

**APLICACIÓN DE ANÁLISIS Y SÍNTESIS DE PROCESOS DE LA  
PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE MICROALGAS**

**EDITH XIMENA LEÓN AYALA  
MÓNICA SILVA HERNÁNDEZ**

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

**2010**

**APLICACIÓN DE ANÁLISIS Y SÍNTESIS DE PROCESOS DE LA  
PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE MICROALGAS**

**Trabajo De Investigación Presentado Como Requisito Para Optar El Título  
De Ingeniero Químico:**

**EDITH XIMENA LEÓN AYALA  
MÓNICA SILVA HERNÁNDEZ**

**Director de proyecto**

**VIATCHESLAV VICTOROVICH KAFAROV  
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**Codirector de proyecto**

**ING. ANGEL DARIO GONZALEZ DELGADO  
Estudiante de Doctorado en Ingeniería Química  
Escuela de Ingeniería Química.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2010**

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores expresan sus agradecimientos a:

Ministerio de Agricultura por su apoyo mediante el proyecto 2008D32006-6710 “Bioprospección de microalgas colombianas para la producción de biodiesel”, al Instituto Colombiano del Petróleo ICP-ECOPETROL y a la Universidad Industrial de Santander.

Dr. Sc. Viatcheslav Kafarov por su constante respaldo y ayuda.

Ingeniero Ángel Darío González Delgado por todos sus valiosos aportes e incondicional y constante apoyo.

Y a todas aquellas personas que nos colaboraron en la realización de de este proyecto.

*A Dios por estar siempre conmigo, fortalecer mi corazón e  
iluminar mi mente para poder desarrollar este proyecto.*

*A mi madre Raquel y mis hermanos por el apoyo incondicional  
que me brindaron para seguir adelante.*

*A mi esposo Cristian por estar siempre a mi lado dándome apoyo  
y la fortaleza necesaria para nunca decaer.*

*A mis amigas por su complicidad y voces de aliento en el camino  
que me llevó a la culminación de esta tesis.*

*XIMENA LEÓN AYALA*

*Gracias a Dios por permitirme conocer a personas tan especiales a través de los años de vivencia en la alma mater universidad industrial de Santander, a los profesores, amigos “Laura, Ximena, Alexandra, Laurilla, Ariel, Mónica.... “y con especial cariño, amor y comprensión de mi familia que me dieron la oportunidad de hacerme profesional.*

*Gracias a Juan Carlos por su apoyo, compañía y amor en los momentos compartidos.*

*Ya todas las personas que sin duda creyeron en mis capacidades como ingeniera, definitivamente cada una de las personas que conocí a lo largo de estos años aportaron una semilla en mi corazón para mi crecimiento personal.*

*Mil Gracias A Todos.....*

*Mónica Silva Hernández*

## CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN .....	15
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	17
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
2. MARCO TEÓRICO.....	18
2.1 ANÁLISIS Y SÍNTESIS DE PROCESOS .....	18
2.2 MICROALGAS COMO FUENTES DE COMBUSTIBLES.....	19
2.2.1 Cadena de producción de biodiesel a partir de microalgas .....	21
2.2.1.1 CULTIVO DE MICROALGAS.....	21
2.2.1.2 Factores que afectan el crecimiento de las microalgas.....	21
2.2.1.3 Sistemas de cultivo.....	22
2.2.1.4 Cosecha .....	22
2.2.1.5 Secado .....	23
2.2.1.6 Extracción de aceite de microalgas.....	24
2.2.1.6.1 Métodos de extracción de aceite a partir de microalgas.....	25
2.2.1.7 Transesterificación .....	27
3. ANÁLISIS DE LA MEJOR ALTERNATIVA DE ACUERDO A LA METODOLOGIA DE SINTESIS Y ANALISIS PARA CADA UNA DE LAS ETAPAS .....	28
3.1 METODOLOGÍA PROPUESTA.....	28
3.1.1 DIAGRAMA DE FLUJO DEL ANÁLISIS .....	29
3.2 SELECCIÓN DE LA ESPECIE .....	29
3.3 SELECCIÓN DEL SISTEMA DE CULTIVO .....	30
3.3.1 Balances de masa .....	31
3.4 ETAPA DE COSECHA .....	36
3.4.1 Balances de masa .....	36
3.5 ETAPA DE SECADO .....	39
3.5.1 Balances de Masa .....	40
3.6 ETAPA DE EXTRACCIÓN.....	42
3.6.1 Destrucción de la pared celular.....	43
3.6.2 Balances de masa etapa de extracción .....	46
3.7 ETAPA DE TRANSESTERIFICACIÓN.....	47
3.7.1 Balance de masa .....	49
3.8 DIAGRAMA DEL PROCESO .....	50
CONCLUSIONES.....	51

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Comparación de las microalgas con las materias primas para biodiesel .....	20
<b>Tabla 2.</b> Factores que afectan el crecimiento de las microalgas .....	21
<b>Tabla 3.</b> Sistemas de cultivo. ....	22
<b>Tabla 4.</b> Métodos utilizados para la separación de microalgas.....	23
<b>Tabla 5.</b> Métodos más utilizados para la etapa de secado .....	24
<b>Tabla 6.</b> Métodos de extracción de aceite a partir de microalgas .....	26
<b>Tabla 7.</b> Criterios de selección para la especie.....	30
<b>Tabla 8.</b> Criterios de selección para el sistema de cultivo. ....	30
<b>Tabla 9.</b> Cálculos muestran las moles relativas y totales de carbono, hidrógeno oxígeno y nitrógeno respecto a la biomasa. ....	34
<b>Tabla 10.</b> Criterios de selección del sistema de cosecha. ....	36
<b>Tabla 11.</b> Criterios de selección del sistema de secado .....	40
<b>Tabla 12.</b> Datos de entrada para balance de masa etapa de secado.....	42
<b>Tabla 13.</b> Material contenido en biomasa algal: celulosa, hemicelulosa y lignina .....	43
<b>Tabla 14.</b> Criterios de selección etapa de extracción.....	45
<b>Tabla 15.</b> Criterios de selección en la etapa de transesterificación .....	48
<b>Tabla 16.</b> Contenido de lípidos y productividades de algunas especies de microalgas .....	58
<b>Tabla 17.</b> Tipos de transesterificación. ....	67

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> metodología.....	28
<b>Figura 2.</b> diagrama de flujo del análisis de las etapas .....	29
<b>Figura 3.</b> fracción de biomasa de las microalgas.....	31
<b>Figura 4.</b> composición y parámetros del cultivo de la biomasa.....	32
<b>Figura 5.</b> balance de masa cultivo .....	35
<b>Figura 6.</b> diagrama esquemático de la unidad de floculación electrolítica. ....	37
<b>Figura 7.</b> influencia del tiempo de electrolisis y la densidad de corriente en la eficiencia de la cosecha de microalgas .....	38
<b>Figura 8.</b> consumo de energía eléctrica en función de ph inicial para cosecha de microalgas .....	38
<b>Figura 9.</b> balances de masa etapa de cosecha .....	39
<b>Figura 10.</b> balance de masa etapa de secado.....	41
<b>Figura 11.</b> hidrólisis de la celulosa.....	43
<b>Figura 12.</b> hidrólisis de la hemicelulosa.....	44
<b>Figura 13.</b> diagrama balance masa destrucción pared celular. ....	45
<b>Figura 14.</b> balances de masa etapa extracción .....	47
<b>Figura 15.</b> reacción de transesterificación .....	48
<b>Figura 16.</b> balance de masa etapa transesterificación .....	49
<b>Figura 17.</b> relación estequiométrica de la transesterificación. ....	49
<b>Figura 18.</b> diagrama del proceso .....	50
<b>Figura 19.</b> reacciones que tienen lugar en la transesterificación .....	62
<b>Figura 20.</b> reacción de saponificación .....	65

## RESUMEN

**TÍTULO:** APLICACIÓN DE ANÁLISIS Y SÍNTESIS DE PROCESOS DE LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE MICROALGAS\*.

**AUTORES:** EDITH XIMENA LEÓN AYALA Y MÓNICA SILVA HERNÁNDEZ\*\*

**PALABRAS CLAVE:** ANÁLISIS Y SÍNTESIS, MICROALGAS, BIODIESEL.

Las microalgas tienen un gran rendimiento, pueden acumular hasta un 60 por ciento de su peso en aceites que se pueden transformar en biodiesel y, además, en igual superficie de cultivo, su rendimiento es 100 veces mayor al resto de los cultivos.

En este trabajo se aplica la metodología de síntesis y análisis de procesos a la producción de biodiesel a partir de microalgas, para lo cual se realizó una revisión bibliográfica de las alternativas para cada una de las etapas del proceso, se evaluaron y seleccionaron de acuerdo a los criterios de selección desde el punto de vista económico, impacto ambiental, control de variables ambientales, mantenimiento, fiabilidad, predecibilidad, flexibilidad y seguridad; además se clasificaron de acuerdo a los indicadores de bajo, alto, medio y N.A (no aplica).

Se realizaron los balances de masa para cada etapa teniendo en cuenta la alternativa escogida, en la selección de la especie la más promisoría la "*Chlorella Vulgaris*"; en sistema de cultivo el estanque abierto (sistema invernadero); etapa de cosecha electrocoagulación-flotación, etapa de secado "drum drying"; etapa extracción (destrucción pared celular con ácido sulfúrico, extracción con solventes hexano) y etapa transesterificación catálisis básica (metanol, catalizador NaOH). El balance de masa global del proceso para 500.000 kg de biomasa algal se obtienen 80.600 kg de biodiesel.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Dir. Dr. Viatcheslav Kafarov. Codir. Ingeniero Químico. Ángel Darío González.

## ABSTRACT

**TÍTULO:** APPLICATION OF ANALYSIS AND SYNTHESIS OF PROCESSES OF THE BIODIESEL PRODUCTION OBTAINED FROM MICROALGAE\*.

**AUTORES:** EDITH XIMENA LEÓN AYALA Y MÓNICA SILVA HERNÁNDEZ\*\*

**KEY WORDS:** ANALYSIS AND SYNTHESIS, MICROALGAE, BIODIESEL.

Microalgae have a great performance, they can accumulate up to 60 percent of its weight in oils that can be processed into biodiesel and, also, in the same farming area, their performance is 100 times greater than other crops.

This paper applies the methodology of synthesis and analysis of processes for the production of biodiesel from microalgae, for which we made a literature review of alternatives for each of the stages of the process. Each alternative was evaluated and selected according to selection criteria from the economic point of view, environmental impact, control of environmental variables, maintenance, reliability, predictability, flexibility and security; also, they were classified according to indicators of low, high, medium and N.A (not applicable).

There were carried out mass balances for each stage given the option chosen: for the selection of the specie, the most promising, the "Chlorella Vulgaris; for the farming system the open pond system (greenhouse system); for the harvesting stage the electro-coagulation-flotation; for the stage of drying the "drum drying"; for the extraction stage (cell wall destruction with sulfuric acid, hexane solvent extraction) and transesterification stage the base catalysis (methanol, catalyst NaOH). The overall mass balance of the process for 500,000 kg of algal biomass obtained 80 600 kg of biodiesel.

---

\* Degree Work.

\*\* Universidad Industrial de Santander. Physical-Chemical Faculty. Chemical Engineering Department. Dir. Dr. Viatcheslav Kafarov. Codir. Chemical Engineer. Ángel Darío González.

## 1. INTRODUCCIÓN

El mundo actual está demandando cada vez con más vehemencia energías renovables, puesto que éstas son fuentes de abastecimiento que respetan el medio ambiente, y no ocasionan efectos negativos sobre el entorno, en comparación con la energía convencional proveniente de combustibles fósiles como petróleo, gas y carbón.

Actualmente, los de mayor disponibilidad son los biocombustibles, en los cuales se tienen bastantes avances y descubrimientos, cada uno con ventajas y desventajas, los principales, de los cuales se habla mucho en Colombia y otros países, son los famosos bioetanol y biodiesel, que están dentro de los llamados biocombustibles de primera generación, los cuales se generan a partir de biomasa de plantas, ya sean cultivos de soya, maíz, canola o palma; la principal desventaja de estos “biocombustibles”, es que deben ser mezclados con derivados del petróleo (gasolina) para que sean útiles en automotores, sirviendo más como rendidores que como sustitutos; además su eficiencia no se justifica con las extensas áreas que son empleadas para los cultivos y que amenazan la alimentación y la diversidad.

Debido al deterioro del medio ambiente se han llevado a cabo el desarrollo de varios combustibles y fuentes de energía, con el fin de preservar y mantener nuestra biósfera, entre estos se encuentra el biodiesel resultante de materias prima como aceites animales y aceites vegetales; Dentro de estas se presta mayor atención a partir de microalgas, por ser una de las vías de producción de energías renovables que más expectativas está levantando, porque no presentan la controversia de otros cultivos, cuya utilización energética puede competir con la alimentación. Las microalgas tienen un gran rendimiento, pueden acumular hasta un 60 por ciento de su peso en aceites que se pueden transformar en biodiesel y, además, en igual superficie de cultivo, su rendimiento es 100 veces mayor al resto de los cultivos [1].

El cultivo de microalgas se desarrolla prioritariamente para la captura del dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), hay que recordar que este gas es el más abundante de los llamados gases de efecto invernadero, a los que se les considera

responsables del calentamiento global del planeta. La producción de microalgas puede realizarse en sistemas abiertos como estanques y canales o sistemas cerrados como fotobiorreactores. Los primeros suelen ubicarse en exteriores y se iluminan con luz natural, mientras que los segundos pueden funcionar tanto con luz solar como artificial.

No contribuir al calentamiento y dar una solución global a la necesidad de combustible destinado al transporte, constituyen incentivos más que suficientes para que la comunidad científica, económica y política se orienten a la producción de biodiesel a partir del aceite de las algas.

De acuerdo a la metodología del análisis y síntesis de procesos para la producción de biodiesel a partir de microalgas se seleccionó la opción más viable en cada una de las etapas del proceso, de acuerdo a los criterios de selección tales como: Seguridad, impacto ambiental positivo, flexibilidad, controlabilidad, predecibilidad, mantenimiento fácil, rentabilidad, fiabilidad.

