} \leq F_{j2}^{st2_Max} y_{j2}^{st2}$$

$$\text{Fin}(J2)=L= \text{FMAX}(j2)* y(j2)$$

$$\sum_{j3} y_{j3}^{st3} \leq 1$$

$$\text{sum}(J3, y(j3)) = L=1$$

$$F_{j3}^{st3_in} \leq F_{j3}^{st3_Max} y_{j3}^{st3}$$

$$\text{Fin}(j3)=L=\text{FMAX}(j3)* y(j3)$$

$$\sum_{j4} y_{j4}^{st4} = 1$$

$$\text{sum}(J4, y(j4)) = L=1$$

$$F_{j4}^{st4_in} \leq F_{j4}^{st4_Max} y_{j4}^{st4}$$

$$\text{Fin}(j4)=L=\text{FMAX}(4)* y(j4)$$

$$\sum_{j5} y_{j5}^{st5} = 1$$

$$\text{sum}(J5, y(j5)) = L=1$$

$$F_{j5}^{st5_in} \leq F_{j5}^{st5_Max} y_{j5}^{st5}$$

$$\text{Fin}(j5)=L=\text{FMAX}(j5)* y(j5)$$

Disponibilidad de Materia Prima

$$F^{biomass} \leq F^{biomass_Max}$$

$$\text{FCtot}(\text{Bm}) = L = \text{DispMP}$$

Demanda de los Productos

$$P^{pig} \leq P^{pig_Max}$$

$$FCtot(PIG) = L = Dmax(PIG)$$

$$P^{AG} \leq P^{AG_Max}$$

$$FCtot(AG) = L = Dmax(AG)$$

$$P^{Biodiesel} \leq P^{Biodiesel_Max}$$

$$FCtot(BIO) = L = Dmax(BIO)$$

$$P^{Glycerol} \leq P^{Glycerol_Max}$$

$$FCtot(GLI) = L = Dmax(GLI)$$

ANEXO B.

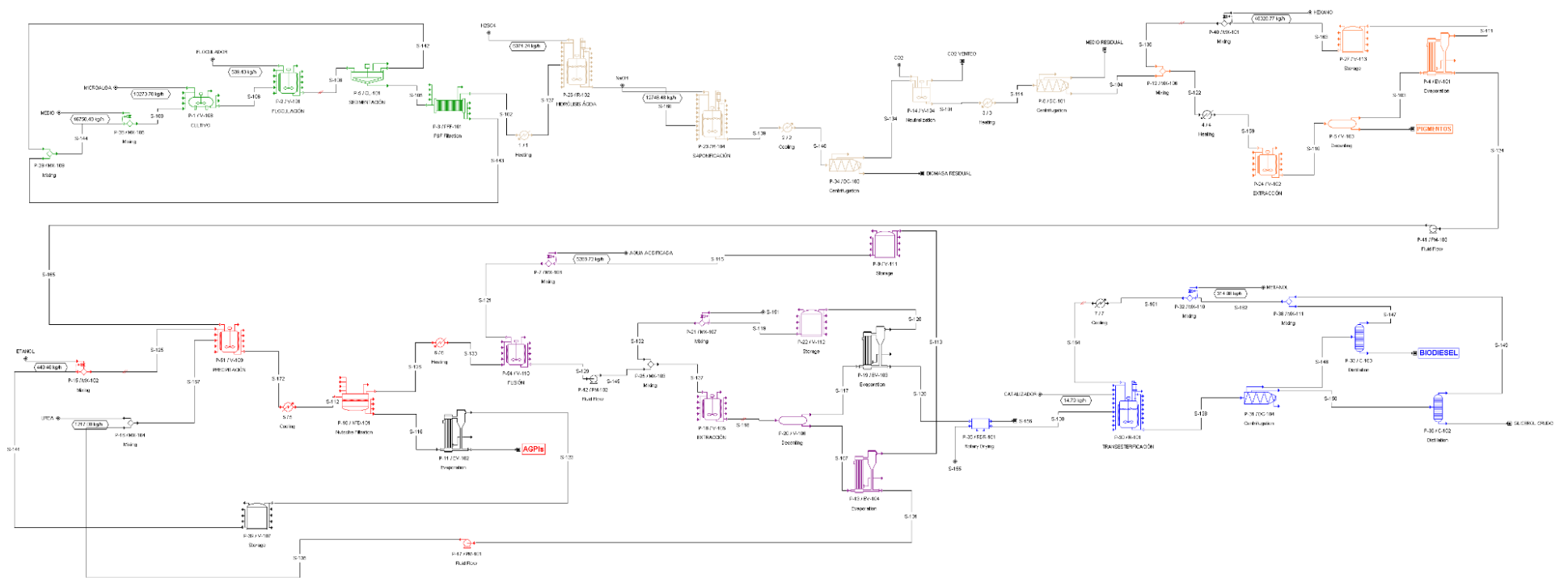
Tabla 14. Comparación de características de los simuladores de procesos

