

**EVALUACIÓN EXERGÉTICA DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE  
BIODIESEL A PARTIR DE BIOMASA DE MICROALGAS**

**YEIMMY YOLIMA PERALTA-RUIZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA  
BUCARAMANGA**

**2013**

**EVALUACIÓN EXERGÉTICA DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE  
BIODIESEL A PARTIR DE BIOMASA DE MICROALGAS**

**YEIMMY YOLIMA PERALTA-RUIZ**

**Tesis de maestría presentada para optar por el título de  
Magister en Ingeniería Química**

**DIRECTOR**

**Dr. Sc. Viatcheslav Kafarov**

**Profesor Titular Universidad Industrial de Santander**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA  
BUCARAMANGA**

**2013**

## DEDICATORIA

*A Dios, por toda su paciencia y comprensión.*

*A Ángel por su compañía y apoyo incondicional.*

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios por mi vida.

A mi familia por su apoyo incondicional.

A Ángel por ser parte de mi vida y permitirme ser parte de la suya.

A los amigos que nunca se han ido, los que se fueron y los que llegaron.

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN .....	16
1. PANORAMA GENERAL DE LA BIOTECNOLOGÍA DE MICROALGAS Y DEL ANÁLISIS EXERGÉTICO DE PROCESOS .....	21
1.1 CADENA DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE MICROALGAS.....	24
1.1.1 Cultivo de la biomasa.....	24
1.1.2 Cosecha y secado de microalgas .....	28
1.1.3 Extracción del aceite de microalgas.....	31
1.1.4 Extracción de otros metabolitos de microalgas.....	36
1.1.5 Transformación de metabolitos de microalgas a biocombustibles .....	37
1.2 ANÁLISIS EXERGÉTICO .....	41
1.2.1 Características del Análisis exergético .....	42
1.2.2 Metodología del Análisis exergético.....	42
1.3 REFERENCIAS .....	46
2. MODELADO Y SIMULACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LA BIOMASA DE MICROALGAS Y SUS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS.....	57
2.1 SELECCIÓN DE MICROALGAS .....	57
2.2 SIMULACIÓN DE PROCESOS .....	62
2.3 REFERENCIAS .....	65
3. ANÁLISIS EXERGÉTICO DEL CULTIVO Y LA COSECHA DE BIOMASA DE MICROALGAS.....	67
3.1 CULTIVO DE MICROALGAS.....	67
3.1.1 Estanques Abiertos.....	67
3.1.2 Fuentes de CO <sub>2</sub> .....	69
3.1.3 Las fuentes de nitrógeno.....	69

3.2 COSECHA DE LA BIOMASA.....	70
3.2.1 Floculación química .....	71
3.2.2 Biofloculación o floculación microbiana .....	71
3.3 MATERIALES Y MÉTODOS.....	72
3.3.1 Estrategia de cultivo.....	72
3.3.2 Estrategia de Cosecha.....	75
3.3.3 Balance exergético. ....	75
3.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	75
3.5 CONCLUSIONES .....	81
3.6 REFERENCIAS .....	82
4. EVALUACIÓN DE ALTERNATIVAS PARA LA EXTRACCIÓN DE ACEITE DE MICROALGAS BASADO EN ANÁLISIS EXERGÉTICO.....	86
4.1 MATERIALES Y MÉTODOS.....	86
4.1.1 Simulación de las alternativas de extracción .....	87
4.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	91
4.2.1 Simulación de tres métodos de extracción de aceite de microalgas basados en solventes.....	91
4.2.2 Análisis exergético de los métodos de extracción de aceite de microalgas. ....	100
4.3 CONCLUSIONES .....	106
4.4 REFERENCIAS .....	107
5. ANÁLISIS EXERGÉTICO DE LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE DE MICROALGAS MEDIANTE DOS RUTAS: TRANSESTERIFICACIÓN BÁSICA Y ESTERIFICACIÓN- TRANSESTERIFICACIÓN.....	110
5.1 BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE DE MICROALGAS.....	110
5.1.1 Transesterificación de aceite de Microalga .....	110
5.1.2 Esterificación- transesterificación .....	111
5.2 MATERIALES Y MÉTODOS.....	112
5.2.1 Simulación de las rutas de producción de biodiesel .....	112
5.2.2 Análisis exergético de la producción de biodiesel.....	114

5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	115
5.4 CONCLUSIONES .....	118
5.5 REFERENCES .....	119
6. EVALUACIÓN EXERGÉTICA DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIOETANOL A PARTIR DE BIOMASA RESIDUAL DE MICROALGAS .....	122
6.1 DESCRIPCIÓN DE TECNOLOGÍAS .....	123
6.1.1 Pretatamiento.....	123
6.1.2 Hidrólisis y fermentación.....	124
6.1.3 Separación.....	125
6.2 SIMULACIÓN DE LAS RUTAS PROPUESTAS .....	126
6.2.1 Simulación del pretratamiento con ácido diluido.....	126
6.2.2 Simulación de la hidrólisis de celulosa.....	128
6.2.3 Simulación de las tecnologías SHF, SHCF y SSCF. ....	129
6.2.4 Destilación y tamices moleculares .....	131
6.3 DESARROLLO METODOLÓGICO DE LA EVALUACIÓN EXERGÉTICA. ...	132
6.4 RESULTADOS Y DISCUSSION .....	133
6.5 CONCLUSIONES .....	136
6.5 REFERENCIAS .....	137
7. ANALISIS EXERGETICO GLOBAL DE LA CADENA DE PRODUCCION DE BIOCOMBUSTIBLES A PARTIR DE BIOMASA DE MICROALGAS .....	139
8. CONCLUSIONES .....	142
8.1 CONCLUSIONES GENERALES DE LA INVESTIGACION .....	142
BIBLIOGRAFIA.....	144

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág</b>
Tabla 1. Contenido de aceite de algunas especies de microalgas .....	57
Tabla 2. Composición modelada de la microalga <i>Chlorella</i> sp. ....	59
Tabla 3. Exergías químicas específicas de los principales componentes.....	64
Tabla 4. Composición de agua de mar .....	73
Tabla 5. Composición de la corriente de chimenea .....	74
Tabla 6. Principales características de la tecnología de cultivo .....	76
Tabla 7. Requerimientos energéticos del cultivo y de la cosecha.....	77
Tabla 8. Principales características del sistema de cosecha .....	78
Tabla 9. Exergía de las principales entradas y salidas del sistema .....	79
Tabla 10. Exergía de los requerimientos energéticos del proceso.....	79
Tabla 11. Composición y principales condiciones de las corrientes de proceso para la extracción de aceite de microalgas con la mezcla etanol-hexano (EHE).....	95
Tabla 12. Principales corrientes de proceso y condiciones operativas para la extracción de aceite de microalgas mediante la mezcla de metanol-cloroformo (SHE).....	98
Tabla 13. Principales entradas y salidas de exergía del proceso de pretratamiento térmico de la biomasa de microalgas.....	101
Tabla 14. Consumo de energía de los principales equipos utilizados en las rutas de extracción de aceite de microalgas evaluados.....	102
Tabla 15. Principales entradas y salidas de exergía del proceso de extracción HBE .....	105
Tabla 16. Principales entradas y salidas de exergía de las rutas 1 y 2.....	116
Tabla 17. Condiciones de operación del reactor de pretratamiento.....	127
Tabla 18. Condiciones de operación del reactor de hidrólisis enzimática.....	128
Tabla 19. Condiciones del reactor de fermentación para las rutas evaluadas ....	131

Tabla 20. Algunas Condiciones del diseño propuesto .....139  
Tabla 21. Tecnología seleccionada .....139

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág</b>
Figura 1. Productividad de diferentes fuentes de aceites vegetales y animales. ...	58
Figura 2. Molécula de ácido graso libre C14: creada en Symyx Draw.....	63
Figura 3. Molécula de triglicérido TAG14: 00 creada en Symyx Draw .....	63
Figura 4. Estanque abierto artificial con una rueda de paletas. ....	68
Figura 5. Estanque abierto con rueda de paletas. ....	74
Figura 6. Balance global de masa.....	76
Figura 7. Sistema de floculación química con agitación hidráulica .....	78
Figura 8. Balance exergético del sistema cultivo-cosecha.....	80
Figura 9. Diagrama de flujo de los métodos de extracción de aceite de microalgas evaluados exergéticamente .....	90
Figura 10. Simulación del método extracción de aceite de microalgas utilizando hexano (HBE). ....	92
Figura 11. Simulación de la extracción de aceite de microalgas usando la mezcla de etanol-hexano (EHE). ....	95
Figura 12 . Simulación de la extracción de aceite de microalgas usando la mezcla de metanol-cloroformo (SHE). ....	98
Figura 13. Resultados del análisis exergético de la etapa de tratamiento térmico de la biomasa de microalgas .....	101
Figura 14. Exergía destruida por etapa para los métodos de extracción de aceite de microalgas evaluados .....	103
Figura 15. Resultados del análisis exergético.....	104
Figura 16. Producción de biodiesel a partir de biomasa de microalgas con la ruta uno: transesterificación básica.....	115
Figura 17. Producción de biodiesel a partir de biomasa de microalgas con la ruta dos: esterificación- transesterificación .....	115