## **1.1 OBJETIVO GENERAL**

- Aplicar la metodología de síntesis y análisis de procesos a la producción de biodiesel a partir de microalgas.

## **1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Evaluar y Seleccionar la opción más viable desde el punto de vista Económico, seguridad, impacto ambiental, flexibilidad, Controlabilidad, control de variables ambientales, Predecibilidad, viabilidad y mantenimiento, para cada una de las etapas del proceso.
- Desarrollar los balances de masa con respecto a la alternativa escogida.
- Plantear la cadena de producción de biodiesel a partir de microalgas, con base en la metodología desarrollada.

## **2. MARCO TEÓRICO**

### **2.1 ANÁLISIS Y SÍNTESIS DE PROCESOS**

El análisis y síntesis de procesos son técnicas que permiten la integración y generación de un conjunto de alternativas para el diseño y una mejor selección de ésta.

La síntesis se considera una actividad del diseño porque envuelve un gran número de decisiones, alternativas y acciones que comprenden diferentes puntos de vista [2]. Los pasos básicos que logran descubrir y evaluar las mejores opciones del diagrama de proceso son:

Agrupar la información con el fin de determinar las alternativas existentes; para esto es necesaria la búsqueda de literatura sea en enciclopedias, artículos, libros, etc. Luego es importante hacer una representación del diseño del proceso para considerar la manera como están interrelacionadas las opciones y evaluar la más factible. De acuerdo a esto se toman en cuenta criterios de evaluación y así saber cuan valioso resulta nuestra solución. Teniendo en cuenta lo anterior es indispensable incluir balances de masa, la seguridad, economía e impacto ambiental [3].

De forma concisa el diseño de un proceso consiste en las tres etapas siguientes [4]:

- Seleccionar un conjunto apropiado de operaciones unitarias y sus interconexiones.
- Seleccionar la clase de equipos adecuados para llevar a cabo las operaciones unitarias.
- Escoger las mejores dimensiones y condiciones de operación de los equipos.

Para realizar la elección de la alternativa más viable se tienen en cuenta los siguientes criterios de selección, de manera tal que el proceso tenga las siguientes características [2]:

- Seguridad
- Impacto ambiental positivo
- Flexibilidad
- Controlabilidad
- Predecibilidad
- Mantenimiento fácil
- Rentabilidad
- Fiabilidad

## **2.2 MICROALGAS COMO FUENTES DE COMBUSTIBLES**

Los cambios constantes del clima, se deben a los combustibles fósiles cuya combustión trae consigo una permanente implementación de productos tóxicos a nuestro ambiente.

Como solución a esto, surgieron los biocarburantes, que son combustibles líquidos de origen biológico; estos productos se obtienen, a partir de materia prima vegetal que pueden provenir de colza, maíz, trigo, girasol, jatropha, aceite de palma y microalgas, así como de restos orgánicos; como es el aceite de fritura.

En la **tabla 1** se observa la comparación de biodiesel a partir de diferentes fuentes de materia prima, y se percibe un mayor rendimiento de aceite de microalgas con respecto a las demás, debido a su alta eficiencia fotosintética, rápido crecimiento, posibilidad de ser cultivadas a gran escala, capacidad de producir mayor cantidad de biodiesel en menor área de terreno, fijar grandes cantidades de CO<sub>2</sub> para facilitar su reducción en la atmósfera [5].

Las microalgas presentan una alternativa interesante como materia prima frente a las plantas oleaginosas, ya que son capaces de crecer en suelos arcillosos o salinos, e inadecuados para el crecimiento de otros tipos de vegetales. Su velocidad de crecimiento es tal que permiten obtener cosechas repetitivas en intervalos muy cortos. Por tal razón pueden proporcionar materia prima para diferentes tipos de combustibles renovables como el biodiesel, metano, hidrogeno, etanol, entre otros.

Cultivo	Contenido de aceite(%peso)	Rendimiento (L /ha *año)	Terreno necesario(m <sup>2</sup> *año/kg biodiesel )	Productividad (Kg biodiesel /ha *año)
Maíz	44	172	66	152
Soya	18	616	18	562
Jatropha	28	741	15	656
Girasol	40	1070	11	946
Palma	36	5366	2	4747
Microalga <sup>A</sup>	30	58700	0.2	51927
Microalga <sup>B</sup>	50	97800	0.1	86515
Microalga <sup>C</sup>	70	136900	0.1	121104

**Tabla 1.** Comparación de las microalgas con las materias primas para biodiesel [5].

A bajo contenido de aceite

B medio contenido de aceite

C alto contenido de aceite

La utilización de microalgas puede servir para otros fines como:

- Eliminación de CO<sub>2</sub> de los gases industriales de combustión para la biofijación de microalgas, la reducción de las emisiones de GEI (Gases Efecto Invernadero) de una empresa o proceso, y producción de biodiesel.
- Dependiendo de las especies de microalgas otros compuestos pueden extraerse con valiosas aplicaciones en diferentes sectores industriales, incluyendo una amplia gama de productos de química fina y a granel, tales como grasas, ácidos grasos poliinsaturados, aceites, tintes naturales, azúcares, pigmentos, antioxidantes, compuestos bioactivos de alto valor, y biomasa.
- En el tratamiento de aguas residuales el objetivo principal es la utilización y transformación de los nutrientes a biomasa, con la consecuente producción de oxígeno, para mejorar la calidad de los efluentes con la disponibilidad de este para la continua oxidación bacteriana de la materia orgánica en sistemas integrales.

## 2.2.1 Cadena de producción de biodiesel a partir de microalgas

### 2.2.1.1 Cultivo de microalgas

Las microalgas pueden asumir muchos tipos de metabolismos (autótrofos, heterótrofos, mixotróficos, fotoheterótrofos); debido a cambios en condiciones ambientales.

Los parámetros vitales para el crecimiento de las microalgas son tanto el carbono orgánico, como las fuentes de sustratos (azúcares, proteínas y grasas), vitaminas, sales y otros nutrientes (Nitrógeno y Fósforo), también es importante el equilibrio entre los parámetros de funcionamiento (oxígeno, dióxido de carbono, pH, temperatura, intensidad de la luz y la eliminación de productos y subproductos) [5].

### 2.2.1.2 Factores que afectan el crecimiento de las microalgas

Los factores abióticos que influyen en el crecimiento de microalgas son: La cantidad y calidad de luz, temperatura, concentración de nutrientes  $O_2$ ,  $CO_2$ , PH, salinidad y productos químicos tóxicos. Los factores bióticos como los agentes patógenos (bacterias, hongos, virus) y la competencia por otras algas, los factores operacionales, tales como corte producido por la mezcla, la tasa de dilución, la profundidad, la frecuencia de la cosecha, y la adición de bicarbonato.

FACTOR	CARACTERISTICA
Temperatura	La temperatura optima está entre 15-22 °C, por debajo de este rango detiene su crecimiento y por encima los equilibrios son difíciles.
Salinidad	La tolerancia se encuentra en un rango de 12-40%, con un óptimo de 20%, dependiendo la respuesta a las variaciones de la concentración relativa de algunos iones o de las especies. La salinidad afecta la composición química y el valor nutritivo.
Mezcla	Permite la homogenización y distribución de las células, el calor, los metabolitos y facilita la transferencia de los gases.
pH	El rango de pH para el cultivo está entre 7 y 9, con el rango mas optimo 8.2-8.7, en caso que la densidad de cultivo de algas sea alta , la adición de $CO_2$ permite corregir el aumento de pH.

**Tabla 2.** Factores que afectan el crecimiento de las microalgas [6] [7].

### 2.2.1.3 Sistemas de cultivo

Sistema	Descripción	Ventajas	Inconvenientes
Al aire libre, abiertos	Estanques descubiertos expuestos al sol.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bajo costo de instalación.</li> <li>- Bajo costo de mantenimiento.</li> <li>- Utilización poca luz.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Control de CO<sub>2</sub>.</li> <li>- Control de variables como los nutrientes.</li> <li>- Perdidas de agua por evaporación.</li> </ul>
En invernadero	Estanques en la cual esta protegidos por invernaderos.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mejor control de variables.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>Plástico:</b> costo de instalación bajo.</li> <li>- <b>Cristal:</b> Costo de instalación alto.</li> </ul>
Fotobiorreactores	Son conductos transparentes aislados del exterior, para captar mayor cantidad de radiación solar.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mejor control sobre (pH, temperatura, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>).</li> <li>- Evita evaporación de agua.</li> <li>- Mayor productividad en volumen.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Recalentamiento.</li> <li>- Acumulación suciedad de oxígeno.</li> <li>- Alto costo de construcción, de explotación y del cultivo de la biomasa de microalgas.</li> </ul>

**Tabla 3.** Sistemas de cultivo.

### 2.2.1.4 Cosecha

La recolección de las microalgas consiste en la recuperación de la biomasa del medio de cultivo, lo que representa un 20-30% del costo total de producción. Los métodos utilizados para la separación de las microalgas pueden involucrar uno o varios pasos, sean físicos, químicos o biológicos; esto con el fin de eliminar grandes cantidades de agua y obtener grandes volúmenes de biomasa.

Sistema	Descripción
Sedimentación	Es muy lenta en este proceso. No se recomienda.
Centrifugación	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Se aplica en cultivos pequeños</li> <li>- Alta eficacia</li> <li>- Alto costo energético</li> <li>- Extrae el 80-90% en 2-5 min.</li> </ul>
Filtración	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Es el método más simple para separar una suspensión de sólidos de suficiente tamaño de un líquido.</li> <li>- A gran escala, bloqueo de los filtros, altos costes de mantenimiento.</li> </ul>
Floculación Química	Se basa en la carga negativa de la superficie de las microalgas que hace que al añadir una sustancia positiva se unan unas a otras y precipiten.
Electrocoagulación-flotación	Proceso que desestabiliza las partículas suspendidas que se encuentran suspendidas, emulsionadas o disueltas en un medio acuoso, induciendo corriente eléctrica en el agua a través de placas metálicas paralelas de diversos materiales; cuando ocurre esto los contaminantes precipitan o flotan facilitando su remoción.
Formación de espuma	La espuma se forman usando columnas a las cuales se les inyecta aire a presión por debajo que hace ascender a las microalgas a la superficie donde se pueden recoger, este método es usado continuamente por ser de gran eficacia.

**Tabla 4.** Métodos utilizados para la separación de microalgas [8 ][9].

#### 2.2.1.5 Secado

La deshidratación o secado es utilizada para extender la vida útil de la biomasa. Los métodos más empleados durante la etapa del secado son:

MÉTODO	DESCRIPCIÓN
Secado por atomización(spray drying)	Se usa para productos de alto valor, aunque pueden causar deterioro significativo de algunos componentes de algas, como pigmentos.
Liofilización o secado por congelación	Utilizado para el secado de microalgas en los laboratorios de investigación, la desventaja que presenta es el alto valor al ser utilizado a gran escala en la recuperación comercial de productos a partir de microalgas
Secado al sol	El secado al sol, es el método más económico que se ha empleado para el tratamiento de biomasa. Sin embargo requiere mucho más tiempo y gran superficie de secado.
Drum drying	Uno de los métodos de secado más económico es el Drum drying. En esta operación, los alimentos líquidos están en contacto en caliente, para formar una fina capa en la superficie del drum rotatorio.

**Tabla 5.** Métodos más utilizados para la etapa de secado [10].

### 2.2.1.6 Extracción de aceite de microalgas

Muchas especies de microalgas pueden ser inducidas a acumular importantes cantidades de lípidos, contribuyendo así a un alto rendimiento de aceite. El contenido lipídico promedio varía entre 1 y 70% [11], En el **Anexo 1** se muestra el contenido de lípidos y la productividad de biomasa de las microalgas marinas y especies de agua dulce; mostrando diferencias significativas entre las diferentes variedades [5].

El contenido de aceite de microalgas puede llegar a 75% en peso de biomasa seca pero asociado a la baja productividad como es el caso de la especie *Botryococcus Braunii*.

La mayoría de algas comunes (*Chlorella*, *Cryptocodinium*, *Cylindrotheca*, *Dunaliella*, *Isochrysis*, *Nannochloris*, *Nannochloropsis*, *Neochloris*, *Nitzschia*, *Phaeodactylum*, *Porphyridium*, *Schizochytrium*, *Tetraselmis*) tienen mayor productividad con niveles de aceite entre el 20 y el 50%, pero en determinadas condiciones, algunas especies pueden alcanzar el 90% del peso seco presentes tanto en el contenido de lípidos, como en los lípidos y la biomasa, las productividades de las diferentes especies de microalgas marinas y de agua dulce, mostrando diferencias significativas entre las distintas especies.

Para la selección de las especies más adecuadas se debe tener en cuenta, la capacidad de las microalgas para desarrollar el uso de nutrientes disponibles o las condiciones del medio ambiente [5].