CARACTERÍSTICAS DEL PROGRAMA	SUPERPRO	ASPEN
Relevancia para la biorefinería [0-1]		
<i>BALANCES DE MASA</i>	1	
Hace seguimiento de la materia a través de todo el proceso	4	5
Realiza cálculos de carga	1	2
Almacena soluciones comúnmente utilizadas	4	5
Calcula las propiedades físicas del flujo de interés	2	2
El usuario puede introducir propiedades físicas a las corrientes	3	2
Calcula los caudales de flujo	1	4
Hace seguimiento por pérdidas de vaporización en purgas, calefacción etc.	1	3
Hace seguimiento a la posible desnaturalización del producto	3	1
Ausencia de errores del software	4	2
<i>OPERACIONES UNITARIAS DE INTERÉS</i>	1	
Fermentador	3	1
Centrifuga	3	1
Filtración	2	1
Precipitación	1	1
Reactores	3	2
Secadores	1	2
Ausencia de errores en el software	4	2
Algoritmos de escalamiento	1	2
<i>RESULTADOS/ FORMATO Y EXPORTACIÓN DE REPORTES</i>	0,7	
Proporciona nociones generales del proceso operativo	1	4
Diagrama de flujo del proceso	5	3
Reportes de los balances de masa y energía	2	4
Base de datos de componentes	2	3
Base de datos de equipos	1	3
Transferibilidad de archivos	5	2
<i>BALANCES DE ENERGÍA</i>	1	
Servicios de interés en la base de datos del software	3	3
Permite especificar los detalles de los servicios	2	4
Cálculos de los servicios de calor	2	5
Reporte de los requerimientos de los equipos energéticos	3	2
Ausencia de errores del software	4	3
<i>INTERFAZ DEL USUARIO/FACILIDAD DE USO</i>	0,7	
Establece la duración del proceso	5	3
Organización de la información	4	2
Componentes de interés en la base de datos del software	3	3
Propiedades físicas de interés en la base de datos del software	3	4
<i>COSTO DEL SOFTWARE/ REQUERIMIENTOS</i>	0,7	
Precio	5	2
Requerimientos del software	5	3
Tiempo de ejecución	5	3
Robustez general del software	3	2
Mejoras del software periódicas	4	5
Recursos dedicados al desarrollo del software	3	4
Soporte técnico del software	4	2
TOTAL	97	91,4

Fuente: (153).

ANEXO C.

Figura 22. Diagrama de flujo de la biorefinería de biomasa microalgal



ANEXO D.

CORRIENTES DE LA SIMULACIÓN DETALLADAS

3. STREAM DETAILS

Stream Name	S-108	S-142	S-105	S-102
Source	P-2	P-5	P-5	P-3
Destination	P-5	P-29	P-3	1
Stream Properties				
Activity (U/ml)	0.00	0.00	0.00	0.00
Temperature (°C)	25.00	25.00	25.00	25.00
Pressure (bar)	1.01	1.01	1.01	1.01
Density (g/L)	1,008.99	1,010.16	1,006.19	989.48
Total Enthalpy (J)	118,397,279,047.76	88,686,251,876.46	29,753,626,793.67	5,191,710,627.84
Specific Enthalpy (J/kg)	103,677.41	104,410.39	101,695.06	90,190.73
Heat Capacity (J/kg-K)	4,145.54	4,176.42	4,067.80	3,607.63
Component Flowrates (kg/h)				
AGPIs	1,130.116	102.738	924.640	924.640
agua de mar	1,130,137.000	848,373.284	282,791.095	47,777.859
Cellulose	1,576.240	143.295	1,289.651	1,289.651
Floculador	539.425	0.000	539.425	539.425
Hemicelulose	1,475.072	134.097	1,206.877	1,206.877
lipidos	5,424.555	493.141	4,438.273	4,438.273
Pigmentos	565.058	51.369	462.320	462.320
Proteins	1,130.116	102.738	924.640	924.640
TOTAL (kg/h)	1,141,977.582	849,400.661	292,576.921	57,563.686
TOTAL (m3/h)	1,131.804	840.856	290.778	58.176

Stream Name	S-143	S-144	MEDIO	S-109
Source	P-3	P-29	INPUT	P-28
Destination	P-29	P-28	P-28	P-1
Stream Properties				
Activity (U/ml)	0.00	0.00	0.00	0.00
Temperature (°C)	25.00	25.00	25.00	25.00
Pressure (bar)	1.01	1.01	1.01	1.01
Density (g/L)	1,010.37	1,010.21	1,010.37	1,010.21
Total Enthalpy (J)	24,561,916,165.83	113,248,168,042.29	4,886,028,636.53	118,134,196,678.82
Specific Enthalpy (J/kg)	104,512.91	104,432.60	104,512.91	104,435.92
Heat Capacity (J/kg-K)	4,180.52	4,177.30	4,180.52	4,177.44
Component Flowrates (kg/h)				
AGPIs	0.000	102.738	0.000	102.738
agua de mar	235,013.235	1,083,386.519	46,750.481	1,130,137.000
Cellulose	0.000	143.295	0.000	143.295
Hemicelulose	0.000	134.097	0.000	134.097
lipidos	0.000	493.141	0.000	493.141
Pigmentos	0.000	51.369	0.000	51.369
Proteins	0.000	102.738	0.000	102.738
TOTAL (kg/h)	235,013.235	1,084,413.897	46,750.481	1,131,164.378
TOTAL (m3/h)	232.602	1,073.459	46.271	1,119.730