Figura 18. Análisis exergético comparativo de las rutas 1 y 2 de producción de biodiesel.....	117
Figura 19. Esquema etapa de Pretratamiento para las tres rutas.....	127
Figura 20. Esquema etapa de Neutralización para las tres rutas.....	128
Figura 21. Esquema etapa de Hidrólisis Enzimática.....	129
Figura 22. Esquema etapa de fermentación RUTA 1 y RUTA 2.....	130
Figura 23. Esquema etapa de fermentación RUTA 3 .....	130
Figura 24. Esquema etapa de destilación.....	132
Figura 25. Resultados del análisis exergético.....	134
Figura 26. Irreversibilidades y eficiencias exergéticas por etapas y globales .....	135
Figura 27. Irreversibilidades por kilogramo de etanol en cada etapa.....	135
Figura 28. Análisis exergético del diseño propuesto.....	140
Figura 29. Análisis exergético comparativo de cada una de las etapas del diseño propuesto.....	141

## RESUMEN

**TITULO:** ANÁLISIS EXERGÉTICO DE LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE BIOMASA DE MICROALGAS \*

**AUTOR:** YEIMMY YOLIMA PERALTA RUIZ \*\*

**PALABRAS CLAVES:** Microalga, Biocombustibles de tercera generación, Biodiesel, Bioetanol, Exergía.

### DESCRIPCIÓN

En la búsqueda de energías renovables, los biocombustibles de tercera generación se han convertido en una alternativa innovadora que ofrece una amplia variedad de beneficios excepcionales. El análisis de exergía es una herramienta útil para medir la cantidad y calidad de las fuentes de energía y analiza la sostenibilidad del proceso. Esta metodología requiere el análisis de los flujos de materiales y energía de cada etapa del proceso de producción.

En este estudio el análisis de exergía se aplicó en dos escenarios con una capacidad de producción de 100 toneladas por año de biodiesel a partir de biomasa de microalgas. *Chlorella vulgaris* fue utilizado como especie de referencia. Esta cepa se ha estudiado ampliamente y se conocen sus características, también es una de las especies que tiene un porcentaje más alto de lípidos. En el primer escenario se mostró un proceso básico para la producción de biodiésel, que comprende los siguientes pasos: cosecha, cultivo, secado, extracción de aceite, transesterificación, separación y el lavado del biodiesel. En el segundo escenario se llevó a cabo un pretratamiento de ácido en la etapa de extracción de la biomasa residual para asegurar que no halla presencia de lignina que impide su utilización como materia prima para un proceso de producción de etanol. El etanol producido es utilizado como coproducto.

Las variables termodinámicas se determinaron para todos las etapas del proceso y luego las corrientes de exergía utilizando el software ASPEN-PLUS®. Finalmente la eficiencia exergética se calculó para el proceso general en cada escenario. Los resultados confirman el potencial de la tercera generación de biocombustibles microalgas como fuente de energía La biomasa seca fue una de las etapas más críticas con pérdida significativa de exergía; algunas mejoras técnicas para el proceso se presentan, con el fin de reducir las irreversibilidades.

---

\* Tesis de Maestría

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, Maestría en Ingeniería Química, Director: Dr. Sc. Viatcheslav Kafarov.

## ABSTRACT

**TITLE:** EXERGY ANALYSIS FOR THIRD GENERATION BIOFUEL PRODUCTION FROM MICROALGAE BIOMASS OF MICROALGAE\*

**AUTHOR:** YEIMMY YOLIMA PERALTA RUIZ\*\*

**KEYWORDS:** Microalgae, Third generation biofuels, Biodiesel, Bioethanol, Exergy.

### DESCRIPTION:

In the search for renewable energy, third generation biofuels have become an innovative alternative that offers a wide variety of exceptional benefits. Exergy analysis is a useful tool for measure the quantity and quality of the energy sources and analyzes the process sustainability. This methodology requires analyzing material and energy flows of each stage of the production process.

In this study exergy analysis was applied on two scenarios taking a production capacity of 100 ton per year of biodiesel from microalgae biomass. *Chorella vulgaris* was used as reference specie. This strain has been widely studied and their characteristics are known, also one of the species that has a higher percentage of lipids. In the first scenario a basic process for biodiesel production is showed, comprising the following steps: growing, drying, oil extraction, transesterification, separation and washing the biodiesel. In the second scenario was performed a pretreatment acid in the residual biomass extraction step to ensure there is no presence of lignin that impedes their utilization as raw material for an ethanol production process. The ethanol produced was feed in the transesterification step of the biodiesel production process.

Thermodynamic variables as entropy, enthalpy, Gibbs free energy were determined for all process steps and exergetic losses using the software ASPEN-PLUS®. Finally the exergetic efficiency was calculated for the overall process in each scenario. The results confirm the potential of third generation biofuels microalgae as an energy source The dried biomass was one of the most critical stages with significant loss of exergy; some technical improvements for the process are presented, in order to reduce the irreversibilities.

---

\* Master thesis

\*\* Faculty of Physicochemical Engineering, School of Chemical Engineering. Master in Chemical Engineering. Director Dr. Sc. Viatcheslav Kafarov

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el uso continuado de combustibles derivados del petróleo es reconocido como insostenible debido al agotamiento de los suministros y su contribución a la contaminación del medio ambiente. La necesidad de los países desarrollados no productores de petróleo de combustibles de importación, la preocupación generalizada por el aumento de la temperatura media mundial debido al desequilibrio de los procesos naturales, como el ciclo del carbono, además de las políticas ambientales de reciente creación, han favorecido el aumento de la investigación, desarrollo y uso de energías limpias y renovables en todo el mundo, sobre todo aquellos que pueden sustituir a los combustibles fósiles utilizados en el transporte.

Los biocombustibles ofrecen muchos beneficios asociados con la seguridad energética, la estabilidad económica y la reducción del impacto ambiental de los gases de efecto invernadero, sin embargo, este tipo de combustibles presenta algunos riesgos y problemas asociados con su expansión: el uso de los alimentos como materia prima para la producción de biocombustibles, puede aumentar el precio de estos recursos alimenticios que afectan a la sociedad. El aumento de la superficie dedicada a los cultivos energéticos puede afectar a las áreas de protección del medio ambiente y generar impactos negativos, Además, algunos sectores de la opinión declara que los biocombustibles no son sostenibles debido que para la producción de una unidad de energía contenida en el combustible biológico, es necesario utilizar un una mayor cantidad de energía, presentando un balance energético negativo.

Una solución a este problema es el uso de materias primas que no se utilicen como fuente de alimentación humana. Los biocombustibles de tercera generación son aquellos producidos a partir de microorganismos y se están convirtiendo en

una alternativa promisorio ya que evita la discusión alimentos versus combustibles. Algunas especies de microalgas bajo condiciones de cultivo adecuadas pueden contener más de 70% de su peso en lípidos, valor que excede el contenido presentado en materias primas convencionales que se utilizan para la producción de biodiesel. Las microalgas no necesitan grandes extensiones de tierras de cultivo y pueden crecer en casi cualquier espacio cerrado, con altas tasas de producción, adicionalmente, los equipos para el cultivo de microalgas se pueden ubicar en tierras que no son útiles para la producción de alimentos. Además de estas ventajas, las algas requieren CO<sub>2</sub> para su crecimiento, y este puede ser obtenido a partir de las emisiones de gases producidos en los procesos industriales, compensando significativamente las emisiones causadas durante la producción y uso. Los biocombustibles producidos a partir de microalgas son libres de azufre, no es tóxico y biodegradable.

Colombia es un país con altos niveles de dependencia de los combustibles fósiles. La perspectiva de tener que importar petróleo a mediano plazo, junto con la expectativa frente a los mercados emergentes de energía renovable, explica en gran medida el creciente interés en torno a los biocombustibles en el país. Colombia tiene grandes ventajas en el campo de los biocombustibles, cuenta con una rica biodiversidad, variedad de climas y una irradiación alta y constante de sol derivada de su situación geográfica, características especialmente atractivas para la producción de biocombustibles de tercera generación. Además la biodiversidad de microalgas permite contar con cepas con una alta cantidad de lípidos, que proporcionan un mayor rendimiento en la producción de biodiesel, facilitando el proceso de cultivo y la recolección de la biomasa, por estas razones, el desarrollo de la cadena de producción de biodiesel de microalgas en Colombia es bastante atractivo desde varios puntos de vista.

Teniendo en cuenta las ventajas relacionadas con los beneficios de los biocombustibles, el potencial de Colombia para la producción de cultivos energéticos de tercera generación, y las incertidumbres inherentes la sostenibilidad del proceso en términos de energía, es necesario llevar a cabo un estudio de la producción de biodiesel a partir de microalgas teniendo en cuenta el punto de vista energético.

El Análisis exergético es una técnica de análisis termodinámico basado en la segunda ley de la termodinámica, que ofrece una alternativa para evaluar, analizar y comparar las tecnologías existentes y emergentes. Mediante el cálculo de la eficiencia exergética se puede proporcionar una valoración y estimación de que tan cerca se encuentra un proceso de la idealidad, identificando irreversibilidades presentes en cada una de las etapas del proceso.