#### 2.2.1.6.1 Métodos de extracción de aceite a partir de microalgas

MÉTODO DE EXTRACCIÓN	DESCRIPCIÓN
Expeller /método prensa	Este método utiliza la prensa mecánica para extraer el aceite muchas veces es complementado con aplicación de solventes que permiten eficiencias hasta el 75%.
Ultrasonido	Consiste en la exposición de las microalgas a ondas acústicas de una frecuencia determinada para la destrucción de la pared celular.
Extracción con fluidos supercríticos	Un fluido recibe el nombre de supercrítico cuando es forzado a permanecer a unas condiciones de presión y temperatura superiores a sus presiones y temperaturas críticas, bajo esas condiciones, el fluido posee características tanto de un gas, como de un líquido, lo que le da algunas propiedades especiales como baja viscosidad y alta difusividad relativa, lo que les permite penetrar fácilmente en los sólidos y ofrecer una extracción más rápida. El dióxido de carbono es el solvente más utilizado como fluido supercrítico debido a la facilidad para su eliminación después de la extracción, baja toxicidad y costo, aunque posee la desventaja de tener una baja polaridad, por lo que su eficiencia baja a la hora de extraer componentes polares.
Autoclavado	Es una técnica de pretratamiento para una posterior extracción química, utilizando una etapa adicional de extracción con solvente químico. Una ventaja para extraer el aceite de microalgas, es que se puede trabajar con la biomasa húmeda, lo cual evade la etapa de secado de la biomasa de microalgas, durante la cual se pueden degradar los lípidos presentes en las algas y aumenta los costos globales de proceso.
Shock osmótico	La osmosis es un proceso por el cual el líquido contenido

	dentro de la célula genera una presión sobre las membranas y paredes celulares. Cuando esta presión se ve interrumpida las membranas y paredes de la célula pueden romperse y el aceite verse liberado.
Extracción con solvente químico	El solvente es adicionado a la biomasa seca aunque en algunos casos es utilizado en biomasa con cierta cantidad de agua, lo que disminuye los costos globales del proceso, pero disminuye también la eficiencia de la extracción. Los solventes utilizados el hexano y etanol, mediante una mezcla hexano-etanol, es posible extraer más del 98% de los ácidos grasos presentes en la biomasa, sin embargo, al ser el etanol un buen solvente de extracción, su selectividad hacia los lípidos es relativamente baja comparada con otros solventes, por lo que en extracciones con etanol, pueden aparecer otros componentes de las microalgas como azúcares, pigmentos o aminoácidos.
Extracción asistida por microondas	Aprovecha la polaridad de las moléculas que componen la estructura de la microalga como los lípidos y las proteínas para crear fricción y por consiguiente calor, lo cual hace que el agua contenida en la célula escape debilitando la pared celular. La extracción de lípidos usando esta técnica se caracteriza porque disminuye el tiempo y aumenta la eficiencia al proceso.
Bligh & Dyer	<p>Consiste en la homogenización a alta velocidad de la biomasa con una mezcla metanol-cloroformo en una proporción de 2 a 1, seguidamente se agrega una parte de cloroformo y se deja homogenizar por 30 segundos, después se agrega una parte de agua y se deja homogenizar por otros 30 segundos. Luego de esto se realiza una filtración y una centrifugación, después de la cual quedan separadas las fases de metanol y cloroformo, se realiza una evaporación del cloroformo y se obtiene el aceite extraído.</p> <p>Este método ha obtenido muy buenos resultados en la extracción de aceite de microalgas y se utiliza con frecuencia como complemento de métodos de destrucción mecánica o de autoclavado, aunque posee la desventaja de ser poco amigable con el ambiente debido a la toxicidad de los solventes utilizados.</p>
Extracción Soxhlet	El sistema de extracción soxhlet ha sido ampliamente utilizado en la extracción de aceite de microalgas, este sistema se compone de un balón donde se encuentra un solvente orgánico que es calentado hasta ebullición, un tubo de extracción soxhlet, donde es colocada la muestra, la cual va contenida en un cartucho de celulosa, y un condensador, después de evaporarse, el solvente orgánico es condensado y cae al tubo Soxhlet, en el cual extrae el aceite contenido en la biomasa hasta que el tubo se llena, cuando el tubo está lleno de solvente, este es sifonado hasta el balón que contiene el resto de solvente y se repite el proceso.

**Tabla 6.** Métodos de extracción de aceite a partir de microalgas [12].

### **2.2.1.7 Transesterificación**

Después de la etapa de extracción del aceite, éste se somete a un proceso denominado transesterificación **anexo 3**, que consiste en hidrolizar los enlaces éster de los triglicéridos, para así obtener nuevos ésteres con los ácidos grasos liberados en la hidrólisis, para dar paso a la reacción se utiliza un alcohol como reactivo; esto se hace en presencia de un catalizador (ácido o básico) y a temperatura moderada de 60° C.

Las variables que influyen en el rendimiento, conversión y cinética de la reacción son: calidad de materia prima, el tipo y cantidad de catalizador, el tipo de alcohol, la relación molar alcohol/aceite y las condiciones de reacción como temperatura, presión y agitación [11].

### 3. ANÁLISIS DE LA MEJOR ALTERNATIVA DE ACUERDO A LA METODOLOGÍA DE SÍNTESIS Y ANÁLISIS PARA CADA UNA DE LAS ETAPAS

#### 3.1 Metodología propuesta

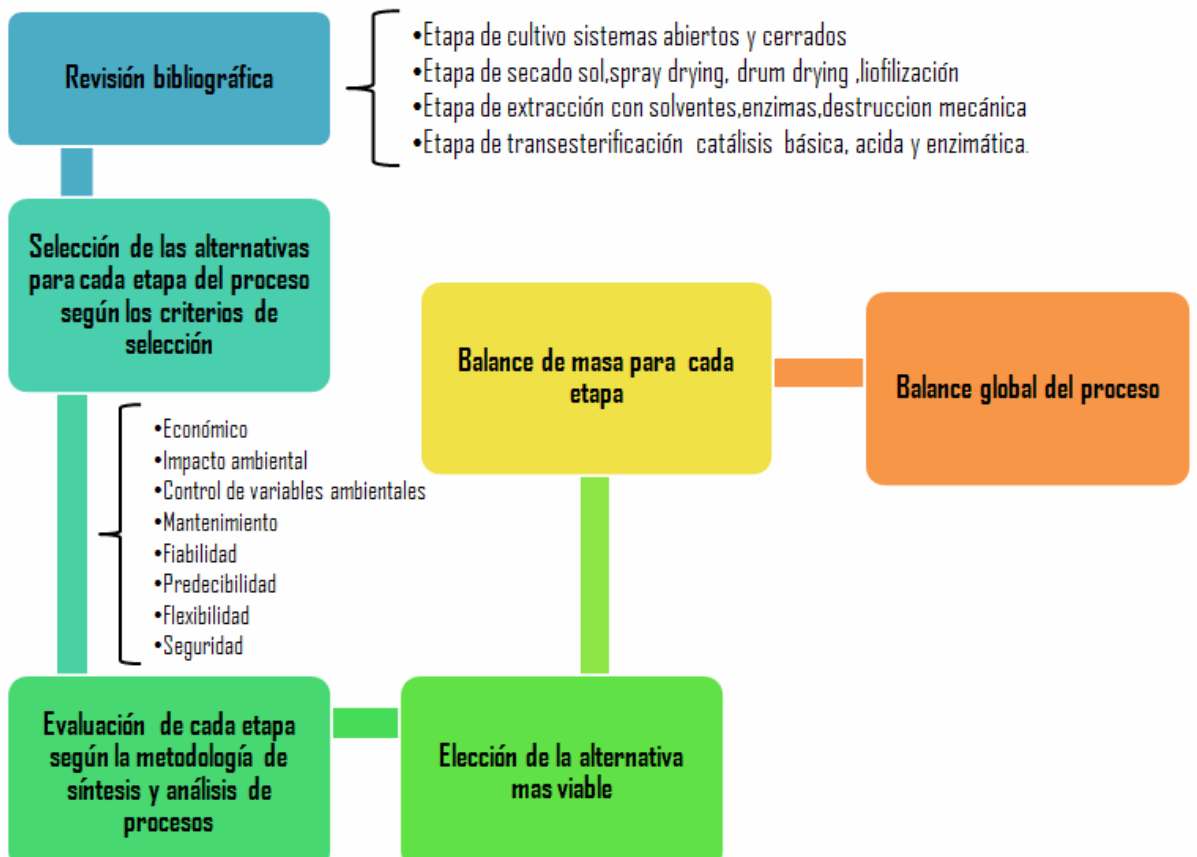
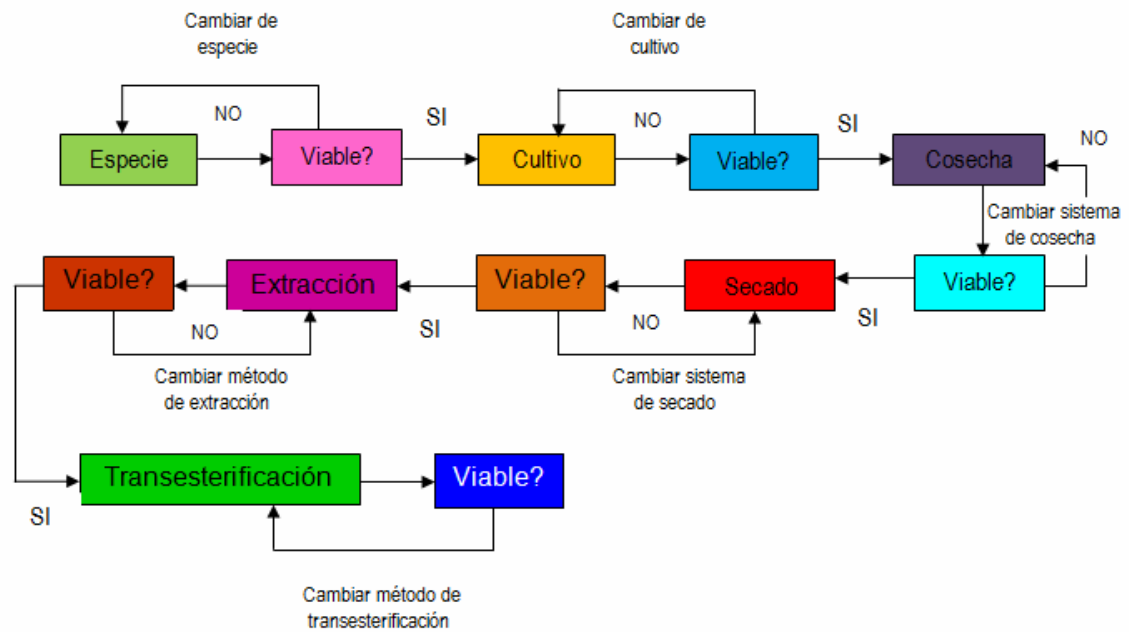


Figura 1. Metodología

### 3.1.1 Diagrama de flujo del análisis



**Figura 2.** Diagrama de flujo del análisis de las etapas.

En las tablas de criterios de selección mencionadas en cada etapa, se toman en cuenta una serie de indicadores de acuerdo al criterio evaluado para tomar la mejor alternativa.

**Alto:** determina una mayor valoración.

**Medio:** determina una valoración media.

**Bajo:** determina una baja valoración.

**N.A:** No aplica

### 3.2 Selección de la especie

Debido a la gran cantidad de especies de microalgas existentes y la poca disponibilidad de información detallada sobre la gran mayoría de ellas, se hizo una depuración preliminar para el desarrollo del presente trabajo con base en la información disponible en la literatura; producto de lo cual se tendrán en cuenta para la selección de la microalga promisorias las especies, *Botryococcus braunii*, *Chlorella vulgaris*, *Spirulina platensis*, *dunaliella*.

ESPECIE	<b>Botryococcus braunii</b>	<b>Chlorella vulgaris</b>	<b>Spirulina platensis</b>	<b>Dunaliella</b>
Económico	Medio	Bajo	Medio	Bajo
Impacto ambiental	Bajo	Bajo	Bajo	Bajo
Control de variables ambientales	N.A	N.A	N.A	N.A
Mantenimiento	Alto	Bajo	Alto	Medio
Fiabilidad	Bajo	Alto	Medio	Bajo
Predecibilidad	Bajo	Alto	Alto	Alto
Flexibilidad	N.A	N.A	N.A	N.A
Seguridad	Bajo	Bajo	Bajo	Bajo

**Tabla 7.** Criterios de selección para la especie.[13] [14] [15] [16] [17].

De acuerdo a la tabla la especie seleccionada es la chlorella vulgaris porque es una especie altamente estudiada, tiene bajo costo, bajo impacto ambiental y es muy fiable a la hora trabajar con ésta.

Para el crecimiento de las microalgas, es imprescindible prestar especial atención a las condiciones de cultivo y los nutrientes disponibles. Además de otros factores enumerados a continuación.

### 3.3 Selección del sistema de cultivo

SISTEMA DE CULTIVO	<b>Estanque abierto (sistema invernadero)</b>	Fotobioreactores
Económico	Bajo	Alto
Impacto ambiental	Bajo	Medio
Control de variables ambientales	Bajo	Alto
Mantenimiento	Medio	Medio
Fiabilidad	Alto	Bajo
Predecibilidad	Medio	Alto
Flexibilidad	Bajo	Medio
Seguridad	Bajo	Alto

**Tabla 8.** Criterios de Selección para el sistema de cultivo.[11] [18] [19][20][21][22].

De acuerdo a la tabla anterior según el criterio de selección para esta etapa se determinó que el factor económico es de mayor prioridad respecto a los demás por tal razón se ha seleccionado los estanques al aire libre con efecto invernadero. Además solucionan muchos problemas como son: menor probabilidad de contaminación por especies no deseadas, pueden cultivarse un mayor número de especies, el periodo de cultivo es mayor ya que hay control de la temperatura y puede incrementarse la cantidad de CO<sub>2</sub> en el ambiente, con lo que también aumentaría la tasa de crecimiento de las algas.

### 3.3.1 Balances de masa

Una vez determinada la opción más viable para el sistema de cultivo en estanques al aire libre con efecto invernadero, se tuvo en cuenta que para el crecimiento de las microalgas se debían agregar: *luz solar, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y nutrientes.*

La fuente de nitrógeno es proporcionada por el compuesto NaNO<sub>3</sub>, el cual hace parte del medio de cultivo seleccionado (Bold Basal) cuya composición completa se encuentra en el **Anexo 2**. El H<sub>2</sub>O, componente vital del cultivo y el CO<sub>2</sub>, fuente de carbono que se le suministra.

Con basa en la fracción de biomasa de las microalgas [23] se halló la fórmula molecular de la biomasa de la microalga *chlorella vulgaris*.