Stream Name	MICROALGA	S-106	FLOCULADOR	S-127
Source	INPUT	P-1	INPUT	1
Destination	P-1	P-2	P-2	P-26
Stream Properties				
Activity (U/ml)	0.00	0.00	0.00	0.00
Temperature (°C)	25.00	25.00	25.00	90.00
Pressure (bar)	1.01	1.01	1.01	1.01
Density (g/L)	865.75	1,008.70	2,596.66	979.11
Total Enthalpy (J)	202,947,199.92	118,337,143,878.74	15,655,261.59	18,690,158,260.23
Specific Enthalpy (J/kg)	19,753.90	103,673.72	29,022.10	324,686.62
Heat Capacity (J/kg-K)	790.16	4,146.95	1,160.88	3,607.63
Component Flowrates (kg/h)				
AGPIs	1,027.378	1,130.116	0.000	924.640
agua de mar	0.000	1,130,137.000	0.000	47,777.859
Cellulose	1,432.946	1,576.240	0.000	1,289.651
Floculador	0.000	0.000	539.425	539.425
Hemicellulose	1,340.975	1,475.072	0.000	1,206.877
lipidos	4,931.414	5,424.555	0.000	4,438.273
Pigmentos	513.689	565.058	0.000	462.320
Proteins	1,027.378	1,130.116	0.000	924.640
TOTAL (kg/h)	10,273.779	1,141,438.157	539.425	57,563.686
TOTAL (m3/h)	11.867	1,131.597	0.208	58.792

Stream Name	H2SO4	S-160	NaOH	S-139
Source	INPUT	P-26	INPUT	P-23
Destination	P-26	P-23	P-23	2
Stream Properties				
Activity (U/ml)	0.00	0.00	0.00	0.00
Temperature (°C)	25.00	87.30	25.00	80.30
Pressure (bar)	1.01	1.01	1.01	1.01
Density (g/L)	1,828.57	1,027.30	1,913.35	1,142.21
Total Enthalpy (J)	225,857,068.17	18,935,723,488.71	694,441,771.12	19,817,843,401.59
Specific Enthalpy (J/kg)	35,432.79	296,157.99	54,472.52	258,431.40
Heat Capacity (J/kg-K)	1,417.31	3,390.79	2,178.90	3,217.84
Component Flowrates (kg/h)				
AGPIs	0.000	924.640	0.000	781.744
agua de mar	0.000	47,648.320	0.000	49,404.643
Cellulose	0.000	1,160.686	0.000	1,160.686
Floculador	0.000	539.425	0.000	539.425
Glucose	0.000	143.295	0.000	143.295
Glycerin	0.000	0.000	0.000	248.844
Hemicellulose	0.000	362.063	0.000	362.063
lipidos	0.000	4,438.273	0.000	2,662.964
Pigmentos	0.000	462.320	0.000	346.259
Proteins	0.000	924.640	0.000	924.640
SAL DE ÁCIDO GR	0.000	0.000	0.000	2,109.765
Sodium Hydroxid	0.000	0.000	12,748.478	8,523.469
Sodium Sulfate	0.000	0.000	0.000	6,923.754
Sulfuric Acid	6,374.239	6,374.239	0.000	1,593.560
Xylose	0.000	960.012	0.000	960.012
TOTAL (kg/h)	6,374.239	63,937.913	12,748.478	76,685.123
TOTAL (m3/h)	3.486	62.239	6.663	67.138

Stream Name	S-140	S-134	BIOMASA RESIDUAL	CO2
Source	2	P-34	P-34	INPUT
Destination	P-34	P-14	OUTPUT	P-14
Stream Properties				
Activity (U/ml)	0.00	0.00	0.00	0.00
Temperature (°C)	10.00	13.42	13.42	40.00
Pressure (bar)	1.01	1.01	1.01	1.01
Density (g/L)	1,152.28	1,153.29	1,143.71	1.71
Total Enthalpy (J)	2,467,603,002.38	2,795,494,294.71	515,363,728.03	7,973,411,477.19
Specific Enthalpy (J/kg)	32,178.38	43,068.00	43,762.86	260,912.93
Heat Capacity (J/kg-K)	3,217.84	3,209.89	3,261.67	859.60
Component Flowrates (kg/h)				
AGPIs	781.744	703.570	78.174	0.000
agua de mar	49,404.643	41,697.519	7,707.124	0.000
Carb. Dioxide	0.000	0.000	0.000	30,559.664
Cellulose	1,160.686	0.000	1,160.686	0.000
Floculador	539.425	0.000	539.425	0.000
Glucose	143.295	140.429	2.866	0.000
Glycerin	248.844	248.820	0.025	0.000
Hemicelulose	362.063	0.000	362.063	0.000
lipidos	2,662.964	2,396.667	266.296	0.000
Pigmentos	346.259	311.633	34.626	0.000
Proteins	924.640	906.147	18.493	0.000
SAL DE ÁCIDO GR	2,109.765	2,109.554	0.211	0.000
Sodium Hydroxid	8,523.469	8,353.000	170.469	0.000
Sodium Sulfate	6,923.754	5,539.003	1,384.751	0.000
Sulfuric Acid	1,593.560	1,561.689	31.871	0.000
Xylose	960.012	940.811	19.200	0.000
TOTAL (kg/h)	76,685.123	64,908.841	11,776.282	30,559.664
TOTAL (m3/h)	66.551	56.281	10.297	17,842.837