En el presente trabajo, la producción de biodiesel a partir de microalgas y el uso de la biomasa residual para la producción de bioetanol se evaluó utilizando la metodología de análisis de exergético, reforzado por el modelado robusto de la composición de la cepa de microalga en comparación con los modelos que se encuentran en la literatura especializada en microalgas y el uso de ingeniería de procesos asistida por computador para la simulación de las tecnologías, lo cual permite una aproximación del proceso a la escala industrial . Asimismo, se pretende proponer soluciones para mejorar el proceso y facilitar la toma de decisiones sobre la viabilidad de la producción de biocombustibles a partir de microalgas en Colombia.

En el primer capítulo de este libro, se encuentra una visión global sobre los biocombustibles de primera, segunda y tercera generación, además, se explican las diferentes etapas del proceso que comprende la producción de biodiesel a partir de microalgas, y se describen las tecnologías existentes y emergentes más relevantes disponibles en cada etapa, también, se describen conceptos generales

relacionados con el concepto de exergía, la metodología de análisis exergético y expresiones matemáticas utilizadas para la evaluación de la cadena de producción de biodiesel de tercera generación.

En segundo capítulo, se describe el modelado robusto de la cepa microalgas utilizada para el análisis de exergía de la cadena de producción de biodiesel, que incluye aminoácidos, triglicéridos, ácidos grasos y carbohidratos, mostrando las principales diferencias con los modelos utilizados para simulaciones de procesos basados en microalgas reportados en la literatura, tales como los cálculos de los diferentes parámetros necesarios para el análisis de exergía basado en el modelo desarrollado, además, se presenta una visión general de la simulación de procesos usando software especializado.

En tercer capítulo, se estudió la producción y las etapas de concentración de la biomasa, la estrategia de cultivo seleccionada se describe y analiza desde el punto de vista energético, así como la tecnología de cosecha, las variaciones dentro de la tecnología se evaluaron desde el punto de vista energético, y se eligió la mejor alternativa, por último, se realizó un análisis de exergía del cultivo y las fases de cosecha.

El capítulo cuatro está dedicado a la evaluación de tres alternativas de extracción de aceite de microalgas basada en solventes, cada método se simuló a gran escala y con mayor nivel de detalle en comparación con los trabajos más novedosos presentados en la literatura, utilizando un software industrial dedicado a la simulación de procesos. Los balances de masa, energía y exergía fueron desarrollados y se realizó el análisis de exergía para cada alternativa; con los resultados obtenidos, se hizo una comparación y se seleccionó el mejor método evaluado desde el punto de vista energético.

En el capítulo cinco, se estudió la transformación del aceite extraído de biomasa de microalgas a biodiesel, se simularon dos rutas a gran escala para la producción de ésteres metílicos, finalmente se desarrolló el análisis de exergía para cada ruta y se seleccionó la mejor tecnología desde el aspecto energético.

En el capítulo seis, se propone un proceso complementario para la producción de bioetanol a partir de la biomasa residual de microalgas después de la extracción del aceite, para esta alternativa, tres rutas de producción de bioetanol de microalgas fueron simuladas, se evaluó cada ruta utilizando la metodología de análisis exergético, y con los resultados obtenidos, se seleccionó la alternativa más conveniente desde el punto de vista energético.

Por último, en el capítulo siete se sintetizaron los resultados obtenidos en los capítulos anteriores de este libro para las diferentes etapas y se llevó a cabo el análisis exergético global de la cadena de producción, generando un diagnóstico general de la cadena de producción. Finalmente se formularon las conclusiones generales del trabajo desarrollado y todas las recomendaciones para futuras investigaciones en este tema.

## **1. PANORAMA GENERAL DE LA BIOTECNOLOGÍA DE MICROALGAS Y DEL ANÁLISIS EXERGÉTICO DE PROCESOS<sup>1</sup>**

En la actualidad, el uso continuado de combustibles derivados del petróleo es reconocido como insostenible, debido a su origen no renovable que conecta directamente la producción de petróleo con la disminución progresiva de las reservas disponibles, generando consecuencias como el aumento de los precios de los combustibles fósiles en todo el mundo (Tverberg, 2012). Desde el punto de vista ambiental, el consumo creciente de combustibles fósiles para el transporte aumenta las emisiones de gases de combustión que contribuyen a la contaminación del medio ambiente por liberación de CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, entre otros.

Estos factores económicos y ambientales favorecieron el surgimiento de nuevas políticas relacionadas con el apoyo de la investigación, el desarrollo y el uso de fuentes alternativas de energía y combustibles renovables, principalmente aquellos que pueden sustituir a los combustibles fósiles utilizados en el transporte, denominados biocombustibles. Este desarrollo debe tener en cuenta que la producción de energía, bienes y servicios son necesarios, pero deben ser enmarcados en la sostenibilidad social, económica y ambiental (Chisti, 2007).

Los biocombustibles de primera generación se obtienen a partir de cultivos como la caña de azúcar (Goldemberg, Coelho y Guardabassi, 2008), la remolacha (Mortimer, Elsayed, & Horne, 2004), el maíz (Franceschin, Zamboni, Bezzo y Bertucco, 2008), y la soya ( Olivares-Carrillo y Quesada-Medina, 2011). Estos son producidos a partir de azúcares, aceites vegetales o grasas animales utilizando tecnologías convencionales, tales como la fermentación y la transesterificación, los biocombustibles más comunes son el biodiesel, el bioetanol y el biogás. En la

---

<sup>1</sup> Este capítulo se basa en el artículo "Evaluation of alternatives for microalgae oil extraction based on exergy analysis". De los autores Yeimmy Peralta-Ruiz, Angel González-Delgado, y Viatcheslav Kafarov, publicado en la revista Applied Energy, Vol. 101, 226 – 236.

actualidad, los biocombustibles de primera generación en los que mayor esfuerzo se ha invertido para su estudio, desarrollo y comercialización son el etanol a partir de la caña de azúcar (Dias et al., 2010) y del maíz, y el biodiesel a partir de semillas oleaginosas (Singh y Singh, 2010).

Las ventajas de los biocombustibles de primera generación son la conocida productividad de los cultivos utilizados para la obtención de las materias primas (aceite y azúcar), unas condiciones de cultivo ampliamente estudiadas y bien establecidas, la facilidad para extraer las materias primas de los biocombustibles y unas tecnologías maduras para su transformación en biocarburantes (etanol o biodiesel). Sin embargo, la sostenibilidad de la producción de estos biocombustibles ha sido fuertemente cuestionada por la gran demanda de superficie para los cultivos necesarios en su producción (Mueller, Anderson & Wallington, 2011), además, compiten directamente con la industria alimentaria sobre el uso de la misma materia prima y la necesidad de tierras para el desarrollo del cultivo (Naik, Goud, Rout y Dalai, 2010). Y por último, su producción da lugar a una enorme tensión en los mercados mundiales de alimentos, incluso se ha dicho que el balance de carbono de bioetanol a partir de maíz puede ser menos favorable que el balance generada por el uso de combustibles fósiles (Searchinger et al., 2008).

Los biocombustibles de segunda generación se producen a partir de una variedad de materias primas que no son fuentes de alimentos. Estos incluyen material lignocelulósico resultantes de las actividades agro-industriales, tales como la extracción de azúcar o aceite (bagazo de caña, cáscara de arroz y desechos de la producción de maíz), entre otros (Carrquiry, Xiaodong y Govinda, 2011). Los biocombustibles de segunda generación prometen ser más beneficiosos que los biocombustibles de primera generación en términos de uso eficiente de la tierra y el manejo adecuado del medio ambiente. La mayoría de los procesos y tecnologías para la producción de biocombustibles de tercera generación están

aún en la etapa pre-comercial (plantas piloto, plantas de demostración) (Goh & Lee, 2011). Estos biocombustibles no se han enfrentado a los problemas mencionados anteriormente para los biocombustibles de primera generación en relación a la competencia directa con los alimentos. Sin embargo, existe una gran preocupación acerca de la competencia en el uso de la tierra y los cambios causados a la misma (Nigam y Singh, 2011).

Los biocombustibles de tercera generación se derivan de microorganismos, tales como levaduras, hongos y microalgas, algunos de estos microbios pueden biosintetizar y acumular grandes cantidades de lípidos y/o azúcares. Hongos como el *Trichosporon fermentans* se han estudiado para la producción de aceite microbiano y la preparación de biodiésel (Zhu et al., 2008, Huang et al., 2009), sin embargo, la fuente más atractiva para la producción de biocombustibles tercera generación son microalgas.

Las microalgas son microorganismos unicelulares o multicelulares que pueden ser procariotas como las cianobacterias y eucariotas como algas verdes, algas rojas y diatomeas (Singh y Gu, 2010). La eficiencia fotosintética de las microalgas es alrededor de 50 veces mayor que la de las plantas terrestres (Scragg et al, 2002). Las microalgas han sido recientemente redescubierta como candidatas prometedoras para aplicaciones biotecnológicas y sistemas de producción de energía eficientes (Amaro, Guedes y Malcata, 2011). Dependiendo de la cepa, las microalgas pueden crecer en una amplia gama de temperaturas, rangos de pH y disponibilidad de nutrientes. Ellas tienen una tasa de crecimiento entre 20 y 30 veces mayor que otros cultivos que son fuentes tradicionales de biocombustibles, algunas especies de microalgas tienen la capacidad de producir hasta 20 veces más aceite por unidad de área que la palma, y en algunos casos, el contenido de aceite puede superar el 80% en seco peso de la biomasa si es cultivada bajo las condiciones apropiadas (Chisti, 2007).