La concentración a la cual se trabajará bajo estas condiciones será de 3 g/l.

fraction	molar mass (g·mol <sup>-1</sup> )	net calorific value (MJ·kg <sup>-1</sup> )
protein C <sub>4.43</sub> H <sub>7</sub> O <sub>1.44</sub> N <sub>1.16</sub>	100.1	15.5
carbohydrate C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	180	13
lipid C <sub>40</sub> H <sub>74</sub> O <sub>5</sub>	634	38.3

**Figura 3.** Fracción de biomasa de las microalgas [23]

parameter	normal	low N
protein (g·kg <sup>-1</sup> )	282	67
lipid (g·kg <sup>-1</sup> )	175	385
carbohydrates (g·kg <sup>-1</sup> )	495	529
lower heating value (MJ·kg <sup>-1</sup> )	17.5	22.6
C (g·kg <sup>-1</sup> )	480	538
N (g·kg <sup>-1</sup> )	46	10.9
P (g·kg <sup>-1</sup> )	9.9	2.4
K (g·kg <sup>-1</sup> )	8.2	2
Mg (g·kg <sup>-1</sup> )	3.8	0.9
S (g·kg <sup>-1</sup> )	2.2	0.5
CO <sub>2</sub> (kg·kg <sup>-1</sup> )	1.8	2.0
growth rate (day <sup>-1</sup> )	0.99	0.77
productivity (g·m <sup>-2</sup> ·day <sup>-1</sup> )	24.75	19.25

**Figura 4.** Composición y parámetros del cultivo de la biomasa [23]

De acuerdo a estos datos determino la fórmula empírica de la Biomasa de la siguiente manera:



Fórmula General

$$masa_{i,j} = \frac{m_i}{m_t} \left[ x \frac{M_i}{M_{tj}} \right] \quad \text{Base de cálculo} = 1kg$$

$$m_t = 1kg$$

$$\text{Fracción m\u00e1sica} = \frac{m_i}{m_t}$$

$$\sum m_{i,j} = m_t$$

$$\#moles_i = \frac{m_{ti}}{M_i}$$

$M_i$  = masa atómica del átomo  $i$

$M_{tj}$  = masa de fórmula especie  $j$

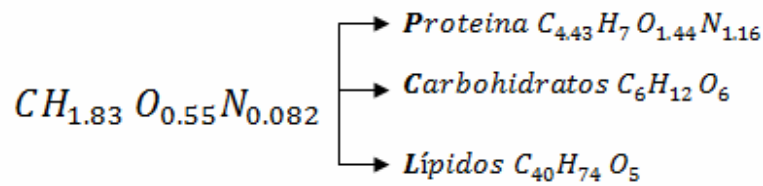
$x$  = relación atómica subíndice del átomo en la fórmula molecular

	PROTEINA	LÍPIDOS	CARBOHIDRATOS
MOLES DE CARBONO	$M_{C,P} = \left(\frac{282}{1000}\right) \left(4.43 \frac{12}{100.1}\right) = 0.1497$	$M_{C,L} = \left(\frac{178}{1000}\right) \left(40 \frac{12}{684}\right) = 0.1224$	$M_{C,G} = \left(\frac{498}{1000}\right) \left(6 \frac{12}{180}\right) = 0.198$
MOLES DE HIDRÓGENO	$M_{H,P} = \left(\frac{282}{1000}\right) \left(\frac{7}{100.1}\right) = 0.0197$	$M_{H,L} = \left(\frac{178}{1000}\right) \left(\frac{74}{684}\right) = 0.0204$	$M_{H,G} = \left(\frac{498}{1000}\right) \left(\frac{12}{180}\right) = 0.033$
MOLES DE OXÍGENO	$M_{O,P} = \left(\frac{282}{1000}\right) \left(1.44 \frac{16}{100.1}\right) = 0.064$	$M_{O,L} = \left(\frac{178}{1000}\right) \left(8 \frac{16}{684}\right) = 4.42 \cdot 10^{-3}$	$M_{O,G} = \left(\frac{498}{1000}\right) \left(6 \frac{16}{180}\right) = 0.052$
MOLES DE NITRÓGENO	$M_{N,P} = \left(\frac{282}{1000}\right) \left(1.16 \frac{14}{100.1}\right) = 6.34 \cdot 10^{-4}$	—	—

Moles Totales	#moles C 0.04002Kg	#moles H 0.0731Kg	#moles O 0.0219Kg	#moles N 03.26 * 10 <sup>-3</sup> Kg
---------------	-----------------------	----------------------	----------------------	---

**Tabla 9.** Cálculos muestran las moles relativas y totales de carbono, Hidrógeno, Oxígeno y Nitrógeno respecto a la biomasa.

Teniendo en cuenta que se trabajará con 1 mol de biomasa para la determinación de la fórmula molecular, se desarrollará el siguiente balance:



$$mb = 23.778 \text{ g/mol}$$

$$Mp = 100.1 \text{ g/mol}$$

$$Mc = 180 \text{ g/mol}$$

$$Ml = 634 \text{ g/mol}$$

$$\text{moles de proteínas} = x_l \frac{mb}{Mp} = 0.296 \frac{23.778}{100.1} = 0.070$$

$$\text{moles Carbohidratos} = 0.52 \frac{23.778}{180} = 0.069$$

$$\text{moles Lípidos} = 0.184 \frac{23.778}{634} = 6.894 \times 10^{-3}$$

De todos los cálculos anteriores se obtuvo la siguiente reacción química.



Balance de electrones

Este balance se realiza con el fin de obtener los coeficientes estequiométricos de la ecuación.

$$d\varphi_p(4.43) + e\varphi_c(6) + f\varphi_l(40) - 4g + a = 0$$

$$a=0.082$$

$$Y_{CO_2,O_2} = \frac{4(1) + 1.83(1) - 2(0.55) + 5(0.082)}{1} = 5.14$$

$$\text{moles } O_2 = \frac{Y_{CO_2,O_2} (1)(1e^-) + 0.082}{4} = 1.3055$$

$$\text{moles } H_2O = 0.915$$



Figura 5. Balance de masa Cultivo

Balance de nutrientes: para el cálculo de nutrientes se tuvieron en cuenta los del sistema de bold basal.

$$Nutrientes_{entran} = Nutrientes_{consumidos} + Nutrientes_{no\ consumidos}$$

$$223.63 * 10^5 \text{ kg} = 5 * 10^5 \text{ kg} + 218.63 * 10^5 \text{ kg}$$

Balance de H2O

$$Agua_{entra} = Agua_{sale}$$

$$1666 * 10^5 \text{ kg} = 1666 * 10^5 \text{ kg}$$

### 3.4 Etapa de cosecha

La selección de la tecnología para la etapa de cosecha depende de la calidad del producto deseado, la concentración de biomasa y el tamaño de células de las microalgas de interés.

De acuerdo a la **tabla 10** se escogió electrocoagulación, teniendo en cuenta que es un método medianamente económico, además se requiere de equipos simples de fácil operación y fácil mantenimiento.

Se escogió como material el aluminio por la alta eficiencia de densidad de corriente, además porque los iones producidos  $Al^{+3}$ , forman hidróxidos que actúan como agentes coagulantes, desestabilizando las partículas coloidales; adicionalmente estos electrodos poseen bajo costo de adquisición [24].

METODOS DE COSECHA	Sedimentación	Centrifugación	Filtración	Electrocoagulación	Floculación
Económico	Bajo	Alto	Medio	Medio	Bajo
Impacto ambiental	N.A	N.A	N.A	N.A	Alto
Control de variables ambientales	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
Mantenimiento	N.A	Alto	Alto	Medio	N.A
Fiabilidad	Bajo	Alto	Medio	Alto	Alto
Predecibilidad	Bajo	Alto	Alto	Alto	Alto
Flexibilidad	N.A	Bajo	Medio	Medio	Bajo
Seguridad	Medio	Alto	Alto	Alto	Alto

**Tabla 10.** Criterios de selección del sistema de cosecha. [24][25] [26][27][28].

#### 3.4.1 Balances de masa

Las reacciones que ocurren en el electrodo de aluminio son [29]:

Ánodo



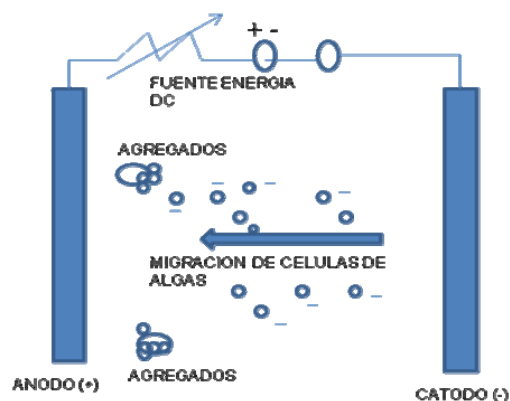
En solución



Cátodo



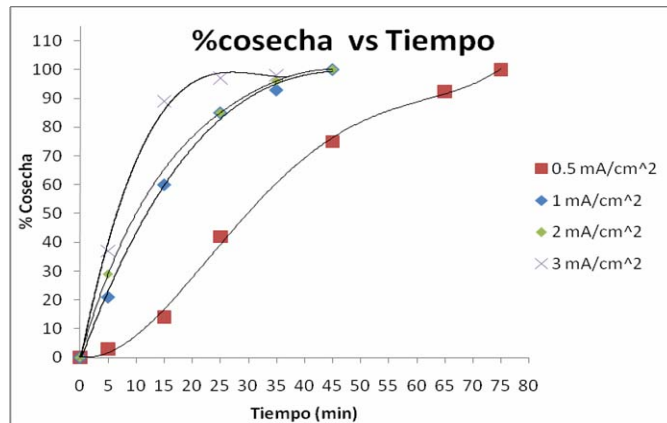
### SISTEMA DE REACCIÓN



**Figura 6.** Diagrama esquemático de la unidad de floculación electrolítica. [30].

El cálculo de la eficiencia de cosecha es descrito por la siguiente ecuación [31]:

$$\%cosecha = \frac{\text{masa algas en electrodos}}{\text{masa de algas inicial}} * 100$$

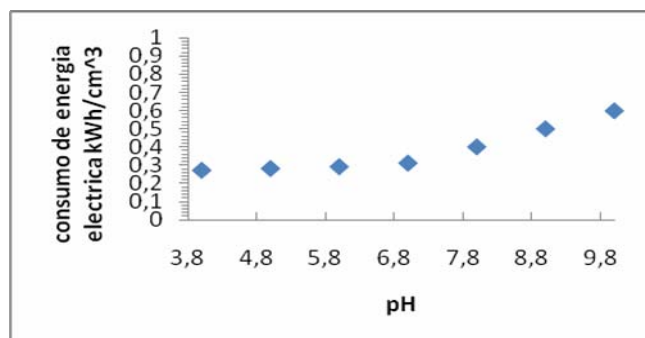


**Figura 7.** Influencia del tiempo de electrolysis y la densidad de corriente en la eficiencia de la cosecha de microalgas [31].

Como se puede ver en la **Figura 7** el valor óptimo de la densidad de corriente es de  $1 \text{ mA/cm}^2$ , si se tiene en cuenta el consumo de energía, el %cosecha y el pH del efluente, necesita un tiempo de 45 minutos para un 100% de cosecha de microalgas, teniendo en cuenta que para la densidad de corriente de  $1 \text{ mA/cm}^2$ , el consumo de energía es de  $0.3 \text{ kWh/m}^3$ , un de pH de 7 (**Figura 8**). El consumo de energía  $W$  ( $\text{kWh/m}^3$ ), usado para el proceso es descrito en la siguiente ecuación [31]:

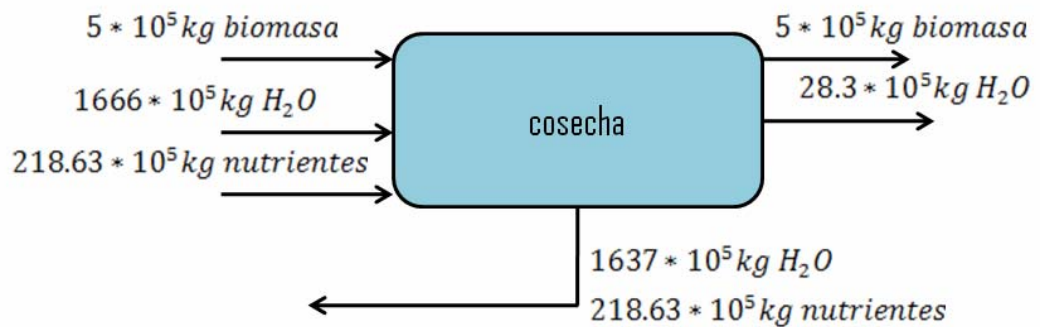
$$W = \frac{U I t_{ECF}}{V_{ECF}}$$

Para  $1.6 \cdot 10^8 \text{ Kg}$  de  $\text{H}_2\text{O}$  el consumo de energía necesario es de 48000 kWh.  $U$  es el voltaje (V),  $I$  corriente aplicada para la electrolysis (A),  $t_{ECF}$  tiempo de electrolysis (h) y  $V_{ECF}$  el volumen del reactor utilizado ( $\text{m}^3$ ).



**Figura 8.** Consumo de energía eléctrica en función de pH inicial para cosecha de microalgas [31].

La conclusión a la que se llega al observar en la **Figura 8**, si las algas tienen un pH mayor de 7 se presenta la necesidad de bajarlo porque consumiría más energía eléctrica; incrementaría los costos en el proceso. Para el tiempo en función de la eficiencia de la cosecha a mayor tiempo tendría un consumo menor de la densidad eléctrica y por lo tanto una eficiencia de cosecha alta.



**Figura 9.** Balances de masa etapa de cosecha

#### Balance de nutrientes

$$Nutrientes_{entra} = Nutrientes_{recirculan}$$

$$218.63 * 10^5 kg = 218.6 * 10^5 kg$$

#### Balance de Agua

$$Agua_{entra} = Agua_{recirculan} + Agua_{sale}$$

$$1666 * 10^5 kg = 1637 * 10^5 kg + 28.3 * 10^5 kg$$

### 3.5 Etapa de secado

El secado es un proceso de conservación que permite eliminar una gran cantidad de agua de las microalgas, impidiendo cualquier cantidad microbiana o enzimática que las deteriore [34].