Stream Name	S-101	S-114	MEDIO RESIDUAL	S-104
Source	P-14	3	P-8	P-8
Destination	3	P-8	OUTPUT	P-12
Stream Properties				
Activity (U/ml)	0.00	0.00	0.00	0.00
Temperature (°C)	16.60	40.00	40.89	40.89
Pressure (bar)	1.01	1.01	1.01	1.01
Density (g/L)	1,200.49	1,196.47	1,312.15	941.67
Total Enthalpy (J)	3,581,927,625.84	8,631,150,905.65	6,577,280,154.10	2,246,087,138.55
Specific Enthalpy (J/kg)	48,356.02	116,520.53	117,780.39	123,205.01
Heat Capacity (J/kg-K)	2,913.01	2,913.01	2,880.36	3,013.02
Component Flowrates (kg/h)				
AGPIs	846.449	846.449	84.645	761.804
agua de mar	41,583.550	41,583.550	29,108.485	12,475.065
Glucose	140.429	140.429	136.216	4.213
Glycerin	0.004	0.004	0.000	0.004
lipidos	4,171.770	4,171.770	417.177	3,754.593
Na2CO3	8,851.048	8,851.048	8,585.517	265.531
NaHCO3	1,227.686	1,227.686	1,190.856	36.831
Pigmentos	427.681	427.681	0.000	427.681
Proteins	906.147	906.147	878.963	27.184
Sodium Hydroxid	595.778	595.778	577.905	17.873
Sodium Sulfate	6,984.609	6,984.609	6,775.071	209.538
Sulfuric Acid	563.534	563.534	546.628	16.906
Xylose	940.811	940.811	912.587	28.224
ácido carbónico	6,834.583	6,834.583	6,629.546	205.038
TOTAL (kg/h)	74,074.080	74,074.080	55,843.595	18,230.486
TOTAL (m3/h)	61.703	61.911	42.559	19.360

Stream Name	S-136	S-122	S-159	S-110
Source	P-40	P-12	4	P-24
Destination	P-12	4	P-24	P-6
Stream Properties				
Activity (U/ml)	0.00	0.00	0.00	0.00
Temperature (°C)	38.50	38.60	60.00	60.00
Pressure (bar)	1.01	1.01	1.01	1.01
Density (g/L)	643.88	651.29	632.16	632.16
Total Enthalpy (J)	42,102,674,977.82	44,348,762,116.38	68,910,292,857.98	68,928,999,707.86
Specific Enthalpy (J/kg)	87,117.21	88,429.03	137,403.38	137,440.69
Heat Capacity (J/kg-K)	2,262.78	2,290.06	2,290.06	2,290.06
Component Flowrates (kg/h)				
AGPIs	0.000	761.804	761.804	761.804
agua de mar	0.000	12,475.065	12,475.065	12,475.065
Glucose	0.000	4.213	4.213	4.213
Glycerin	0.000	0.004	0.004	0.004
Hexane	483,287.675	483,287.675	483,287.675	483,287.675
lipidos	0.000	3,754.593	3,754.593	3,754.593
Na2CO3	0.000	265.531	265.531	265.531
NaHCO3	0.000	36.831	36.831	36.831
Pigmentos	0.000	427.681	427.681	427.681
Proteins	0.000	27.184	27.184	27.184
Sodium Hydroxid	0.000	17.873	17.873	17.873
Sodium Sulfate	0.000	209.538	209.538	209.538
Sulfuric Acid	0.000	16.906	16.906	16.906
Xylose	0.000	28.224	28.224	28.224
ácido carbónico	0.000	205.038	205.038	205.038
TOTAL (kg/h)	483,287.675	501,518.161	501,518.161	501,518.161
TOTAL (m3/h)	750.591	770.040	793.335	793.335

Stream Name	S-103	PIGMENTOS	S-111	S-124
Source	P-6	P-6	P-4	P-4
Destination	P-4	OUTPUT	P-27	P-41
Stream Properties				
Activity (U/ml)	0.00	0.00	0.00	0.00
Temperature (°C)	60.00	60.00	40.00	40.00
Pressure (bar)	1.01	1.01	0.37	0.37
Density (g/L)	626.93	1,010.89	1.23	663.85
Total Enthalpy (J)	66,624,568,999.40	2,285,723,858.58	193,984,150,589.58	5,047,644,288.74
Specific Enthalpy (J/kg)	135,808.50	208,916.74	445,982.71	90,754.91
Heat Capacity (J/kg-K)	2,263.47	3,481.95	1,731.89	2,268.87
Component Flowrates (kg/h)				
AGPIs	594.207	167.597	0.000	594.207
agua de mar	3,742.520	8,732.546	0.000	3,742.520
Glucose	0.126	4.086	0.000	0.126
Glycerin	0.000	0.004	0.000	0.000
Hexane	483,287.675	0.000	434,958.908	48,328.768
lipidos	2,928.583	826.010	0.000	2,928.583
Na2CO3	7.966	257.565	0.000	7.966
NaHCO3	1.105	35.726	0.000	1.105
Pigmentos	0.000	427.681	0.000	0.000
Proteins	0.816	26.369	0.000	0.816
Sodium Hydroxid	0.536	17.337	0.000	0.536
Sodium Sulfate	6.286	203.252	0.000	6.286
Sulfuric Acid	0.507	16.399	0.000	0.507
Xylose	0.847	27.378	0.000	0.847
ácido carbónico	6.151	198.886	0.000	6.151
TOTAL (kg/h)	490,577.325	10,940.836	434,958.908	55,618.417
TOTAL (m3/h)	782.512	10.823	353,275.535	83.781