Las microalgas pueden crecer en climas cálidos, tropicales y subtropicales, para la producción de biomasa que sólo requieren agua, algunos nutrientes, una fuente de carbono y una alta y constante irradiación solar. La mayoría de los estudios relacionados con la producción de biocombustibles tercera generación se centran en la producción de biodiesel a partir de aceite de microalgas, donde el rendimiento del biodiesel depende de la composición de los triglicéridos, que representan más de 70% del contenido en lípidos de la cepa (Bigogno et al., 2002), así como de la productividad de la biomasa y de las eficiencias de extracción y transformación. En términos generales, un triglicérido es una molécula de glicerol esterificado con tres ácidos grasos, los triglicéridos reaccionan con un alcohol para formar biodiesel con glicerol como co-producto.

## **1.1 CADENA DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE MICROALGAS**

**1.1.1 Cultivo de la biomasa.** La transformación de metabolitos de microalgas en biocombustibles está compuesta por varias etapas, comenzando con el cultivo de la biomasa, las microalgas pueden cultivarse en fotobiorreactores que ofrecen altas productividades de biomasa, control de la contaminación del cultivo y una iluminación adaptable, estanques abiertos que pueden ser naturales (por ejemplo, sistemas de lagunas y lagos) o sistemas artificiales (por ejemplo, tanques o fermentadores para cultivos heterótrofos y estanques de rodadura) que requieren bajo consumo de energía y son de fácil mantenimiento. Esta condición de cultivo en medio acuoso, hace posible el uso de tierras no cultivables para el montaje fotobiorreactores o la construcción de estanques abiertos. Las microalgas también puede ser cultivadas utilizando como medio de cultivo de aguas residuales domésticas o industriales, o agua de mar.

Existe también el cultivo de dos etapas, que es un proceso en el que se manipulan las condiciones de crecimiento de la biomasa términos de la frecuencia de suministro y la concentración de nutrientes con el fin de aumentar la tasa de

producción de biomasa y el contenido de lípidos de las microalgas, la primera etapa busca el incremento del número de células y su tamaño, mientras que en la segunda etapa, se presta más atención a la manera de enriquecer el porcentaje de lípidos de cada célula. Esta idea se basa en la naturaleza de microalgas, que responden activamente a la falta o al exceso de nutrientes. La intensidad de la luz que reciben las células tiene diferentes efectos sobre el rendimiento del cultivo, ya que algunas especies de microalgas requieren de energía más o menos luz para llevar a cabo el proceso de fotosíntesis. Una intensidad de luz entre 76 y 600  $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$  puede ser aplicada al cultivo de microalgas, obteniendo mejores productividades cuando se aplica una intensidad de luz de 76  $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$  en la primera etapa y una intensidad más alta (alrededor de 240  $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$ ) para la segunda etapa (Fábregas et al., 2001).

Una alta concentración de nitrógeno es importante durante la primera etapa del proceso de cultivo para apoyar la reproducción de las células de microalgas, pero la concentración de nitrógeno se debe disminuir en segunda etapa de transformación del carbono en lípidos en lugar de proteínas. El agotamiento de la fuente de nitrógeno afecta el consumo intracelular para apoyar la división celular. Por lo tanto, el cultivo bajo niveles de nitrógeno empobrecidos también inhibe el crecimiento de microalgas. Una fuente de nitrógeno orgánica puede ser una alternativa para reducir el coste del cultivo de microalgas, esta fuente se puede obtener de otra biomasa. La urea puede ser también utilizada como fuente de nitrógeno, de acuerdo con los resultados reportados por Shi, Zhang y Chen (2000).

La producción de biomasa de microalgas se puede hacer mediante absorción de energía de la luz (fotótrofo) o mediante el consumo de una fuente de carbono orgánico (heterótrofo) independiente de una fuente de luz, en el cultivo de microalgas fotótrofas, las células dependen de la luz para reproducirse. La energía absorbida de la luz se almacena y se utiliza en el ciclo de Calvin para producir

glucosa. El cultivo de microalgas fototróficas produce una cantidad de lípidos más baja en comparación con el cultivo heterótrofo, aunque un suministro adicional de CO<sub>2</sub> puede aumentar el contenido de lípidos y la productividad de la biomasa. Algunas cepas de microalgas como *Chlorella* pueden crecer bajo condiciones fototróficas o heterotróficas. En el cultivo heterótrofo, el costo de la fuente de carbono es uno de los temas más discutidos, en el crecimiento heterótrofo, el rendimiento y el contenido de lípidos dependen además de los factores mencionados anteriormente, del tipo y la concentración de carbono en el medio de cultivo.

Algunas fuentes de carbono orgánico utilizadas en el cultivo de microalgas incluyen glicerol, glucosa y el sorgo dulce. Se ha reportado que una concentración tolerable de glicerol por parte de las microalgas está en el rango de 0,7-10% (Wu, Yu y Lin, 2005), estos autores también demostraron que una concentración de glucosa de 0,5-8% como fuente de carbono, da como resultado un contenido de lípidos de hasta 44%, finalmente, cuando utilizando un 50% de jugo de sorgo dulce se añade al medio de cultivo en lugar de glucosa, se puede lograr un contenido de lípidos de 73,4% (Liang et al., 2010).

Los fotobiorreactores para el cultivo de microalgas pueden clasificarse en varios tipos, incluyendo tubulares, de placa plana, anulares y fotobiorreactores iluminados internamente. El reactor tubular vertical es el tipo más popular de fotobiorreactor, este presenta una alta relación superficie a volumen, bajo costo en comparación con otros fotobiorreactores, bajo crecimiento de células en la pared, alta eficiencia de solubilización de CO<sub>2</sub> y alta eficiencia de uso de luz solar. Los fotobiorreactores tubulares pueden ser utilizados individualmente o dispuestos en paralelo para un mejor consumo de CO<sub>2</sub>, el principio fundamental en todos los diseños de fotobiorreactores es reducir la trayectoria de la luz y por lo tanto aumentar la luz disponible para cada célula. Sin embargo, el diseño de un fotobiorreactor es más complicado en comparación con el de un estanque abierto.

De acuerdo con Grima et al. (2000), el diámetro de la tubería recomendado para el cultivo de microalgas es de aproximadamente 0,1 metros, con una velocidad de flujo de entre 0,3 y 0,5 m/s. Un diámetro mayor que 0,1 metros requerirá una velocidad de flujo que podría dañar las células de microalgas, y un diámetro de menos de 0,03 metros resultaría en una menor productividad, esto está asociado con la distribución de la luz y la transferencia de la mezcla de gas entre O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.

Los estanques abiertos para el cultivo de microalgas se pueden dividir en pistas de rodadura, estanques circulares, estanques inclinados y estanques sin mezclado, los estanques de rodadura son los más aplicables en escala piloto y escala comercial debido a su fácil operación, las productividades de los estanques de pista de rodadura varían entre 14 y 50 g/m<sup>2</sup>/d. La productividad de un estanque de pista de rodadura se puede aumentar mediante la mejora de la transferencia de masa de CO<sub>2</sub> (Putt et al., 2011). Los estanques circulares, son capaces de lograr tasas de crecimiento de algas de 21 g/m<sup>2</sup>/d (Benemann y Oswald, 1993). Los estanques abiertos sin mezclar se utilizan generalmente en el cultivo de *Dunaliella salina* y se tienen bajas productividades (menos de 1 g/m<sup>2</sup>/d), Como desventajas de los estanques abiertos se tiene su susceptibilidad a ser contaminados por otros organismos heterótrofos de rápido crecimiento, además, los estanques abiertos requieren grandes extensiones de tierra para su implementación.

A modo de comparación, un fotobiorreactor es un sistema de cultivo más complicado en comparación con el estanque de pista de rodadura. El sistema cerrado requiere una columna de desgasificación, para la eliminación de O<sub>2</sub> producido durante la fotosíntesis, por otro lado, el cultivo en un sistema cerrado tiene una menor contaminación con el entorno y puede ser controlado fácilmente, recientemente, el cultivo en fotobiorreactores ha atraído más atención, ya que es prometedor para obtener productividades más altas en comparación con los sistemas abiertos. Sin embargo, el cultivo en sistemas cerrados es más costoso en comparación con los estanques abiertos. Los costos adicionales incluyen la

iluminación, la alimentación de CO<sub>2</sub>, y el sistema de circulación, desde el punto de vista energético, el requerimiento total de energía para un sistema abierto (450 GJ/año) es menor que para un sistema cerrado (729 GJ/año) (Jorquera et al., 2010).