MÉTODO DE SECADO	Spray drying	Secado al sol	Liofilización	Lecho fluidizado	drum drying
Económico	Medio	Bajo	Alto	Medio	Medio
Impacto ambiental	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
Control de variables ambientales	Alto	Bajo	Alto	Alto	Alto
Mantenimiento	Alto	N.A	Alto	Alto	Alto
Fiabilidad	Alto	Bajo	Alto	Medio	Alto
Predecibilidad	Alto	Bajo	Medio	Medio	Alto
Flexibilidad	Bajo	Bajo	Medio	Medio	Medio
Seguridad	Medio	Alto	Alto	Medio	Alto

**Tabla 11.** Criterios de selección del sistema de secado [32][33][34].

Uno de los métodos de secado más económico es el Drum drying. En esta operación, los alimentos líquidos están en contacto en caliente, para formar una fina capa en la superficie del drum rotatorio. Después del tiempo de residencia suficiente se permite la evaporación de agua en la salida de la batería por un rascador dispositivo (llamado un médico cuchillo) situado generalmente 1/2 a 3/4 de revolución desde el punto de aplicación.

Los Factores que afectan la tasa de secado y contenido de humedad final son los siguientes: tiempo de residencia en el drum, la temperatura de la superficie, el espesor de la película.

### 3.5.1 Balances de Masa

#### Biomasa

$$(m_b)_2 = (m_b)_4 = m_b$$

#### Aire

$$(m_a)_1 = (m_a)_3 = m_a$$

#### Agua

$$\omega_1 m_a + (m_w)_2 = \omega_3 m_a + (m_w)_4$$

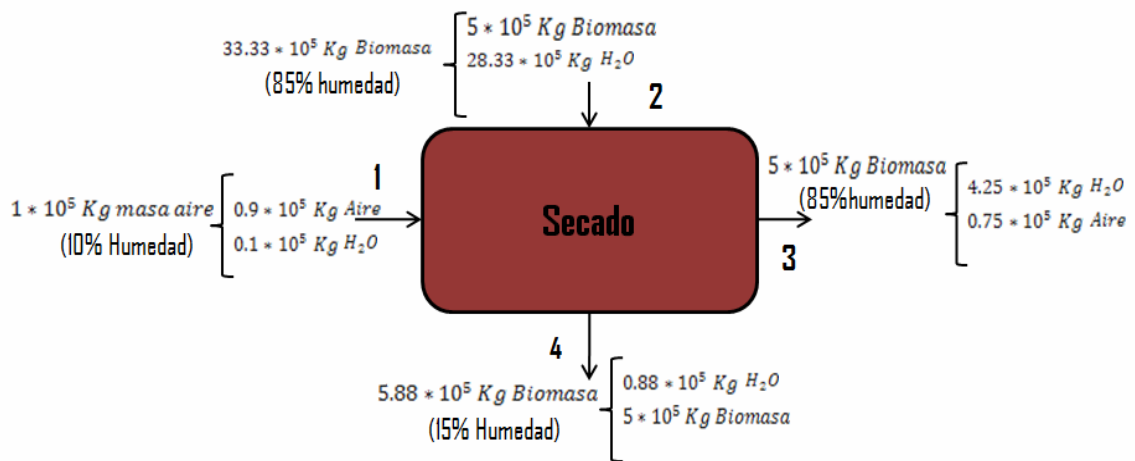


Figura 10. Balance de masa etapa de secado [34].

### Propiedades termodinámicas del medio ambiente

$$T_0 = 32^\circ\text{C}$$

$$P_o = 101.3 \text{ KPa}$$

$$\omega_0 = 0.0153$$

$$(Xv)_0 = 0.024$$

Se realizó el Cálculo del Cp **anexo 3**.

$$C_p = C_1 + C_2 \left[ \frac{\frac{C_3}{T}}{\sinh\left(\frac{C_3}{T}\right)} \right]^2 + C_4 \left[ \frac{\frac{C_5}{T}}{\cosh\left(\frac{C_5}{T}\right)} \right]^2$$

Donde:

$$C_p = \frac{J}{\text{Kmol K}}$$

### Condiciones de entrada

CORRIENTES	Masa de aire (ma) <sub>1</sub> (kg)	Flujo de aire(□ <sub>a</sub> ) <sub>1</sub> (kg/s)	Humedad relativa (%)	Temperatura del aire (°C)	Presión total (pa)
1	1 × 10 <sup>5</sup>	0.000278	10	55	101325
3	5 × 10 <sup>5</sup>	0.000278	85	25	101325

CORRIENTES	Masa de producto (biomasa + agua) (Kg)	Flujo de biomasa húmeda (Kg/s)	Humedad Relativa (RH)(%)	Temperatura de la biomasa húmeda (°C)	Presión total (pa)
2	$5 \times 10^3$	0,001388	85	25	101325
4	$5 \times 10^3$	0,001388	15	50	101325

**Tabla 12.** Datos de entrada para balance de masa etapa de secado [34].

Conociendo T y %RH, se calcula la humedad específica  $\omega_1$  de la corriente de entrada de aire de la siguiente manera:

Encontrar la presión de saturación de vapor a T (328K)

$$\ln p_s = -6096.9385 T^{-1} + 21.2409642 - 2.711193e^{-2}T + 1.673952e^{-5}T^2 + 2.433502 \ln T$$

$$p_s = 15650.2 \text{ pa}$$

Calcular la presión de vapor real:

$$p = 15650.2 (10/100) = 1565.02 \text{ pa}$$

Calcular la humedad absoluta:

$$Y = 0.009758$$

Calcular  $\omega_1$ : 
$$\omega_1 = \frac{Y}{1 + Y}$$

$$\omega_1 = 0.009664 \quad \frac{\text{moles de vapor de agua}}{\text{moles de aire}}$$

Y con el balance de masa del agua se puede calcular  $\omega_3$

$$\omega_3 = 0.01084 \quad \frac{\text{moles de vapor de agua}}{\text{moles de aire}}$$

### 3.6 ETAPA DE EXTRACCIÓN

Esta etapa consta de dos partes: destrucción pared celular y la recuperación del aceite.

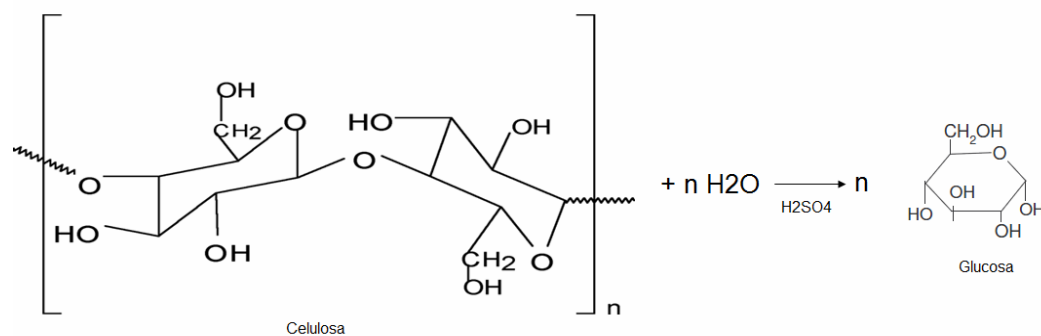
Destrucción de la pared celular de acuerdo a las siguientes condiciones:  
 $T=100^{\circ}\text{C}$ ,  $0.6 \text{ [M]} \text{ H}_2\text{SO}_4$ . [35].

### 3.6.1 Destrucción de la pared celular

La pared celular está constituida, entre otros compuestos por celulosa, Hemicelulosa y lignina [36], al someter la celulosa y la hemicelulosa presente en la biomasa de microalgas a un ataque con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ocurren las siguientes reacciones mostradas en la figura 8 y 9.

Material	Componente químico		
Biomasa algal	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)
	7.10	16.30	1.52

**Tabla 13.** Material contenido en biomasa algal: celulosa, Hemicelulosa y lignina [36].

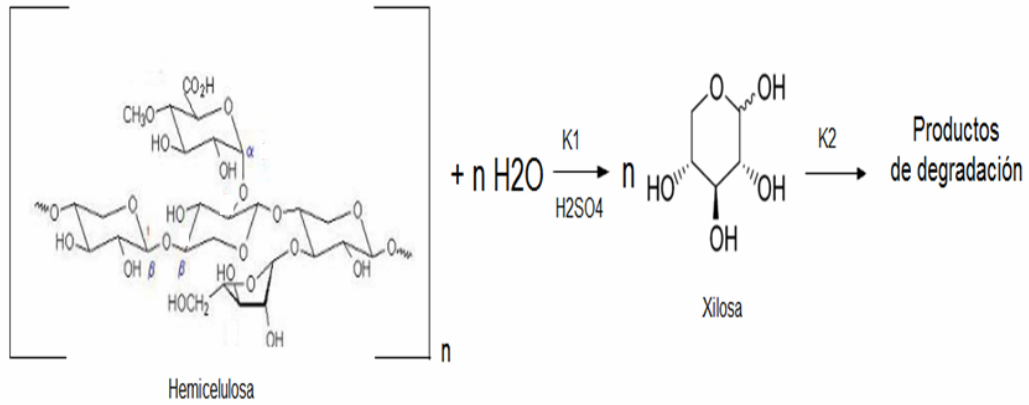


**Figura 11.** Hidrólisis de la celulosa

Balance de masa de celulosa

$$Celulosa_{entra} = Celulosa_{sale} + Celulosa_{reacciona}$$

$$0.355 * 10^5 \text{ kg} = (0.355 * 10^5 (0.01)) \text{ kg} + ((0.99) 0.355 * 10^5) \text{ kg}$$



**Figura 12.** Hidrólisis de la Hemicelulosa

Balance de masa Hemicelulosa

$$Hemicelulosa_{entra} = Hemicelulosa_{sale} + Hemicelulosa_{reacciona}$$

$$0.815 * 10^5 \text{ kg} = (0.815 * 10^5 (0.01)) \text{ kg} + (0.815 * 10^5 (0.99)) \text{ kg}$$

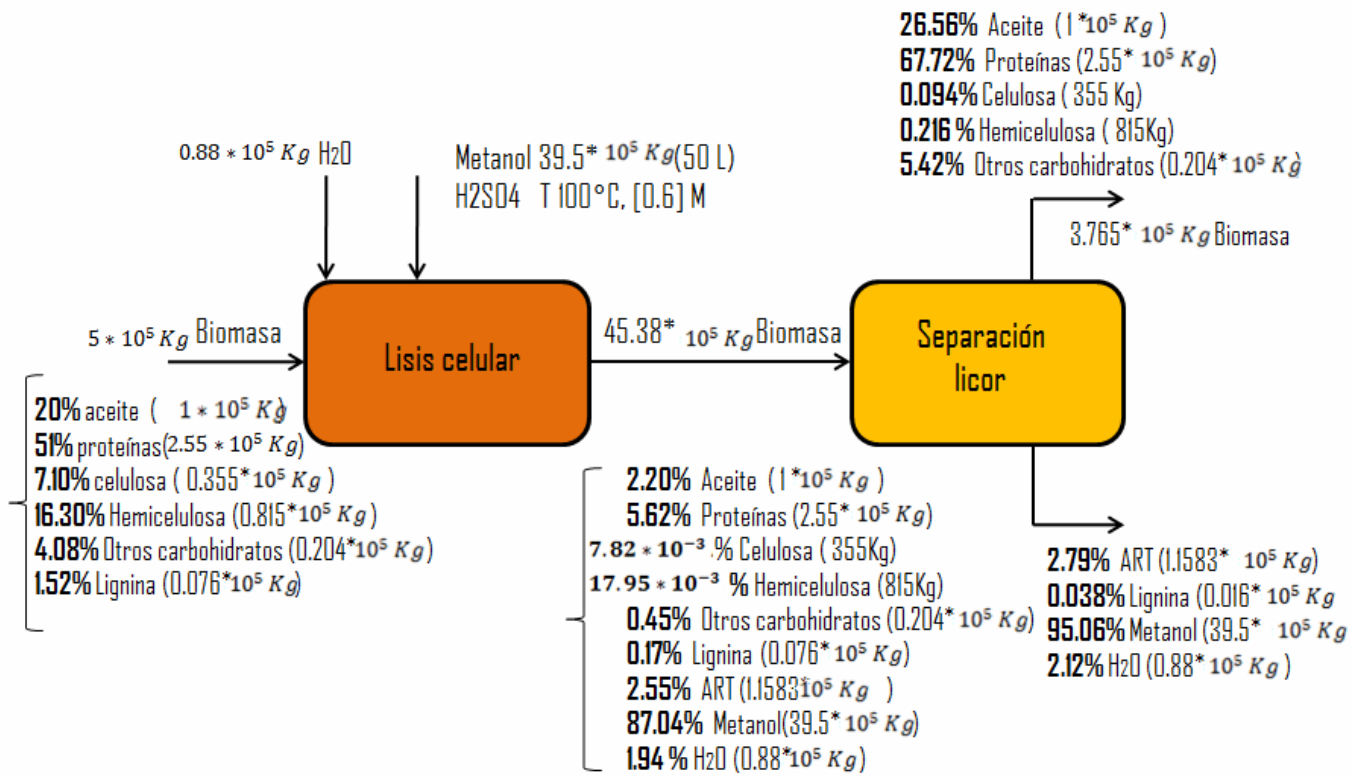


Figura 13. Diagrama balance masa destrucción pared celular.

METODO DE EXTRACCIÓN	Solventes Químicos	Fluidos supercrítico	Destrucción mecánica	Enzimática
Económico	Medio	Alto	Bajo	Alto
Impacto ambiental	Alto	Bajo	Bajo	Bajo
Control de variables ambientales	Medio	Alto	Alto	Alto
Mantenimiento	Alto	Alto	Bajo	Alto
Fiabilidad	Alto	Alto	Bajo	Alto
Predecibilidad	Alto	Alto	Bajo	Alto
Flexibilidad	Alto	Alto	Bajo	Alto
Seguridad	Medio	Medio	Bajo	Medio

Tabla 14. Criterios de selección etapa de extracción [15][37][38][39][40].