Stream Name	S-163	HEXANO	S-165	S-118
Source	P-27	INPUT	P-41	P-18
Destination	P-40	P-40	P-51	P-20
Stream Properties				
Activity (U/ml)	0.00	0.00	0.00	0.00
Temperature (°C)	40.00	25.00	40.09	37.40
Pressure (bar)	1.01	1.01	3.37	1.01
Density (g/L)	642.53	656.02	657.79	767.85
Total Enthalpy (J)	39,368,735,044.20	2,733,939,933.62	5,304,908,051.75	4,098,676,912.68
Specific Enthalpy (J/kg)	90,511.39	56,569.62	95,380.42	102,425.58
Heat Capacity (J/kg-K)	2,262.78	2,262.78	2,268.84	2,740.64
Component Flowrates (kg/h)				
AGPIs	0.000	0.000	594.207	207.973
agua de mar	0.000	0.000	3,742.520	81.862
Ethyl Alcohol	0.000	0.000	0.000	110.936
Glucose	0.000	0.000	0.126	0.002
Hexane	434,958.908	48,328.768	48,328.768	20,723.755
lipidos	0.000	0.000	2,928.583	2,481.414
Na2CO3	0.000	0.000	7.966	0.119
NaHCO3	0.000	0.000	1.105	0.017
Proteins	0.000	0.000	0.816	0.012
Sodium Hydroxid	0.000	0.000	0.536	0.008
Sodium Sulfate	0.000	0.000	6.286	0.094
Sulfuric Acid	0.000	0.000	0.507	0.008
Urea	0.000	0.000	0.000	3,224.222
Water	0.000	0.000	0.000	13,185.620
Xylose	0.000	0.000	0.847	0.013
ácido carbónico	0.000	0.000	6.151	0.092
TOTAL (kg/h)	434,958.908	48,328.768	55,618.417	40,016.146
TOTAL (m3/h)	676.951	73.669	84.553	52.115

Stream Name	S-117	S-107	S-120	S-128
Source	P-20	P-20	P-19	P-19
Destination	P-19	P-13	P-22	P-35
Stream Properties				
Activity (U/ml)	0.00	0.00	0.00	0.00
Temperature (°C)	37.20	37.20	42.00	42.00
Pressure (bar)	1.01	1.01	0.40	0.40
Density (g/L)	672.72	1,011.58	1.32	757.62
Total Enthalpy (J)	2,087,825,799.90	1,909,537,039.92	8,337,475,546.22	594,272,529.18
Specific Enthalpy (J/kg)	82,226.20	140,950.73	449,455.89	86,868.04
Heat Capacity (J/kg-K)	2,210.38	3,789.00	1,741.29	2,068.29
Component Flowrates (kg/h)				
AGPIs	207.973	0.000	0.000	207.973
agua de mar	18.701	43.637	0.000	18.701
Ethyl Alcohol	0.000	109.838	0.000	0.000
Glucose	0.000	0.002	0.000	0.000
Hexane	20,611.281	0.000	18,550.153	2,061.128
lipidos	2,300.882	173.185	0.000	2,300.882
Na2CO3	0.000	0.100	0.000	0.000
NaHCO3	0.000	0.014	0.000	0.000
Proteins	0.000	0.010	0.000	0.000
Sodium Hydroxid	0.000	0.007	0.000	0.000
Sodium Sulfate	0.000	0.079	0.000	0.000
Sulfuric Acid	0.000	0.006	0.000	0.000
Urea	274.152	2,010.450	0.000	274.152
Water	1,978.259	11,210.135	0.000	1,978.259
Xylose	0.000	0.011	0.000	0.000
ácido carbónico	0.000	0.078	0.000	0.000
TOTAL (kg/h)	25,391.249	13,547.550	18,550.153	6,841.095
TOTAL (m3/h)	37.744	13.392	14,044.633	9.030

Stream Name	S-119	S-151	S-132	S-113
Source	P-22	INPUT	P-21	P-13
Destination	P-21	P-21	P-25	P-9
Stream Properties				
Activity (U/ml)	0.00	0.00	0.00	0.00
Temperature (°C)	42.00	25.00	40.80	40.00
Pressure (bar)	1.01	1.01	1.01	0.07
Density (g/L)	640.73	656.02	641.81	0.05
Total Enthalpy (J)	1,762,950,148.13	82,473,965.23	1,845,424,113.36	21,613,489,776.57
Specific Enthalpy (J/kg)	95,036.96	56,569.62	92,233.98	2,745,170.99
Heat Capacity (J/kg-K)	2,262.78	2,262.78	2,262.78	1,884.92
Component Flowrates (kg/h)				
agua de mar	0.000	0.000	0.000	26.182
Hexane	18,550.153	1,457.920	20,008.073	0.000
Water	0.000	0.000	0.000	7,847.094
TOTAL (kg/h)	18,550.153	1,457.920	20,008.073	7,873.276
TOTAL (m3/h)	28.952	2.222	31.175	154,782.963