**1.1.2 Cosecha y secado de microalgas.** La recolección de microalgas puede ser difícil debido a su tamaño de las células, por lo general, implica una floculación seguida por una filtración, centrifugación, sedimentación o flotación, Diferentes técnicas novedosas como la membrana de refractancia están todavía en desarrollo. La recolección de microalgas a escala comercial por lo general implica un floculante para reducir el tiempo necesario para separar el medio de cultivo de las células, los floculantes con pesos moleculares más altos son generalmente más eficaces, para la cosecha de microalgas se pueden utilizar floculantes orgánicos los cuales se obtienen tanto natural como sintéticamente. Los floculantes orgánicos tienen una ventaja sobre los floculantes inorgánicos, con respecto a la dosis utilizada para flocular la partícula. El Chitosan, por ejemplo, puede flocular hasta el 98% de las microalgas, con una dosis entre 0,2 y 0,4 g/l (Harith et al., 2009). Otro polímero catiónico natural que está disponible comercialmente es Greenfloc120, que se hace a partir de almidón y se ha reportado como un eficiente como floculante para cosechar microalgas de agua dulce (Vandamme et al., 2009).

Los floculantes inorgánicos se obtienen de las combinaciones de sales y metales, tales como el cloruro férrico o el alumbre, presentando eficiencias de separación de hasta 90% (Knuckey et al., 2006). Existe una técnica de floculación llamada floculación electrolítica que sólo requiere electricidad en el orden de 0,3 kWh/m<sup>3</sup>, Una eficiencia de separación del 90% ha sido reportada por Poelman et al. (1997) utilizando esta técnica. Después de que el proceso de floculación, las células de algas separados a continuación, siguen a la filtración, centrifugación, flotación o sedimentación antes de un proceso de secado adicional.

La centrifugación es el método más utilizado para cosechar microalgas en escala laboratorio. Esto se debe a que esta técnica no requiere productos químicos adicionales, sin embargo, este método requiere más energía eléctrica en comparación a la floculación. En los procesos de cosecha a gran escala, la centrifugación proporcionó una buena recuperación de biomasa, sin embargo, el equipo actualmente disponible para los procesos de centrifugación es demasiado costoso, lo cual dificulta la aplicación de esta técnica para propósitos comerciales. La cosecha de biomasa por filtración se realiza mediante el uso de una membrana microbiana que solamente permite el paso de las células a través de ella. Ésta técnica requiere el lavado a contracorriente del filtro para mantener su eficiencia lo cual consume mucho tiempo.

Los procesos de deshidratación pretenden eliminar la humedad que aún permanece en la biomasa de microalgas después de la cosecha. El secado solar parece ser la solución más factible, pero sólo se puede aplicar en regiones en las que se proporciona un nivel constante de la luz solar (Lam y Lee 2012). En las regiones donde no se puede proporcionar suficiente luz solar, otros procesos que demandan energía deben ser usados (Sander y Murthy 2010).

El secado al sol es el método más barato de bajo consumo de energía, ya que las temperaturas de secado se obtienen utilizando una cantidad de luz solar determinada. Las desventajas de los procesos de secado al sol son el gran espacio requerido, ya que la capa de la biomasa de algas a secar no debe exceder un cierto espesor para evitar la contaminación de la biomasa y la aparición de áreas sin secar. El tiempo de secado también es más extenso en comparación con otros métodos de secado, también la pérdida de biomasa seca por manipulación después del secado puede ser un problema (Brennan y Owende 2010). Dado que el proceso de secado al sol no afecta a las paredes de las células, una etapa posterior de disrupción tiene que ser aplicada para facilitar el proceso de extracción de aceite. Comúnmente la pasta de algas se coloca en

superficies negras de plástico, lo que permite una fácil extracción de las hojuelas de alga después del secado. Las algas en suspensión con una concentración de 6% de la masa sólida y un espesor de capa de 0,5 cm se pueden secar en un día con una radiación de  $2\text{kJ}/\text{cm}^2$  (Becker 2008).

El secado por pulverización es un método útil que permite el secado rápido de la biomasa de una manera continua. La biomasa húmeda entra a manera de dispersión en la cámara de secado que contiene aire caliente el cual seca la biomasa en cuestión de segundos. La biomasa seca se recoge en el suelo de la cámara y se puede utilizar en las siguientes etapas. Los diámetros de los secadores de pulverización son relativamente grandes y se encuentran en el rango de 1-10 metros. Los secadores por pulverización permiten secado rápido de la biomasa y proporcionan un mayor tiempo de conservación. La liofilización es una forma fácil y rápida de obtener biomasa seca, en un primer paso se congela la suspensión de algas, seguida por un segundo paso de sublimación de los cristales de hielo, alrededor de 2800 kJ son necesarios para sublimar 1 kg de hielo. La liofilización da buenos resultados en materia de calidad del producto y tiempo de conservación (Becker 2008). Teniendo en cuenta la alta demanda de energía para el proceso y que éste es llevado a cabo como un proceso por lotes, la liofilización sólo parece ser adecuada aprovechamiento de la biomasa a escala de laboratorio o para la obtención de productos de alto valor agregado (Molina Grima et al., 2003).

El uso de secadores solares aprovecha las principales ventajas de secado al sol tratando de mejorar la calidad y el tiempo de secado. Un concepto básico de un secador solar consiste en una cámara de madera o de plástico con una superficie interior negra y una placa de vidrio transparente en la parte superior. El interior se calienta a temperaturas entre 60 y 75 °C, dependiendo de la radiación y el diseño de la secadora. Un flujo de aire es proporcionado por unos agujeros en la parte inferior del marco, lo que permite que el agua vaporizada para salir de la cámara

(Becker 2008). El secado solar es una solución favorable y factible si se utiliza en zonas con una radiación solar alta y constante.

Un nuevo enfoque para combinar la recolección de algas, deshidratación y secado ha sido desarrollado por "Algaeventure Systems. LLC". En el cual la biomasa húmeda se vierte sobre una cinta móvil que posee las características de una membrana que impide el paso de las algas pero no del agua, en el lado inferior de la cinta se encuentra en contacto con un polímero superabsorbente. Puesto que el enlace de hidrógeno agua-agua es más fuerte que las fuerzas intermoleculares agua-algas, los polímeros superabsorbentes atraen el agua de la membrana. Algaeventure posee sistemas probados con éxito a escala de laboratorio y planta piloto, una cosechadora en escala industrial está en desarrollo en el momento de escribir este documento. El proceso de deshidratación todavía es uno de los procesos más costosos en la cadena de producción de biodiesel (Molina Grima et al., 2003), por lo cual es un reto de investigación el reducir los costes de recolección y deshidratación de las microalgas para que la producción de biocombustibles a partir de ésta materia prima sea más factible.

**1.1.3 Extracción del aceite de microalgas.** Hay varios métodos utilizados para extraer componentes específicos de biomasa de microalgas, que se pueden dividir en métodos químicos, métodos mecánicos, y métodos enzimáticos. La extracción de los lípidos con solventes ha sido utilizada tradicionalmente para obtener aceite a partir de fuentes animales y vegetales. En el caso de las microalgas, un disolvente selectivo hacia el metabolito de interés se suele añadir a la biomasa seca, aunque en algunos casos se permite una cierta cantidad de agua en la biomasa con el fin de reducir los costes globales del proceso, aunque también disminuye la eficiencia de extracción, también se puede realizar la extracción de aceite con su simultánea transesterificación *in situ* (Ehimen, Sun y Carrington 2010).

Una amplia variedad de disolventes orgánicos a menudo se utilizan para extraer el aceite de microalgas, donde el hexano y el etanol son los más populares. Una mezcla de hexano-etanol puede ser utilizada para extraer más del 98% de los ácidos grasos presentes en la biomasa (Richmond, 2004). Sin embargo, puesto que el etanol es relativamente polar, su selectividad a los lípidos es baja en comparación con otros disolventes, por lo que en extracciones con etanol, otros componentes de microalgas también pueden aparecer, tales como azúcares, pigmentos o aminoácidos. Una metodología con base en disolventes fue propuesta por Folch, Lees y Stanley (1957) para extraer tanto lípidos polares como no polares, debido a la utilización de un solvente apolar que disuelve los lípidos neutros, en combinación con un solvente relativamente polar, que disuelve los lípidos polares presentes en la muestra sometida a extracción. El método original se basó en la extracción con la mezcla metanol/cloroformo, seguido de una purificación de los extractos con una solución de KCl. Bligh y Dyer (1959) modificaron el método de Folch, y obtuvieron un método de extracción de lípidos rápido y eficiente, que actualmente está siendo utilizado y ha sido probado con éxito en la extracción de aceite a partir de algas (Molina-Grima et al., 1994). Este método ha producido buenos resultados y se utiliza a menudo como un complemento a los métodos de destrucción mecánica o tratamiento con autoclave de biomasa, aunque tiene la desventaja de no ser muy respetuoso del medio ambiente debido a la toxicidad de los disolventes utilizados, por lo tanto, sufre de cierta prevención para su utilización a escala industrial.