Se escogió extracción con solventes químicos por ser económico tener una alta reproducibilidad y una alta reproducibilidad.

### 3.6.2 Balances de masa etapa de extracción

#### Extracción

Balance de Aceite

$$Aceite_{entra} = Aceite_{sale\ en\ biomasa} + Aceite_{sale\ con\ hexano}$$

$$3.765 * 10^5 (1 * 10^5) kg = 3.765 * 10^5 (0.2 * 10^5) kg + 3.765 * 10^5 (0.8 * 10^5) kg$$

Balance de Hexano

$$Hexano_{entra} = Hexano_{sale\ biomasa} + Hexano_{aceite}$$

$$37.65 * 10^5 kg = 37.65 * 10^5 (0.01) kg + 37.65 * 10^5 (0.99) kg$$

#### Recuperación de hexano

$$Hexano_{aceite} = Hexano_{gas} + Hexano\ recuperado$$

$$37.27 * 10^3 kg = 7.454 * 10^3 kg + 29.816 * 10^3 kg$$

Balance en la purga

$$Hexano\ recuperado = Hexano_{sale\ purga} + Hexano\ recirculado$$

$$29.816 * 10^3 kg = 0.2981 * 10^3 kg + 29.517 * 10^3 kg$$

Balance inyección de hexano fresco

$$Hexano_{entra} = Hexano_{inyección} + Hexano\ recirculado$$

$$37.65 * 10^5 kg = 8.133 * 10^5 kg + 29.517 * 10^5 kg$$

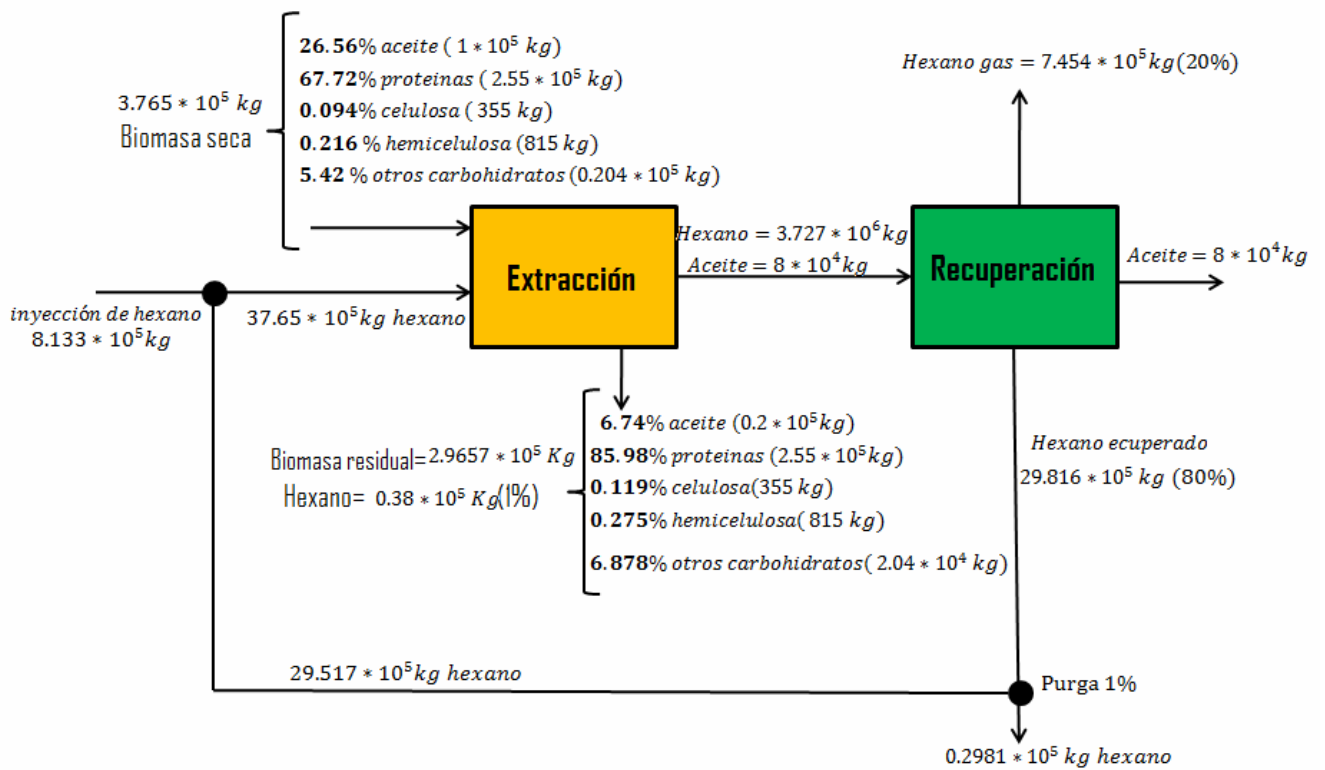


Figura 14. Balances de masa etapa extracción

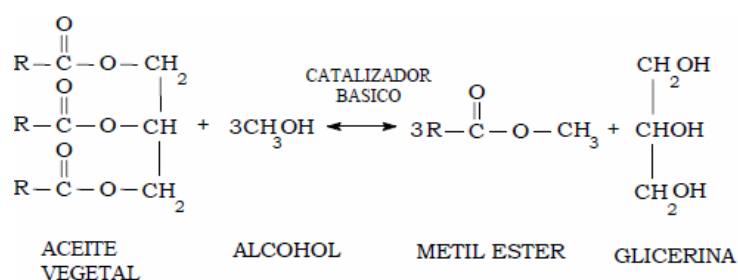
Teniendo en cuenta que por 1g de Biomasa se le adiciona 10 ml hexano [35], entonces para  $5 \times 10^5 \text{ kg}$  de Biomasa tendremos que adicionar ( $5 \times 10^6$ ) ml hexano ( $37.65 \times 10^5 \text{ kg}$ ). Para la extracción del aceite se tomó una eficiencia de 80% [36].

### 3.7 Etapa de transesterificación

MÉTODO DE TRANSESTERIFICACIÓN	Catálisis básica	Catálisis enzimática	Catálisis ácida
Económico	Bajo	Alto	Alto
Impacto ambiental	Alto	Medio	Alto
Control de variables ambientales	Medio	Medio	Alto
Mantenimiento	Alto	Alto	Alto
Fiabilidad	Alto	Medio	Medio
Predecibilidad	Alto	Bajo	Alto
Flexibilidad	Alto	Bajo	Alto
Seguridad	Medio	Medio	Medio

**Tabla 15.** Criterios de selección en la etapa de transesterificación [41][42][43][44][45][46][47].

De acuerdo a estos criterios de selección se escogió el método de catálisis básica, por ser un sistema económico, por tener una alta fiabilidad, Predecibilidad y dar lugar a una reacción relativamente rápida además de ser este tipo de catálisis el utilizado en la industria para la producción de biodiesel de primera generación.



**Figura 15.** Reacción de transesterificación

Según la estequiometría de la reacción se requieren 3 moles de metanol y 1 mol de triglicérido para dar 3 mol de metil éster y 1 mol de glicerol **anexo 4** [48].

Tomado una conversión del 100% se tiene el siguiente balance másico.

### 3.7.1 Balance de masa

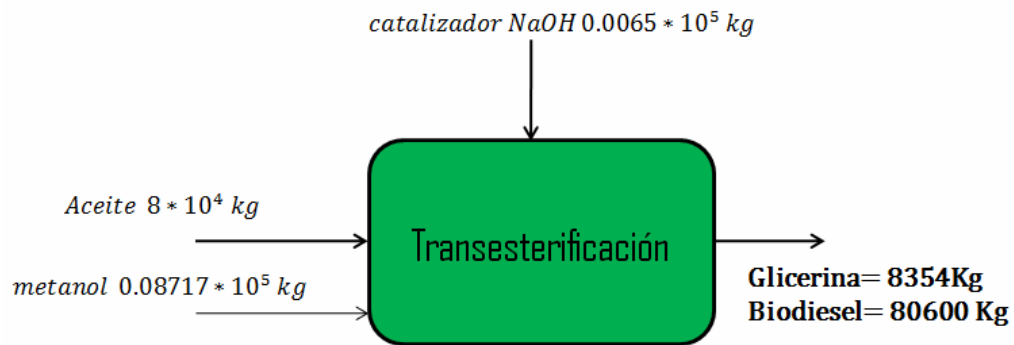


Figura 16. Balance de masa etapa transesterificación

$$8 \times 10^7 \text{ g Aceite} \left( \frac{888 \text{ g de Biodiesel}}{881 \text{ g de Aceite}} \right) = 8.06 \times 10^7 \text{ g Biodiesel}$$

$$8 \times 10^7 \text{ g Aceite} \left( \frac{92 \text{ g de glicerol}}{881 \text{ g de Aceite}} \right) = 8.354 \times 10^6 \text{ g glicerol}$$

$$8 \times 10^7 \text{ g Aceite} \left( \frac{96 \text{ g de metanol}}{881 \text{ g de Aceite}} \right) = 8.717 \times 10^6 \text{ g metanol}$$

1 mol de triglicéridos + 3 moles de metanol  
881g                      3\* 32 =96g

$8 \times 10^4 \text{ Kg}$                        $0.08717 \times 10^5 \text{ Kg}$



3 moles de biodiesel + 1 mol de glicerol  
3\*296=888g                      92g

**80600 Kg**                      **8354Kg**

Figura 17. Relación estequiométrica de la transesterificación.

### 3.8 DIAGRAMA DEL PROCESO

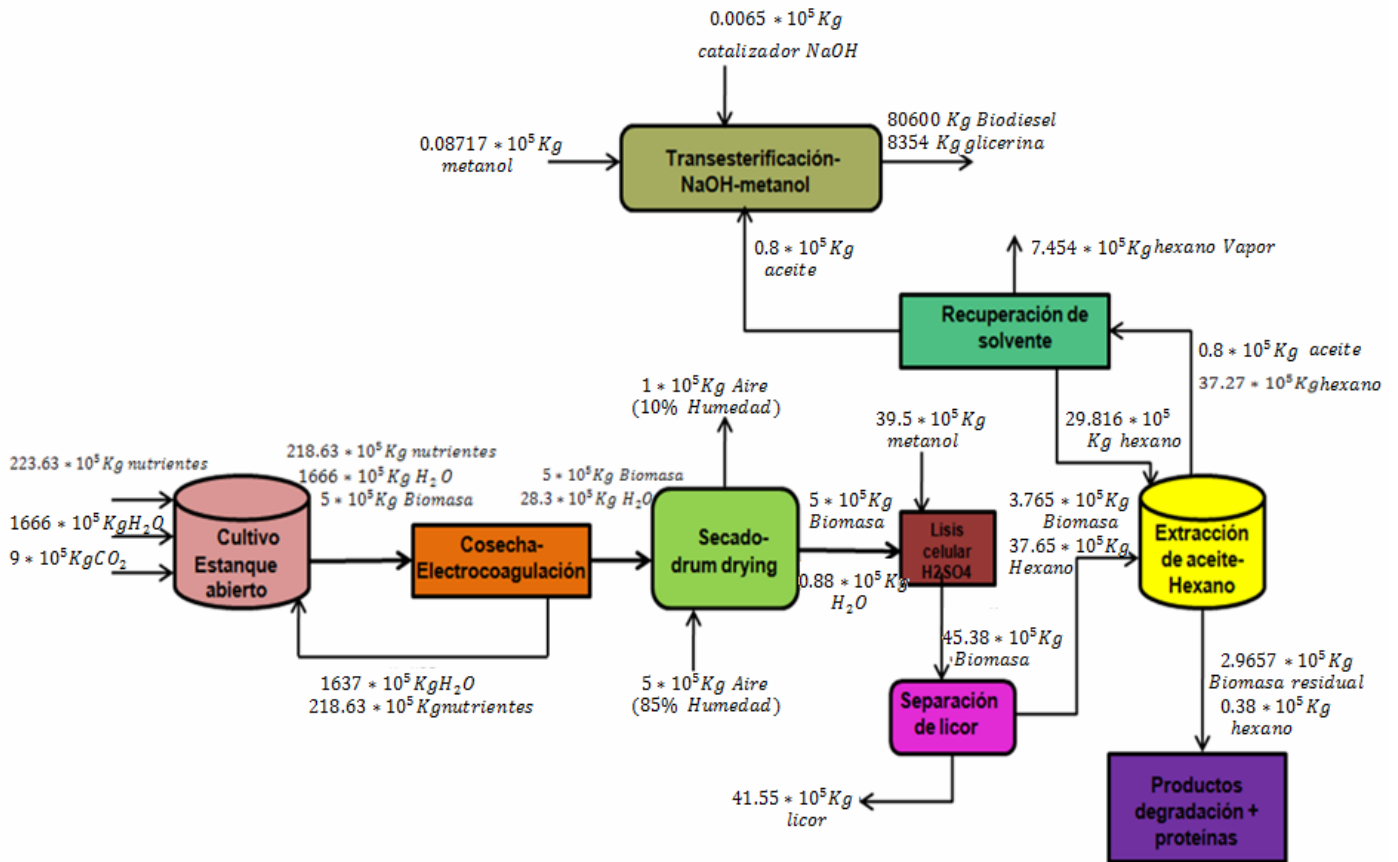


Figura 18. Diagrama del proceso

#### Balance global

Realizando los balances de masa para cada una de las etapas del proceso, se obtuvo como balance global, que para producir  $80600 \text{ kg}$  de Biodiesel se necesitan  $1666 \times 10^5 \text{ kg}$  de  $\text{H}_2\text{O}$ , para  $5 \times 10^5 \text{ kg}$  de biomasa de microalgas es necesario  $9 \times 10^5 \text{ kg}$  de  $\text{CO}_2$  y  $223,63 \times 10^5$  de nutrientes.