Stream Name	S-131	S-115	AGUA ACIDIFICADA	S-121
Source	P-13	P-9	INPUT	P-7
Destination	P-17	P-7	P-7	P-54
Stream Properties				
Activity (U/ml)	0.00	0.00	0.00	0.00
Temperature (°C)	40.00	40.00	25.00	34.00
Pressure (bar)	0.07	1.01	1.01	1.01
Density (g/L)	1,041.73	989.31	994.70	991.46
Total Enthalpy (J)	737,945,743.94	1,315,319,890.38	552,211,448.07	1,867,531,338.45
Specific Enthalpy (J/kg)	130,051.13	167,061.31	104,412.99	141,888.11
Heat Capacity (J/kg-K)	3,251.28	4,176.53	4,176.52	4,176.53
Component Flowrates (kg/h)				
agua de mar	17.455	26.182	0.000	26.182
Ethyl Alcohol	109.838	0.000	0.000	0.000
Glucose	0.002	0.000	0.000	0.000
lipidos	173.185	0.000	0.000	0.000
Na2CO3	0.100	0.000	0.000	0.000
NaHCO3	0.014	0.000	0.000	0.000
Proteins	0.010	0.000	0.000	0.000
Sodium Hydroxid	0.007	0.000	0.000	0.000
Sodium Sulfate	0.079	0.000	0.000	0.000
Sulfuric Acid	0.006	0.000	0.000	0.000
Urea	2,010.450	0.000	0.000	0.000
Water	3,363.040	7,847.094	5,288.724	13,135.818
Xylose	0.011	0.000	0.000	0.000
ácido carbónico	0.078	0.000	0.000	0.000
TOTAL (kg/h)	5,674.274	7,873.276	5,288.724	13,162.000
TOTAL (m3/h)	5.447	7.958	5.317	13.275

Stream Name	S-135	UREA	S-157	S-125
Source	P-17	INPUT	P-16	P-15
Destination	P-16	P-16	P-51	P-51
Stream Properties				
Activity (U/ml)	0.00	0.00	0.00	0.00
Temperature (°C)	40.04	25.00	38.40	39.40
Pressure (bar)	3.07	1.01	1.01	1.01
Density (g/L)	1,039.71	1,230.00	1,071.12	773.05
Total Enthalpy (J)	741,752,953.54	61,047,581.38	802,800,534.92	1,061,452,700.82
Specific Enthalpy (J/kg)	130,722.09	50,162.35	116,495.23	96,638.46
Heat Capacity (J/kg-K)	3,251.27	2,006.49	3,031.45	2,452.84
Component Flowrates (kg/h)				
agua de mar	17.455	0.000	17.455	0.000
Ethyl Alcohol	109.838	0.000	109.838	10,983.750
Glucose	0.002	0.000	0.002	0.000
lipidos	173.185	0.000	173.185	0.000
Na2CO3	0.100	0.000	0.100	0.000
NaHCO3	0.014	0.000	0.014	0.000
Proteins	0.010	0.000	0.010	0.000
Sodium Hydroxid	0.007	0.000	0.007	0.000
Sodium Sulfate	0.079	0.000	0.079	0.000
Sulfuric Acid	0.006	0.000	0.006	0.000
Urea	2,010.450	1,217.000	3,227.450	0.000
Water	3,363.040	0.000	3,363.040	0.000
Xylose	0.011	0.000	0.011	0.000
ácido carbónico	0.078	0.000	0.078	0.000
TOTAL (kg/h)	5,674.274	1,217.000	6,891.274	10,983.750
TOTAL (m3/h)	5.458	0.989	6.434	14.208

Stream Name	S-172	S-112	S-126	S-116
Source	P-51	5	P-10	P-10
Destination	5	P-10	6	P-11
Stream Properties				
Activity (U/ml)	0.00	0.00	0.00	0.00
Temperature (°C)	41.20	4.00	4.10	4.10
Pressure (bar)	1.01	1.01	1.01	1.01
Density (g/L)	702.68	734.76	899.49	721.11
Total Enthalpy (J)	7,165,320,520.29	696,092,250.45	38,639,790.59	674,854,766.11
Specific Enthalpy (J/kg)	97,496.05	9,471.49	5,644.08	10,125.75
Heat Capacity (J/kg-K)	2,367.87	2,367.87	1,376.61	2,469.70
Component Flowrates (kg/h)				
AGPIs	594.207	594.207	207.973	386.235
agua de mar	3,759.974	3,759.974	55.680	3,704.294
Ethyl Alcohol	11,093.588	11,093.588	110.936	10,982.652
Glucose	0.128	0.128	0.002	0.126
Hexane	48,328.768	48,328.768	715.682	47,613.086
lipidos	3,101.767	3,101.767	2,481.414	620.353
Na2CO3	8.066	8.066	0.119	7.947
NaHCO3	1.119	1.119	0.017	1.102
Proteins	0.826	0.826	0.012	0.814
Sodium Hydroxid	0.543	0.543	0.008	0.535
Sodium Sulfate	6.365	6.365	0.094	6.271
Sulfuric Acid	0.514	0.514	0.008	0.506
Urea	3,227.450	3,227.450	3,224.222	3.227
Water	3,363.040	3,363.040	49.802	3,313.238
Xylose	0.857	0.857	0.013	0.845
ácido carbónico	6.229	6.229	0.092	6.136
TOTAL (kg/h)	73,493.441	73,493.441	6,846.073	66,647.368
TOTAL (m3/h)	104.591	100.023	7.611	92.424