El sistema de extracción soxhlet ha sido ampliamente utilizado para extraer el aceite de microalgas (Manirakiza, Covaci, y Schepens, 2001, González-Delgado y Kafarov, 2012). Solventes como éter de petróleo y éter etílico se han utilizado con este sistema para extraer los lípidos no polares de la microalga *Neochloris oleobundans* (Li et al., 2008). El inconveniente con éteres es su volatilidad, lo que conduce a una pérdida significativa de disolvente durante el proceso de

extracción. El solvente hexano también ha sido evaluado en microalgas utilizando el sistema soxhlet con buenos resultados (Anderson & Sorec, 2008). La ventaja del hexano es que es más económico que otros disolventes no polares como ciclohexano, fácil de recuperar después de la extracción y selectivo hacia los lípidos neutros. Además, puede ser utilizado en mezcla con isopropanol (Li et al., 2008), esta combinación se considera segura en escala industrial y se utiliza para la extracción de lípidos a partir de soya, es eficiente en la extracción de ácidos grasos y tiene un bajo nivel de toxicidad. La mezcla de diclorometano/hexano permite el aumento de la cantidad de lípidos totales extraídos, si el objetivo es una alta eficiencia y la selectividad no es una prioridad. Otra mezcla que ha sido utilizada con éxito en la extracción soxhlet para microalgas, es la combinación de diclorometano/metanol (Anderson & Sorec 2008), que recupera una gran cantidad de lípidos neutros. La extracción Soxhlet es un método de extracción típico a escala de laboratorio y no se aplica en gran escala en sí. Sin embargo, se considera un método útil para la simulación de una extracción con disolvente de múltiples pasos con reflujo continuo.

La extracción asistida por microondas se caracteriza por ser una técnica que reduce el tiempo y aumenta la eficiencia del proceso de extracción. Este método se comparó con otros métodos que incluyen un pre-tratamiento o etapa de acondicionamiento de biomasa mediante destrucción de células tales como autoclave, molino de bolas, y choque osmótico, todo seguido de extracción con la mezcla de metanol-cloroformo para las cepas *Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus* sp. y *Botryococcus* sp. (Lee, Yoo, Jun, Ahn y Oh, 2010), los resultados mostraron que se alcanzó el mayor aumento del rendimiento de extracción de aceite para todas las cepas de microalgas evaluadas cuando se rompieron las células mediante el método del horno de microondas. La empresa OriginOil presenta una tecnología de cosecha/extracción de aceite basado en la aplicación de los campos electromagnéticos, que actualmente está disponible a escala piloto.

La técnica de extracción asistida con ultrasonido consiste en exponer la microalga a las ondas sonoras de una frecuencia específica (baja), para destruir la pared celular (Pernet y Tremblay, 2003). Cravotto et al., (2008) desarrollaron una técnica de extracción con ultrasonido y asistida por microondas de forma simultánea, trabajando a frecuencias entre 19 y 300 kHz, con la que se obtuvo una disminución significativa en el tiempo de extracción reduciendo hasta 10 veces y mejorando el rendimiento de la extracción en comparación con los métodos convencionales como soxhlet. Una tecnología basada en este método de extracción se utiliza a gran escala para la extracción de lípidos de microalgas por la Fox Oil Company en Argentina.

También existen métodos para extraer componentes de microalgas llamados supercríticos, los cuales aparecen como una alternativa al uso tradicional de grandes cantidades de disolventes tóxicos para llevar a cabo extracciones. Entre este tipo de procesos, los más prometedores son la extracción con fluidos supercríticos (SFE), y la extracción con agua subcrítica (SWE), los cuales se caracterizan por tiempos de extracción cortos y altas selectividades (King, 2000). Una característica que hace que el uso de fluidos supercríticos interesante es la posibilidad de combinar el sistema de extracción con sistemas de caracterización en línea, tales como cromatografía de gases o cromatografía de fluidos supercríticos (Chester y Pinkston, 2004). Este método ha sido probado en escala de laboratorio, con buenos resultados, sin embargo, los altos costos asociados con las condiciones de operación para la extracción dificulta la aplicación de esta tecnología a escala industrial.

La extracción con fluidos supercríticos ha sido utilizada con varias especies de microalgas para obtener diferentes sustancias: Cheung (1999) utilizó CO<sub>2</sub> supercrítico para obtener ácidos grasos omega-3 de *Charoides Hypnea*; Mendes et al. (1995) y (2003) utilizaron esta técnica para extraer carotenoides de *Chlorella vulgaris*, b-caroteno a partir de *Dunaliella salina* y diolefinas de *Botryococcus*

*braunii*. En la extracción con agua subcrítica (SWE), se utiliza agua a temperaturas entre 100 y 374 ° C y presiones entre 10 y 60 bar (Herrero et al., 2006), para mantenerla en estado líquido. En estas condiciones, la constante dieléctrica del agua disminuye considerablemente, acercándose a la constante dieléctrica de etanol a temperatura ambiente. El uso de un autoclave para extraer los metabolitos a partir de microalgas en condiciones subcríticas es una metodología variable utilizada a escala de laboratorio. Minowa et al. (1995), utilizan una solución acuosa salina como fluido de trabajo en un autoclave a 300 °C, y una presión de 1000 bar, con tiempos de residencia entre 5 y 60 minutos y nitrógeno para purgar el aire residual, mientras que González Delgado y Kafarov (2012), utilizan tiempos de autoclave entre 60 y 240 minutos a 121 ° C y 1.22 bar para aumentar la eficiencia en la extracción de lípidos de *Amphiprora* sp.

En la extracción enzimática, la pared celular de las microalgas se degrada con enzimas, principalmente celulasas, lo que facilita la retirada de los aceites de la célula. Las enzimas también pueden ser utilizadas para transformar los ácidos grasos presentes en las microalgas en lípidos adecuados para la posterior transesterificación (Ward & Singh, 2005). Sin embargo, la actividad enzimática se ve afectada por muchas variables, tales como la naturaleza y la concentración de la enzima, las concentraciones y proporciones de los reactivos, la composición de los aceites o mezclas de ácidos grasos, la composición de la pared celular, el contenido inicial de agua y la temperatura, entre otros (Robles-Medina et al., 1998).

La destrucción mecánica como herramienta para extraer los componentes a partir de microalgas, cubre varias clases de dispositivos mecánicos, tales como homogeneizadores, molinos de bolas, sistemas a presión, entre otros. Lee, Yoon y Oh (1998) evaluaron varios sistemas de destrucción mecánica para extraer lípidos de la microalga *Botryococcus braunii* concluyendo que el mayor porcentaje de extracción de aceite se obtiene mediante el uso de un molino con bolas de cristal

de 1 mm de diámetro, durante un minuto. Este método no es adecuado para procesar pequeñas cantidades de biomasa debido a las altas pérdidas de materia prima durante su utilización y una baja selectividad a los lípidos, sin embargo, el uso de la destrucción mecánica se muestra conveniente en escala más grande, la desventaja de los métodos de destrucción mecánica es la dificultad para recuperar el aceite extraído, y la liberación de otras sustancias presentes dentro de la célula. Estos métodos deben ser utilizados en combinación con los métodos de extracción basados en disolventes.

**1.1.4 Extracción de otros metabolitos de microalgas.** La obtención de pigmentos a partir de microalgas se logra mediante la ruptura de las células, la extracción utilizando un disolvente o una solución tampón, seguida de centrifugación para separar el extracto de la biomasa residual. La fase de interés se puede purificar y esterilizar parcialmente por micro filtración y secar por pulverización o liofilización (Henriques, Silva y Rocha, 2007). Los pigmentos carotenoides a partir de biomasa de *Dunaliella salina* se han obtenido a través de la saponificación de un extracto alcohólico (para separarlos de la clorofila), seguido por extracción con un disolvente no polar. La biomasa de *Chlorella vulgaris* ha sido utilizada para obtener clorofilas que se han extraído con 95% de alcohol y acetona, con posterior purificación mediante cromatografía en columna (Gong Bih Empresa Company Limited, 2002).

Respecto a extracciones asistidas con enzimas, la biocatálisis en dos fases de células enteras es un método muy interesante para extraer los metabolitos bioactivos de alto valor presentes en las células de microalga. En este procedimiento, se utiliza dodecano, un disolvente orgánico añadido para estimular la liberación continua *in vitro* e *in vivo* de  $\beta$ -caroteno. Debido a este proceso de "ordeño", se pueden obtener grandes cantidades de  $\beta$ -caroteno en comparación con el proceso tradicional de producción comercial. Mendes-Pinto et al. (2001) extrajeron carotenoides a partir de la microalga *Haematococcus pluvialis* utilizando

como pretratamiento autoclave a 121 °C y 1 bar, durante 30 minutos, obteniendo un porcentaje de extracción más alto que el obtenido mediante otras técnicas evaluadas, tales como secado por pulverización o tratamientos enzimáticos.

**1.1.5 Transformación de metabolitos de microalgas a biocombustibles.** Los procesos conversión de microalgas o sus metabolitos en biocombustibles pueden clasificarse en procesos de conversión bioquímica y termoquímica. Los procesos de conversión bioquímica son la transesterificación y fermentación, que producen biodiesel y etanol como productos principales, respectivamente. Los procesos termoquímicos se pueden clasificar como la pirólisis, la licuefacción, la gasificación y la hidrogenación. La pirólisis y los procesos de licuefacción producen un biocombustible líquido como producto principal, mientras que la gasificación produce gas de síntesis y la hidrogenación es un proceso para mejorar el biocombustible o las propiedades de la materia prima.