## CONCLUSIONES

- ◆ Mediante la metodología de análisis y síntesis de procesos, se seleccionaron y evaluaron las alternativas más viables para el proceso de producción de biodiesel a partir de microalgas, selección de la especie *Chlorella vulgaris*, en la etapa de cultivo se escogió estanque abierto (sistema invernadero), etapa de cosecha (electrocoagulación-flotación), etapa de secado (drum drying), etapa de extracción (destrucción pared celular con ácido, solventes químicos- hexano), etapa de transesterificación (catálisis básica).
- ◆ Se desarrollaron los balances de masa para cada una de las etapas correspondientes al proceso de producción de biodiesel a partir de microalgas. De acuerdo al balance de masa global del proceso se determinó que para  $5 \cdot 10^5$  kg de Biomasa microalgal con todas las condiciones asumidas en base a la revisión bibliográfica, se producen 80600 kg de biodiesel.
- ◆ Se requiere un análisis más riguroso desde el punto de vista de operaciones necesarias en el proceso, ya que se tuvieron en cuenta aspectos relacionados con electrocoagulación-flotación y destrucción de pared celular; los cuales no se tienen en cuenta en la producción de biodiesel a partir de palma.

## RECOMENDACIONES

- ◆ Aplicar la metodología de análisis y síntesis de procesos para la obtención de bioetanol a partir de los azúcares reductores, obtenidos en la destrucción de pared celular, para así poderlo integrar al proceso y ser utilizado en la etapa de transesterificación.
- Analizar las corrientes de proceso que se puedan integrar a la cadena productiva diseñada como conclusión de este trabajo y la respectiva realización de los balances de energía.

## BIBLIOGRAFÍA

[1] Barraza Camila, Collao Vanessa, Espinoza Camila, Moya Francisco, *Introducción a Ingeniería Bioquímica producción de Biodiesel a partir de microalgas*. (2009).

[2] Kazes Gomez Samuel, de la Cruz Morales Javier fernando, *Aplicación de Reglas Heuristicas en la síntesis de Procesos*. (2008).

[3] L.T. Blieger, I.E. Grossmann, and A.W. Westerberg, *Systematic methods of chemical process design*. Prentice Hall. (1997).

[4] Gómez Kazes Samuel y Morales de la cruz Javier Fernando, *aplicación de reglas heurísticas en la síntesis de procesos*, universidad nacional de Colombia, Medellín. (2008)

[5] M. Mata Teresa, A. Martins António, S. Caetano Nidia, *Microalgae for biodiesel production and other applications: A review*. Portugal.(2009).

[6] Castello Orvay, F. *Acuicultura marina: Fundamentos Biológicos y Tecnología de la Producción*. Barcelona: universitat de Barcelona (1993).

[7] Barsanti L. *Algae Anatomy, Biochemistry and Biotechnology*. Taylor & Francis Group (2006).

[8] Sánchez i. Gargall Angels, *Cultivos: producción de microalgas*, departamento de biología animal, universitat de Barcelona. (1993).

- [9] Restrepo Mejía Ana Patricia, Arango Ruíz Alvaro, Garcés Giraldo Luis Fernando, *La Electrocoagulación: retos y oportunidades en el tratamiento de aguas*. p. (2006).
- [10] Peralta Yeimmy, Kafarov V, Sanchez Eduardo. Exergy analysis for third generation biofuel production from microalgae biomass.
- [11] Chisti, Yusuf . Biodiesel from microalgae. *Biotechnology advances*. (2007).
- [12] Gonzalez A. D., Kafarov V, & Guzman Monsalve, A. *Desarrollo de metodos de extraccion de aceite en la cadena de produccion de biodiesel a partir de microalgas*.
- [13] Griffiths Melinda . J. y Harrinson Susan T.L . Lipid productivity as a key characteristic for choosing algal species for biodiesel production.p.(2009).
- [14] Yoo Chang. Jun, So-Young Lee, Jae-Yon Anh, Chi-Yong y OhHee-Mock (2009). Selection of microalgae for lipid production under high levels carbon dioxide . *Bioresource technology* .(2009).
- [15] Sánchez Varo M. Raquel. Biotecnología de las microalgas.
- [16] Liu Zhi Yua, Wang Guang-Ce, Zhou Bai-Cheng. Effect of iron on growth and lipid accumulation in chlorella Vulgaris. *Bioresource technology*. (2007).
- [17] De Pauw Niels, Morales Jesús y Persoone Guido. Mass culture of microalgae in aquaculture systems :Progress and constraints. Laboratory for maryculture, state University of ghent.
- [18] Brennan Liam y Owende, Philip . Biofuels from microalgae -A review of technologies for production , pocessing and extractions of biofuels and co-producto. (2009).

- [19] Harun Raizif, Singh Manjinder, Forde Gareth M y Danquah Michael k. *Bioprocess engineering of microalgae to produce a variety of consumer products*. Renewable and sustainable energy reviews . (2009).
- [20] Um Byung-Hwan, Kim Young-Soo. A chance for Korea to advance algal-biodiesel technology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. (2009).
- [21] How to grow Your Own Spirulina, sell algae oil and other value-added products. (2006).
- [22] Adriana Garibay Hernández, Rafael Vázquez-Duhalt, M. Del Pilar Sánchez Saavedra, Leobardo Serrano Carreón, Alfredo Martínez Jiménez. Biodiesel a Partir de Microalgas; Instituto de Biotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México.
- [23] Lardon Laurent , Hélias Arnaud, Silave Bruno, Jean- Philippe steyer y Bernard Olivier. *Life-Cycle Assessment of Biodiesel Production from Microalgae*. (2009).
- [24] Nyomi Duman, Qui Ying, Danquah Michael K, Forde Gareth M y Hoadley Andrew. Dewatering of microalgal Cultures: A major bottleneck to algae-based fuels. *Journal of renewable and sustainable energy*.(2010).
- [25] Harith Tuan Zuharlida, Yusoff Fatimah Mohd, Mohamed Mohd Shamzi, Sheriff Mohamed, Din Mohamed y Ariff Arbakariya B. Effect of different flocculants on the flocculation performance of microalgae ,*Chaetoceros calcitrans* , cells .*African journal of biotechnology*.(2009).
- [26] Bosma Rouke, Van Spronsen Wilm A., Tramper Johannes y Wijffels Rene H. Ultrasound, a new separation technique to harvesting microalgae .*Journal of applied Phycology*.(2003).
- [27] Tuan Harith Zuharlida, Mond Yusoff Fatimah, Shamzi Mohamed mohd, Mohamed Din Mohamed Shariff and B. Ariff Arbakariya. Effect of different

floculants on the flocculation performance of microalgae, *Chaetoceros calcitrans*, cells. *African Journal of Biotechnology*.(2009).

[28] G. Shelef, A. Sukenik, M. Green. *Microalgae Harvesting and Processing*. (1984).

[29] Restrepo Mejia, Ana Patricia , Arango Ruiz , Alvaro y Garces Giraldo, Luis Fernando . *La electrocoagulación :retos y oportunidades en el tratamiento de aguas*.(2006).

[30] Nyomi ,Duman; Qui , Ying ; Danquah, Michael K; Forde , Gareth M y Hoadley, Andrew . *Dewatering of microalgal Cultures: A major bottleneck to algae-based fuels*. *Journal of renewable and sustainable energy*. (2010).

[31] Gao, Shanshan;Yang ,Jixian; Tian, Jiayu; Ma, Fang ; Tu, Gang y Du, Maoan . (2009). *Electro-coagulation-Flotation process for algae removal*. *Journal of hazardous materials*. (2009).

[32] Tiburcio P.C,Galvez F.C.F, Cruz L.J y Gavino V.C. *Optimization of low-cost drying methods to minimize lipid peroxidation in spirulina Platensis grown in the Philippines*. 2007).

[33] Oliveria E.G, Rosa G.S, Morales M.A y Pinto L.A.A .*Characterization of thin layer drying of spirulina platensis utilizing perpendicular air flow*. *Bioresource technology*. (2009).

[34] Peralta Yeimmy, Viatcheslav kafarov, Sanchez Eduardo. *Exergy analysis for third generation biofuel production from microalgae biomass*. (2010).

[35] Meza Santos Andrea Paola, Sepúlveda Soto Astrid Juliana. *Estudio del pretratamiento metanol-ácido de la microalga chaetoceros gracilis para la obtención de azúcares reductores totales*.(2010).

[36] Richmond A. Handbook of microalgal culture: *biotechnology and applied phycology*. (2004).

[37] Vervenis C., Georghiou K., Danielidis D., Hatzinikolaou D. G., Santas P., Santas R., Corleti V. Cellulose, hemicelluloses, lignin and ash content of some organic materials and their suitability for use as paper pulp supplements bioresource technology. . *Bioresource technology*. (2007).

[38] Widjaja Arief, Chien Chao-Chang y Ju Yi-Hsu. Study of increasing lipid production from fresh water microalgae *Chlorella Vulgaris*. Journal of the Taiwan institute of chemical engineers.(2009).

[39] Macías Sánchez María Dolores, Mantell Serrano Casimiro, Rodríguez Rodríguez Miguel y Martínez de la Ossa Enrique. Kinetics of the supercritical fluid extraction of carotenoids from microalgae with CO<sub>2</sub> and ethanol as cosolvent. *Chemical Engineering Journal*. (2008).

[40] Ruiz Rodríguez Alejandro, Reglero Guillermo y Ibañez Elena. Recent trends in the advanced analysis of bioactive fatty acids. Journal of pharmaceutical and biomedical Analysis. 2009).

[41] Plaza M, Santoyo S, Jaime L, García-Blairsy Reina G, herrero M, Señorans F.J y Ibañez E. Screening for bioactive compounds from algae. Journal of pharmaceutical and biomedical Analysis. (2009).

[42] Marchetti J.M, Miguel V.U y Errazu A.F. Possible methods for biodiesel production. Renewable and sustainable Energy reviews. (2005).

[43] Demirbas Ayhan. Progress and recent trends in biodiesel fuels . Energy Conversion and management. (2009).

[44] Sharma Y.C, Singh B. y Upadhyay S.N . Advancements in development and characterization of biodiesel. (2008).

[45] Meher L.C, Vidya Sagar D. y Naik S.N . Technical aspect of biodiesel production by transesterification –a review. (2006).

[46] Vicente Gemma, Martinez Mercedes y Aracil Jose. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems .Bioresource technology. (2004).

[47] Sakai Tsutomu, Kawashima Ayato, Koshikawa Tetsuya .Economic assessment of batch homogeneous and heterogeneous alkali catalysts. Bioresource technology. (2009).

[48] Camarillo C. Carlos J. Extracción directa del biodiesel.(2009).

[49]Grompone María Antonia. Biodiesel. Facultad de ingeniería química. (2008).

## Anexo I.

microalgae species	(% dry weight biomass)	productivity (mg/L/day)	of biomass (g/L/day)	of biomass (g/m <sup>2</sup> /day)
<i>Ankistrodesmus</i> sp.	24.0–31.0	–	–	11.5–17.4
<i>Botryococcus braunii</i>	25.0–75.0	–	0.02	3.0
<i>Chaetoceros muelleri</i>	33.6	21.8	0.07	–
<i>Chaetoceros calcitrans</i>	14.6–16.4/39.8	17.6	0.04	–
<i>Chlorella emersonii</i>	25.0–63.0	10.3–50.0	0.036–0.041	0.91–0.97
<i>Chlorella protothecoides</i>	14.6–57.8	1214	2.00–7.70	–
<i>Chlorella sorokiniana</i>	19.0–22.0	44.7	0.23–1.47	–
<i>Chlorella vulgaris</i>	5.0–58.0	11.2–40.0	0.02–0.20	0.57–0.95
<i>Chlorella</i> sp.	10.0–48.0	42.1	0.02–2.5	1.61–16.47/25
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	2.0	–	2.90–3.64	72.5/130
<i>Chlorella</i>	18.0–57.0	18.7	–	3.50–13.90
<i>Chlorococcum</i> sp.	19.3	53.7	0.28	–
<i>Cryptocodinium colnii</i>	20.0–51.1	–	10	–
<i>Dunaliella salina</i>	6.0–25.0	116.0	0.22–0.34	1.6–3.5/20–38
<i>Dunaliella primolecta</i>	23.1	–	0.09	14
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	16.7–71.0	–	0.12	–
<i>Dunaliella</i> sp.	17.5–67.0	33.5	–	–
<i>Ellipsoidion</i> sp.	27.4	47.3	0.17	–
<i>Euglena gracilis</i>	14.0–20.0	–	7.70	–
<i>Haematococcus pluvialis</i>	25.0	–	0.05–0.06	10.2–36.4
<i>Isochrysis galbana</i>	7.0–40.0	–	0.32–1.60	–
<i>Isochrysis</i> sp.	7.1–33	37.8	0.08–0.17	–
<i>Monodus subterraneus</i>	16.0	30.4	0.19	–
<i>Monallanthus salina</i>	20.0–22.0	–	0.08	12
<i>Nannochloris</i> sp.	20.0–56.0	60.9–76.5	0.17–0.51	–
<i>Nannochloropsis oculata</i>	22.7–29.7	84.0–142.0	0.37–0.48	–
<i>Nannochloropsis</i> sp.	12.0–53.0	37.6–90.0	0.17–1.43	1.9–5.3
<i>Neochloris oleoabundans</i>	29.0–65.0	90.0–134.0	–	–
<i>Nitzschia</i> sp.	16.0–47.0	–	–	8.8–21.6
<i>Oocystis pusilla</i>	10.5	–	–	40.6–45.8
<i>Pavlova salina</i>	30.9	49.4	0.16	–
<i>Pavlova lutheri</i>	35.5	40.2	0.14	–
<i>Phaeodactylum tricorutum</i>	18.0–57.0	44.8	0.003–1.9	2.4–21
<i>Porphyridium cruentum</i>	9.0–18.8/60.7	34.8	0.36–1.50	25
<i>Scenedesmus obliquus</i>	11.0–55.0	–	0.004–0.74	–
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	1.9–18.4	35.1	0.19	–
<i>Scenedesmus</i> sp.	19.6–21.1	40.8–53.9	0.03–0.26	2.43–13.52
<i>Skeletonema</i> sp.	13.3–31.8	27.3	0.09	–
<i>Skeletonema costatum</i>	13.5–51.3	17.4	0.08	–
<i>Spirulina platensis</i>	4.0–16.6	–	0.06–4.3	1.5–14.5/24–51
<i>Spirulina maxima</i>	4.0–9.0	–	0.21–0.25	25
<i>Thalassiosira pseudonana</i>	20.6	17.4	0.08	–
<i>Tetraselmis suecica</i>	8.5–23.0	27.0–36.4	0.12–0.32	19
<i>Tetraselmis</i> sp.	12.6–14.7	43.4	0.30	–

Tabla 16. Contenido de lípidos y productividades de algunas especies de microalgas

## ANEXO II

### Bold's Basal Medium (BB)

<b>Stocks</b>	<b>per 400 ml</b>
(1) NaNO <sub>3</sub>	10.0 g
(2) MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	3.0 g
(3) NaCl	1.0 g
(4) K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	3.0 g
(5) KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	7.0 g
(6) CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	1.0 g
<b>(7) Trace elements solution (autoclave to dissolve):</b>	<b>per litre</b>
ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	8.82 g
MnCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	1.44 g
MoO <sub>3</sub>	0.71 g
CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	1.57 g
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0.49 g
(8) H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	11.42 g
(9) EDTA-KOH	50.0 g
KOH	31.0 g
(10) FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	4.98 g
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.0 ml
<b>Medium</b>	<b>Per litre</b>
Stock solutions <b>1 – 6</b>	10.0 ml each
Stock solutions <b>7 - 10</b>	1.0 ml each
Make up to 1 litre with glass distilled or deionised water.	