Stream Name	S-133	S-129	S-145	S-137
Source	6	P-54	P-42	P-25
Destination	P-54	P-42	P-25	P-18
Stream Properties				
Activity (U/ml)	0.00	0.00	0.00	0.00
Temperature (°C)	40.00	34.90	34.91	37.40
Pressure (bar)	1.01	1.01	2.03	1.01
Density (g/L)	876.46	949.99	949.14	767.85
Total Enthalpy (J)	376,973,566.77	2,244,504,905.22	2,252,023,936.14	4,097,448,049.50
Specific Enthalpy (J/kg)	55,064.20	112,179.96	112,555.76	102,394.87
Heat Capacity (J/kg-K)	1,376.61	3,218.49	3,218.49	2,740.64
Component Flowrates (kg/h)				
AGPIs	207.973	207.973	207.973	207.973
agua de mar	55.680	81.862	81.862	81.862
Ethyl Alcohol	110.936	110.936	110.936	110.936
Glucose	0.002	0.002	0.002	0.002
Hexane	715.682	715.682	715.682	20,723.755
lipidos	2,481.414	2,481.414	2,481.414	2,481.414
Na2CO3	0.119	0.119	0.119	0.119
NaHCO3	0.017	0.017	0.017	0.017
Proteins	0.012	0.012	0.012	0.012
Sodium Hydroxid	0.008	0.008	0.008	0.008
Sodium Sulfate	0.094	0.094	0.094	0.094
Sulfuric Acid	0.008	0.008	0.008	0.008
Urea	3,224.222	3,224.222	3,224.222	3,224.222
Water	49.802	13,185.620	13,185.620	13,185.620
Xylose	0.013	0.013	0.013	0.013
ácido carbónico	0.092	0.092	0.092	0.092
TOTAL (kg/h)	6,846.073	20,008.073	20,008.073	40,016.146
TOTAL (m3/h)	7.811	21.061	21.080	52.115

Stream Name	S-123	AGPIs	S-141	ETANOL
Source	P-11	P-11	P-39	INPUT
Destination	P-39	OUTPUT	P-15	P-15
Stream Properties				
Activity (U/ml)	0.00	0.00	0.00	0.00
Temperature (°C)	40.00	40.00	40.00	25.00
Pressure (bar)	0.18	0.18	1.01	1.01
Density (g/L)	0.32	676.14	772.51	785.89
Total Enthalpy (J)	10,665,433,819.34	5,549,502,304.79	1,034,446,632.90	27,006,067.92
Specific Enthalpy (J/kg)	1,011,579.65	98,914.52	98,113.70	61,321.06
Heat Capacity (J/kg-K)	1,473.31	2,472.86	2,452.84	2,452.84
Component Flowrates (kg/h)				
AGPIs	0.000	386.235	0.000	0.000
agua de mar	0.000	3,704.294	0.000	0.000
Ethyl Alcohol	10,543.346	439.306	10,543.346	440.404
Glucose	0.000	0.126	0.000	0.000
Hexane	0.000	47,613.086	0.000	0.000
lipidos	0.000	620.353	0.000	0.000
Na2CO3	0.000	7.947	0.000	0.000
NaHCO3	0.000	1.102	0.000	0.000
Proteins	0.000	0.814	0.000	0.000
Sodium Hydroxid	0.000	0.535	0.000	0.000
Sodium Sulfate	0.000	6.271	0.000	0.000
Sulfuric Acid	0.000	0.506	0.000	0.000
Urea	0.000	3.227	0.000	0.000
Water	0.000	3,313.238	0.000	0.000
Xylose	0.000	0.845	0.000	0.000
ácido carbónico	0.000	6.136	0.000	0.000
TOTAL (kg/h)	10,543.346	56,104.022	10,543.346	440.404
TOTAL (m3/h)	33,184.254	82.977	13.648	0.560

Stream Name	CATALIZADOR	S-138	S-148	S-150
Source	INPUT	P-30	P-31	P-31
Destination	P-30	P-31	P-33	P-36
Stream Properties				
Activity (U/ml)	0.00	0.00	0.00	0.00
Temperature (°C)	25.00	46.40	25.00	25.00
Pressure (bar)	1.01	1.01	1.01	1.01
Density (g/L)	1,913.35	883.09	870.13	917.18
Total Enthalpy (J)	805,452.54	359,585,684.36	91,629,385.12	102,057,256.21
Specific Enthalpy (J/kg)	54,472.52	88,737.28	41,480.99	55,366.55
Heat Capacity (J/kg-K)	2,178.90	1,911.89	1,659.24	2,214.66
Component Flowrates (kg/h)				
AGPIs	0.000	207.973	7.184	200.789
agua de mar	0.000	0.262	0.009	0.253
Diesel	0.000	2,296.426	2,066.783	229.643
Glycerin	0.000	237.757	23.776	213.981
Hexane	0.000	28.847	0.996	27.851
lipidos	0.000	69.026	68.336	0.690
Methanol	0.000	895.334	30.927	864.406
Sodium Hydroxid	14.786	14.786	0.511	14.276
Urea	0.000	274.152	9.470	264.682
Water	0.000	27.687	0.956	26.731
TOTAL (kg/h)	14.786	4,052.251	2,208.949	1,843.302
TOTAL (m3/h)	0.008	4.589	2.539	2.010