El biodiesel a partir de microalgas puede ser producido por transesterificación de los lípidos extraídos, obteniendo glicerol como co-producto. El biodiesel producido a partir de microalgas cumple con la norma de EE.UU. para el biodiesel, ASTM 6571 (Li, Xu y Wu, 2007). La conversión de más del 90% del aceite crudo en biodiesel pueden lograrse con condiciones temperaturas de transesterificación entre 35 y 60 °C a presión atmosférica, en donde la relación molar de alcohol a aceite puede variar entre 03:01 y 06:01 (Mata, Martins y Caetano, 2010, Peralta, Sánchez y Kafarov, 2010). En la transesterificación ácida y básica, el metanol y el catalizador se mezclan antes de ser bombeados a un tanque reactor, las cantidades del metanol y el catalizador se controlan para evitar cantidades excesivas, lo que reducen la calidad del producto final y aumentan la energía necesaria para eliminar el exceso de alcohol.

En la utilización de catálisis enzimática para la producción de biodiesel, el proceso enzimático se ve influido por el pH del sistema, la concentración de sustratos, y la separación entre las moléculas de enzima y el sustrato. El catalizador enzimático no cambia durante el proceso, y se puede volver a utilizar, lo que podría reducir el coste del proceso. Sin embargo, si la enzima se mezcla con el producto o el disolvente, se requiere un procesamiento posterior para separarlos. Además, los alcoholes libres, tales como el exceso de metanol y el glicerol que se produce, que son insolubles con el aceite crudo, pueden inhibir la actividad catalítica. Para evitar el contacto directo con glicerol libre y las pérdidas de catalizador enzimático, éste debe ser inmovilizado.

Las microalgas puede también ser utilizadas potencialmente para la producción de bioetanol, debido a la presencia de hidratos de carbono en su composición y su muy bajo porcentaje de lignina, un material celulósico se debe quitar de la pared celular de los polisacáridos. La hidrólisis ácida de microalgas ha sido utilizada para la liberación de azúcares reductores con miras a su posterior fermentación (González y Kafarov, 2010), también se ha evaluado un proceso multifuncional utilizando metanol y etanol para obtener estos azúcares y al tiempo separar los lípidos de la biomasa (Peñaranda et al., 2010).

El pretratamiento de la biomasa de microalgas puede llevarse a cabo con la ayuda de ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o ácido acético. Se puede liberar más del 50% de la glucosa presente en una suspensión de biomasa de microalgas mediante el uso de ácido sulfúrico durante el proceso de pretratamiento (Nguyen et al., 2009). Adicionalmente, se han obtenido rendimientos de producción de azúcares reductores de 2,63 mg/ml utilizando la microalga *Amphiprora* sp. (González-Delgado y Kafarov, 2012).

Respecto a la fermentación de los azúcares, Se han alcanzado rendimientos de producción de etanol de hasta 0,26 g de etanol por 1 g de biomasa de microalgas (Harun et al., 2011). La producción de etanol de microalgas se puede mejorar mediante el uso de levaduras inmovilizadas en un fermentador. La levadura más preferible para la producción de etanol es *Saccharomyces cerevisiae*, que tiene rendimientos hasta de 70 g/l. Levaduras obtenidas por ingeniería genética pueden producir hasta 61,8 g de etanol a partir de 1 l de almidón durante un proceso de fermentación 72 h (Shigechi et al., 2004). Durante el proceso de fermentación, el pH se mantiene en el intervalo de 6-9. Un pH que está por debajo de 6 o por encima de 9 podría ralentizar la formación de etanol. la concentración de microorganismo más eficaz para un buen rendimiento de etanol es de 0,001-0,05%, basado en la unidad de volumen de la enzima por cada unidad de peso de la materia prima (Choi, Nguyen y Sim, 2010).

La pirólisis de microalgas también se ha utilizado recientemente para la producción de biocombustibles, la pirólisis rápida de la biomasa resulta en la producción de bio-aceite (19 a 57,9% del producto final) y bio char, la pirólisis lenta de la biomasa, resulta en la producción de gas de pirólisis y bio char. El metano y el dióxido de carbono son los principales componentes del producto gaseoso resultante. el bio-aceite producido a partir de microalgas es más estable que el bio-aceite producido a partir de cultivos tradicionales, a pesar de que no es tan estable como combustible fósil, el valor calorífico de bio-aceite producido a partir de biomasa de microalgas se encuentra en el rango de 30,7 a 41 MJ/kg. Se pueden lograr rendimientos de bio-aceite más altos con compuestos menos oxigenados mediante la utilización de la pirólisis catalítica. El co-producto sólido de la pirólisis rápida tiene un poder calorífico superior al bio char obtenido por pirólisis lenta, en general el gas producido en la pirólisis varía entre el 13 y el 25% de la biomasa original.

La licuefacción termoquímica de la biomasa es un proceso que requiere el calentamiento de la biomasa a altas temperaturas que oscilan entre 200 y 500 °C con presiones superiores a 20 bar en presencia de un catalizador. Este proceso da lugar a la producción bio-aceite con rendimientos entre 9 y 72%, y una mezcla de gases cuyos rendimientos van del 6 al 20% (Yang et al., 2011). El producto del proceso de licuefacción también comparable con el petróleo crudo, donde el contenido energético del bio-aceite se encuentra en el rango entre 30 y 39 MJ/kg, y el producto gaseoso posee un valor energético de más de 21 MJ/kg. Una de las ventajas de la licuefacción en comparación con otros procesos termoquímicos es su alta tolerancia del contenido de humedad materia prima, que puede ser de hasta el 65%. Como la licuefacción es el único proceso termoquímico que no requiere un mecanismo de secado complejo, se recomienda para la conversión de biomasa de microalgas de aceite biológico. La temperatura de reacción óptima para la licuefacción sugerida por Yang et al. (2004), es de 340 °C, con un tiempo de residencia de 30 minutos y un porcentaje de catalizador de 5%. Este proceso se puede mejorar mediante el pretratamiento de la biomasa de microalgas con un catalizador antes de enviarlo a licuefacción.

La gasificación de microalgas es un proceso en el que los componentes orgánicos de la biomasa reaccionan con aire, vapor de agua u oxígeno a temperaturas que oscilan entre 200 y 700 °C en un gasificador. Este proceso da como resultado la producción de H<sub>2</sub> con un rendimiento que varía de 5 a 56% y CO con un rendimiento de 9 a 52%. El metano puede ser considerado como un co-producto y sólo se produce en pequeñas cantidades de aproximadamente 2-25% (Suali y Sarbatly, 2012). Sin embargo, la producción de gas rico en metano limpio se puede lograr utilizando un catalizador en el proceso de gasificación con agua supercrítica, donde aproximadamente el 60-70% del valor de calentamiento de la biomasa de microalgas se puede recuperar en forma de metano. Los hidrocarburos producto de la gasificación se pueden procesar adicionalmente para producir metanol. La gasificación de la biomasa también produce sustancias no

deseadas en pequeñas cantidades tales como agua, cenizas y alquitrán, que afectan el rendimiento del producto principal. Se ha reportado que contenidos de humedad de hasta el 40% en biomasa de microalgas son tolerables para el proceso de gasificación (Ramzan et al., 2011). El aumento de contenido de humedad disminuye el rendimiento del gasificador y el contenido energético de los gases producidos. El valor calorífico superior (HHV) del gas de síntesis producido con 5 y 30% de humedad en la biomasa es de 5,138 y 3,338 MJ/kg. Al aumentar la temperatura de gasificación y la concentración de catalizador para ayudar al proceso de gasificación, se puede lograr un mayor rendimiento en la producción de H<sub>2</sub>. Los catalizadores que se utilizan por lo general son de dolomita, en gasificación, la adición del catalizador también aumenta la eficiencia de la conversión de la biomasa de microalgas, en *Chlorella vulgaris* específicamente, hasta en un 84% (Chakinala et al., 2010). El agente de gasificación también afecta el rendimiento de gas de síntesis.

## 1.2 ANÁLISIS EXERGÉTICO

Varios métodos de evaluación de procesos basados en principios termodinámicos han sido ampliamente utilizados para la evaluación de los sistemas industriales y procesos de almacenamiento de energía térmica. El análisis energético incluye balances basados en la primera ley de la termodinámica, y el cálculo de la eficiencia energética del sistema estudiado. Sin embargo, un balance energético no ofrece información relacionada ni con la degradación de la energía ni cuantifica la utilidad o la calidad de los flujos de masa y energía del sistema evaluado. El análisis exergético se presenta como una alternativa que permite superar las limitaciones de la primera ley de la termodinámica. El análisis de exergía muestra los sitios de degradación de la energía en un proceso y puede ayudar a mejorar una operación unitaria, una tecnología o un proceso. Además, el análisis exergético permite evaluar y seleccionar diferentes alternativas para mejorar el diseño de un proceso, lo cual hace que sea una herramienta apropiada para la

evaluación de nuevas tecnologías para la producción de biocombustibles avanzados.