### ANEXO III

Para el aire las constantes a 305 K (32°C) son:

$$C_1=28958$$

$$C_2=9390$$

$$C_3=3012$$

$$C_4=7580$$

$$C_5=1484$$

Para el agua las constantes a 305 K (32°C) son:

$$C_1=33363$$

$$C_2=26790$$

$$C_3=2610.5$$

$$C_4=8896$$

$$C_5=1169$$

$$\text{El } C_p \text{ del aire a 305 K y 101.3 kPa es: } 1000.6 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}} = 1.0006 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}}$$

$$\text{El } C_p \text{ del agua a 305 K y 101.3 kPa es: } 1867.11 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}} = 1867.11 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}}$$

## ANEXO IV

### REACCIONES DE TRANSESTERIFICACIÓN DE TRIGLICÉRIDOS

Las reacciones de transesterificación se basan en la reacción de moléculas de triglicéridos con cadena de 15 y 23 átomos de carbono, reaccionando con alcoholes de bajo peso molecular como lo son el etanol y metanol siendo el más utilizado debido a su bajo costo, esto para producir ésteres y glicerina.

Esta reacción se desarrolla en una proporción molar de alcohol a triglicéridos de 3 a 1, reaccionando en la metanólisis 1 mol de triglicérido, con 3 moles de alcohol, con un exceso de alcohol para obtener un alto rendimiento del éster.

En la **figura 15** muestra la reacción que transforma las moléculas de triglicéridos, grandes y ramificadas, en moléculas de ésteres alquílicos, Lineales, no ramificadas, de menor tamaño y muy similares a las del diesel.

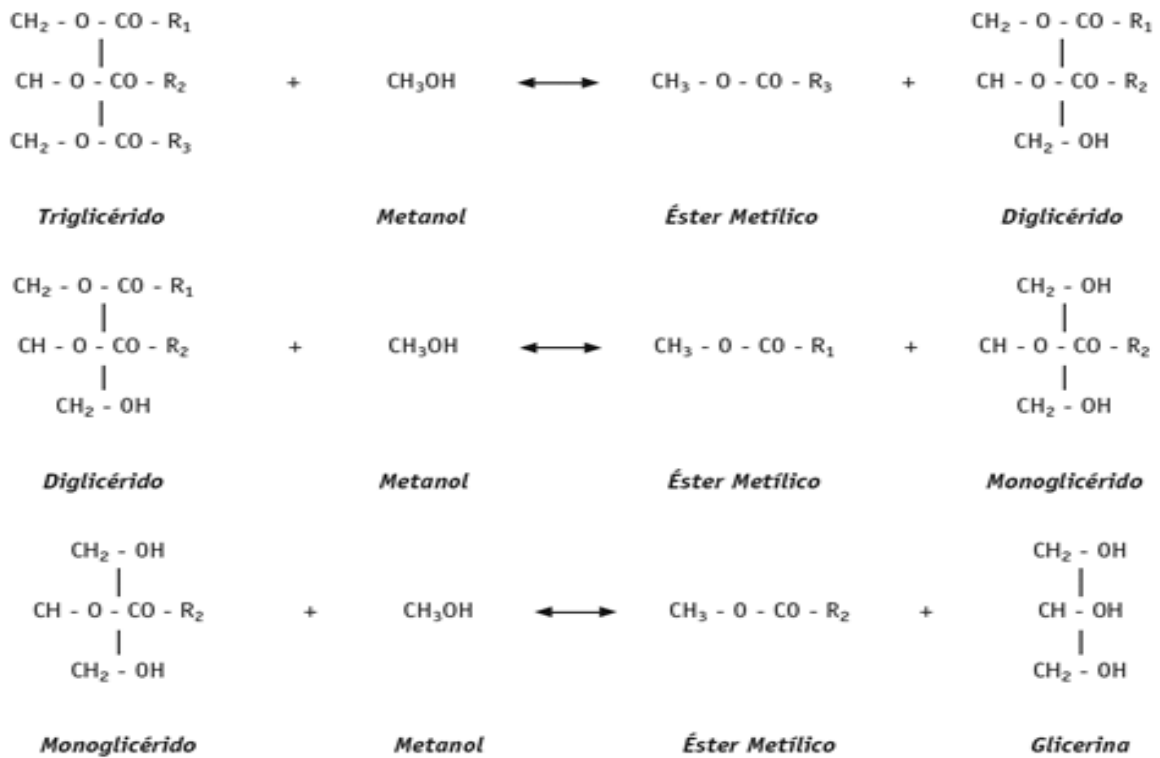
En la figura, R1, R2 y R3 son cadenas generalmente largas de ácidos grasos.

Los ácidos grasos que se presentan con mayor frecuencia en las grasas y aceites, son:

- Ácido palmítico  $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{COOH}$  (16 carbonos, saturado).
- Ácido esteárico  $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} - \text{COOH}$  (18 carbonos, saturado).
- Ácido oleico  $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$  (18 carbonos 1 doble ligadura, insaturado).
- Ácido Linoléico  $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$  (18 carbonos más doble ligadura).
- Ácido linolénico 18 carbonos, 3 dobles ligaduras.

En la **figura 19** se presentan las diferentes reacciones que tienen lugar en la transesterificación, la cual consiste químicamente en tres reacciones reversibles y consecutivas. El triglicérido es convertido consecutivamente en

diglicérido, monoglicérido y glicerina. En cada reacción un mol de éster metílico es liberado.



**Figura 19.** Reacciones que tienen lugar en la transesterificación

### Variables que afectan la reacción de transesterificación

Las principales variables que influyen en el rendimiento, conversión y cinética de la reacción de transesterificación son la calidad de la materia prima, el tipo y cantidad de catalizador, el tipo de alcohol, la relación molar alcohol/aceite y las condiciones de reacción como temperatura, presión y agitación.

#### Acidez y humedad

Los contenidos de ácidos grasos y de humedad son los parámetros determinantes de la viabilidad del proceso de transesterificación.

Para que se realice la reacción completa se necesita un valor de ácidos grasos libres, menor al 3%. Cuanto más alta es la acidez del aceite, menor es la conversión. Además, tanto el exceso como la deficiencia de catalizador pueden producir la formación de jabón, sumado a la presencia de humedad que disminuye el rendimiento de la reacción, pues el agua reacciona con los catalizadores formando jabones.

Si el aceite a utilizar para producción de biodiesel contiene alto valor de ácidos grasos, es necesario refinarlos con una neutralización, utilizando una solución de NaOH para eliminar los ácidos grasos libres. Igualmente, el proceso de catálisis ácida también se puede usar para la esterificación de estos ácidos grasos.

Los triglicéridos deben tener un valor ácido bajo y los materiales deben contener baja humedad. La adición de catalizadores de hidróxido de sodio compensa la alta acidez, pero el jabón resultante provoca un aumento de viscosidad o de formación de geles que interfieren en la reacción y en la separación del glicerol. Cuando no se dan estas condiciones los rendimientos de la reacción se reducen sustancialmente. El hidróxido y metóxido de sodio o de potasio deben mantener un grado de humedad bajo. Su contacto con el aire disminuye la efectividad del catalizador por su interacción con el dióxido de carbono y la humedad.

Actualmente, la mayor parte del biodiesel producido, procede de aceites vegetales al que se le añade metanol y un catalizador alcalino. Sin embargo hay muchos aceites de bajo costo y grasas animales que pueden ser utilizados. Su problema radica en que suelen contener gran cantidad de ácidos grasos que no se pueden convertir en biodiesel usando catalizadores alcalinos. En estos casos es necesario hacer la esterificación en dos etapas: inicialmente debe realizarse un pretratamiento para convertir los FFA en esteres metílicos con un catalizador ácido, y en un segundo paso se realiza la transesterificación con un catalizador alcalino, para completar la reacción.

## Catalizadores y tipos de catalizadores

En la reacción de transesterificación se utilizan los catalizadores para mejorar la velocidad de reacción y el rendimiento final.

### ➤ Catalizadores ácidos

Es el más adecuado cuando el aceite a utilizar tiene un alto grado de ácidos grasos y elevada humedad. Estos pueden ser: ácido sulfúrico, fosfórico, ó ácido sulfónico orgánico.

Este tipo de catalizadores pueden ser clasificados de la siguiente manera:

- Ácidos homogéneos ( $H_2SO_4$ , HCl,  $H_3PO_4$ ,  $RSO_3$ ),
- Ácidos heterogéneos (Zeolitas, Resinas Sulfónicas,  $SO_4/ZrO_2$ ,  $WO_3/ZrO_2$ ).

### ➤ Catalizadores básicos

El proceso de transesterificación con catalizadores básicos, tiene una alta conversión en un período más corto de tiempo para transformar los triglicéridos en éster metílico, presenta algunos inconvenientes porque el catalizador debe ser separado del producto final, la recuperación del glicerol puede resultar difícil, el agua alcalina resultante del proceso debe ser tratada y los ácidos grasos y el agua afectan a la reacción.

Los principales catalizadores son:

- Básicos homogéneos (KOH, NaOH)
- Básicos heterogéneos (MgO, CaO, Na/NaOH/ $Al_2O_3$ )

➤ Catalizadores Enzimáticos

Son utilizados en sistemas tanto acuosos como no acuosos, El glicerol se puede separar fácilmente, y los ácidos grasos se pueden convertir completamente en esteres alquílicos. El uso de estos catalizadores enzimáticos tiene un costo superior al de los alcalinos.

Los catalizadores enzimáticos son: Lipasas: Candida, Penicillium, Pseudomonas.

De todos los catalizadores anteriores, los que más se suelen utilizar a escala comercial son los catalizadores homogéneos básicos ya que actúan mucho más rápido y además permiten operar en condiciones moderadas, sin embargo esto implica que los glicéridos y el alcohol deben ser anhidros (<0.06% V/V) para evitar que se produzca la saponificación.

Al utilizar un catalizador ácido se requiere condiciones de temperatura elevada y tiempos de reacción largos.

➤ Reacción de saponificación



**Figura 20.** Reacción de saponificación

El triglicérido reacciona con el catalizador básico, consumiendo éste, en presencia de agua dando lugar a la formación de jabones (reacción de saponificación).

Para evitar esta reacción se debe eliminar el agua, mediante evaporación, en los aceites con altos contenidos en humedad antes de llevar a cabo la transesterificación.

#### Relación molar de alcohol / aceite y tipo de alcohol

Para que ocurra la reacción de transesterificación, la relación estequiométrica necesaria que se requiere de alcohol y triglicéridos es 3:1, para producir 3 moles de éster y 1 mol de glicerol.

Para una conversión máxima se debe utilizar una relación molar de 6:1. En cambio un valor alto de relación molar de alcohol afecta a la separación de glicerina debido al incremento de solubilidad. Cuando la glicerina se mantiene en la solución hace que la reacción revierta hacia la izquierda, disminuyendo el rendimiento de los ésteres.

#### Efecto del tiempo de reacción y temperatura

La conversión aumenta con el tiempo de reacción. La transesterificación se puede producir a diferentes temperaturas, dependiendo del tipo de aceite.

Tipo de transesterificación	Ventajas	Desventajas
Catálisis química	<ul style="list-style-type: none"> <li>a. Condiciones de reacción pueden ser controladas.</li> <li>b. Gran escala de producción.</li> <li>c. Los costos del proceso de producción son baratos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>a. Temperaturas de reacción son relativamente altas y el proceso es complejo.</li> <li>b. El proceso de eliminación es más complejo.</li> <li>c. El proceso necesita</li> </ul>

	<p>d. El metanol producido en el proceso puede ser reciclado.</p> <p>e. Alta conversión de la producción.</p>	<p>mucha energía.</p> <p>d. Necesita una instalación para el reciclo del metanol.</p> <p>e. Las aguas residuales contaminan el ambiente.</p>
Catálisis enzimática	<p>a. Condiciones de reacción moderada.</p> <p>b. La pequeña cantidad de metanol requerida en la reacción.</p> <p>c. No tiene la contaminación al ambiente natural.</p>	<p>a. Limitación de la conversión de la enzima en cadenas cortas de ácidos grasos.</p> <p>b. Productos químicos existentes en el proceso de producción son venenosos para la enzima.</p>
Técnica con fluido supercrítico	<p>a. Facilidad de controlar.</p> <p>b. Es rápida y segura.</p> <p>c. Amigable con el ambiente.</p>	<p>a. Altas temperatura y alta presión en las condiciones de reacción</p>

**Tabla 17. Tipos de transesterificación.**