Stream Name	S-147	BIODIESEL	S-149	GLICEROL CRUDO
Source	P-33	P-33	P-36	P-36
Destination	P-38	OUTPUT	P-38	OUTPUT
Stream Properties				
Activity (U/ml)	0.00	0.00	0.00	0.00
Temperature (°C)	64.78	126.48	64.76	99.92
Pressure (bar)	1.01	1.01	1.01	1.01
Density (g/L)	751.16	865.71	751.52	1,038.86
Total Enthalpy (J)	3,572,581.13	456,599,022.19	142,605,147.16	187,880,998.83
Specific Enthalpy (J/kg)	164,503.68	208,756.59	164,956.87	191,949.96
Heat Capacity (J/kg-K)	2,539.28	1,650.50	2,547.16	1,921.00
Component Flowrates (kg/h)				
AGPIs	0.000	7.184	0.000	200.789
agua de mar	0.000	0.009	0.177	0.076
Diesel	0.000	2,066.783	0.000	229.643
Glycerin	0.000	23.776	0.000	213.981
Hexane	0.000	0.996	0.000	27.851
lipidos	0.068	68.268	0.000	0.690
Methanol	21.649	9.278	864.320	0.086
Sodium Hydroxid	0.000	0.511	0.000	14.276
Urea	0.000	9.470	0.000	264.682
Water	0.000	0.956	0.003	26.728
TOTAL (kg/h)	21.717	2,187.232	864.500	978.802
TOTAL (m3/h)	0.029	2.527	1.150	0.942

Stream Name	S-162	METANOL	S-161
Source	P-38	INPUT	P-32
Destination	P-32	P-32	7
Stream Properties			
Activity (U/ml)	0.00	0.00	0.00
Temperature (°C)	64.75	25.00	54.40
Pressure (bar)	1.01	1.01	1.01
Density (g/L)	751.53	789.61	761.44
Total Enthalpy (J)	146,177,728.30	19,829,796.99	166,007,525.29
Specific Enthalpy (J/kg)	164,945.76	63,670.41	138,609.73
Heat Capacity (J/kg-K)	2,546.93	2,546.82	2,546.92
Component Flowrates (kg/h)			
agua de mar	0.177	0.000	0.177
lipidos	0.068	0.000	0.068
Methanol	885.969	311.444	1,197.414
Water	0.003	0.000	0.003
TOTAL (kg/h)	886.217	311.444	1,197.661
TOTAL (m3/h)	1.179	0.394	1.573

4. OVERALL COMPONENT BALANCE (kg/yr)

COMPONENT	INITIAL	IN	OUT	FINAL	IN-OUT
AGPIs	0	8,136,833	7,323,018	0	813,815
agua de mar	0	370,263,811	390,226,112	0	- 19,962,302
Carb. Dioxide	0	242,032,536	0	0	242,032,536
Cellulose	0	11,348,929	9,192,632	0	2,156,296
Diesel	0	0	18,187,694	0	- 18,187,694
Ethyl Alcohol	0	3,488,003	3,479,304	0	8,699
Floculador	0	4,272,250	4,272,250	0	0
Glucose	0	0	1,134,890	0	- 1,134,890
Glycerin	0	0	1,883,266	0	- 1,883,266
Hemicellulose	0	10,620,520	2,867,540	0	7,752,980
Hexane	0	394,310,563	393,419,773	0	890,790
lipidos	0	39,056,799	17,414,459	0	21,642,339
Methanol	0	2,466,640	74,167	0	2,392,473
Na2CO3	0	0	70,100,149	0	- 70,100,149
NaHCO3	0	0	9,723,255	0	- 9,723,255
Nitrogen	4,139,928	121,551,609	121,550,738	4,139,928	871
Oxygen	1,256,802	36,900,714	36,900,449	1,256,802	264
Pigmentos	0	4,068,417	3,661,468	0	406,948
Proteins	0	8,136,833	7,323,134	0	813,699
SAL DE ÁCIDO GR	0	0	1,671	0	- 1,671
Sodium Hydroxid	0	101,085,053	6,185,780	0	94,899,272
Sodium Sulfate	0	0	66,285,215	0	- 66,285,215
Sulfuric Acid	0	50,483,972	4,715,596	0	45,768,376
Urea	0	9,638,640	2,196,847	0	7,441,793
Water	0	41,886,692	41,908,639	0	- 21,948
Xylose	0	0	7,603,276	0	- 7,603,276
ácido carbónico	0	0	54,129,784	0	- 54,129,784
TOTAL	5,396,730	1,459,748,812	1,281,761,109	5,396,730	177,987,703
				Overall Error:	12.148%