**1.2.1 Características del Análisis exergético.** Un análisis exergético tiene las siguientes características (Dincer y Rosen, 2007):

- Combina y aplica los principios de conservación de la masa y la energía, junto con la segunda ley de la termodinámica para el diseño y análisis de sistemas energéticos.
- Mejora el uso eficiente de la energía y otros recursos.
- Muestra si es posible o no, reducir ineficiencias exergéticas, y si es posible el diseño de la escala más eficiente para reducir dichas ineficiencias.
- Aborda los impactos ambientales del uso de los recursos energéticos y propone maneras de reducir o mitigar dichos impactos.
- Identifica y contribuye al desarrollo de sistemas sostenibles.

**1.2.2 Metodología del Análisis exergético.** La metodología ampliamente recomendado en la literatura científica para el análisis exergético implica cuatro pasos (Talens, Villalba, Gabarrel, 2007):

- Primer paso: Establecer los límites del sistema para esbozar el proceso en un diagrama de flujo, identificar las entradas, las salidas, las etapas y los productos que forman parte del sistema. Los factores tales como el combustible y los pasos de pretratamiento deben ser plenamente identificados para realizar el diagrama de flujo del proceso.
- Segundo paso: Divida el proceso en cada una de sus operaciones unitarias y estúdielas de forma independiente. Una unidad funcional se define como una unidad de proceso con una serie de condiciones de trabajo específicas para las reacciones (evaporación, separación, acidificación, etc.). Las condiciones de

trabajo definidas para cada operación de la unidad deben incluir tiempo de residencia, presión, temperatura, tipo de catalizador, rendimiento del producto y las utilidades necesarios. Examinar cada unidad de forma independiente puede ayudar a identificar oportunidades de mejoras técnicas.

- Tercer paso: Realizar balances de masa en las corrientes de entrada y salida, a continuación, todas las corrientes deben ser normalizadas a 1 tonelada de producto principal para facilitar la comparación. Asimismo, se debe procurar realizar los balances de energía todos los flujos de proceso.
- Cuarto Paso: Realizar el balance de exergía, la exergía de las sustancias puras, mezclas y utilidades debe ser calculada. La exergía química de muchas sustancias se puede encontrar en la literatura.

El término exergía se puede definir como el trabajo útil máximo teórico que se podría obtener a partir de un sistema que interactúa sólo con el medio ambiente si no se ha alcanzado el equilibrio termodinámico (Sciubba y Wall, 2007), teniendo en cuenta que, la exergía de un sistema depende del estado de referencia seleccionado, se debe hacer una buena elección de estado de referencia con el fin de evitar resultados erróneos. Para un estado de equilibrio en general, en un proceso de flujo constante, cuatro ecuaciones de equilibrio se deben aplicar con el fin de encontrar las interacciones de trabajo y calor. Estas ecuaciones son el principio de conservación de la masa, determinado por la ecuación. (1), la primera ley de la termodinámica dada por la ecuación. (2), la segunda ley de la termodinámica dada por la ecuación. (3), y el balance global exergía dado por la ecuación. (4).

$$\sum_i(\dot{m}_i)_{in} = \sum_i(\dot{m}_i)_{out} \quad (1)$$

$$\sum_i(\dot{m}_i * h_i)_{in} - \sum_i(\dot{m}_i * h_i)_{out} + \dot{Q} - \dot{W} = 0 \quad (2)$$

$$\sum_i(\dot{m}_i * s_i)_{in} - \sum_i(\dot{m}_i * s_i)_{out} + \sum_i \frac{\dot{Q}_i}{T_i} = \dot{S}_{gen_i} \quad (3)$$

$$\dot{E}x_{mass,in} - \dot{E}x_{mass,out} + \dot{E}x_{heat} - \dot{E}x_{work} = \dot{E}x_{loss} \quad (4)$$

El componente másico de exergía se expresada como se muestra en la ecuación. (5), se divide en cuatro componentes específicos: la exergía física ( $\dot{E}x_{phy}$ ) relacionada con la temperatura, la entalpía y la entropía dada por la ecuación (6); exergía química ( $\dot{E}x_{chem}$ ) relacionada con la exergía química de cada compuesto por mol ( $Ex_{ch}^0$ ); la exergía potencial,  $Ex_{pot}$  y la exergía cinética,  $Ex_{kin}$ . El cálculo de la exergía química de cada compuesto por mol ( $Ex_{ch}^0$ ) está dado por la ecuación (7), y es una función de la exergía química de cada compuesto elemental ( $Ex_{ch,elem}^0$ ), el número de átomos de cada elemento contenido en la corriente ( $n_{elem}$ ) y la energía libre de Gibbs de formación para el compuesto ( $\Delta G^{of}$ ). La exergía química de las corrientes de proceso fue evaluada utilizando la ecuación. (8), donde  $y_i$  es la fracción molar del componente  $i$ ,  $Ex_{ch,i}^0$  es exergía química del compuesto puro,  $A$  es la temperatura de referencia y  $R$  es la constante del gas. Las Exergías cinética y potencial no se tienen en cuenta porque su contribución al saldo total de exergía es mínima. En cuanto a balance de exergía, la transferencia de exergía por el flujo de calor a una temperatura  $T$  ( $EX_{HEAT}$ ) y exergía por el flujo de trabajo ( $Ex_{work}$ ) se evalúan mediante las Ecuaciones (9) y (10) respectivamente.

$$\dot{E}x_{mass} = \dot{E}x_{phy} + \dot{E}x_{chem} + \dot{E}x_{pot} + \dot{E}x_{kin} \quad (5)$$

$$\dot{E}x_{phy} = (\dot{H} - \dot{H}_o) - T_o * (\dot{S} - \dot{S}_o) \quad (6)$$

$$E x_{ch}^o = -\Delta G_f^o + \sum_i n_{elem} * E x_{ch,i}^o \quad (7)$$

$$E x_{ch,mx} = \sum_i y_i * E x_{ch,i}^o + RT_o \sum_i y_i * \ln(y_i) \quad (8)$$

$$\dot{E}x_{heat} = \left(1 - \frac{T_o}{T}\right) * \dot{Q} \quad (9)$$

$$\dot{E}x_{work} = \dot{W} \quad (10)$$

El análisis exergético se puede utilizar como una herramienta de toma de decisiones para la selección y mejora de las tecnologías desde el punto de vista energético. Este análisis se ha utilizado recientemente para estudiar las tecnologías existentes y emergentes propuestas para las cadenas de producción de biocombustibles de varias materias primas (Ojeda et al., 2011), incluyendo microalgas. Peralta, Sánchez y Kafarov (2010), estudiaron transesterificación de aceite de microalgas usando cuatro ácidos grasos y cuatro triglicéridos para el modelado de la composición del aceite microalgas encontrando una eficiencia exergía del 79% para esta etapa. Ofori-Boateng et al. (2012), utilizaron el análisis exergético para estudiar la viabilidad de plantas de producción de biodiesel de jatropha y microalgas con tres triglicéridos representando el aceite de microalgas, simulando la extracción de aceite con metanol a temperaturas entre 333 y 338 K mediante el uso de una torre de extracción líquido-líquido, concluyendo que las unidades de extracción de aceite presentan las mayores pérdidas de exergía.

### 1.3 REFERENCIAS

Amaro HM, Catarina Guides A, Xavier Malate F. Advances and perspectives in using microalgae to produce biodiesel. *Apple Energy* 2011;88:3402–3410.

Anderson J, Sorek B. Microalgae: the fuel of tomorrow. Ninth Annual Freshman Conference. Pittsburgh, Pennsylvania, United States. 9112:C7: 2008.

Babich IV, van der Hulst, Lefferts L, Moulijn JA, O'Connor P, Seshan K. Catalytic pyrolysis of microalgae to high-quality liquid bio-fuels. *Biomass Bioenergy* 2011;35:3199–3207.

Becker EW. *Microalgae: Biotechnology and Microbiology* (Cambridge Studies in Biotechnology), Cambridge University Press; 2008.

Benemann JR, Oswald WJ. Systems and economic analysis of microalgae ponds for conversion of carbon dioxide to biomass. Final Report: Grant No. DE-FG22-93PC93204. Pittsburgh Energy Technology Center, Pittsburgh, PA, US Department of Energy; 1993.

Bigogno C, Khozin-Goldberg I, Boussiba S, Vonshaka A, Cohen Z. Lipid and fatty acid composition of the green oleaginous alga *Parietochloris incisa*, the richest plant source of arachidonic acid. *Phytochemistry* 2002;60:497–503.

Bligh EG, Dyer WJ. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can J Biochem Physiol* 1959;37(8):911-917.

Brennan L, Owende P. Biofuels from microalgae—A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renew Sust Energ Rev* 2010;14(2): 557-577.

Carriquiry M, Xiaodong D, Govinda R. Second generation biofuels: Economics and policies. *Energy Policy* 2011;39(7):4222-4234.

Chakinala AG, Brilman DWF, van Swaaij WPM, Kersten SRA. Catalytic and non-catalytic supercritical water gasification of microalgae and glycerol. *Ind Eng Chem Res* 2010;49:1113–1122.

Chester TL, Pinkston JD. Supercritical fluid and unified chromatography. *Anal Chem* 2004;76(16): 4606–4613.

Cheung PCK. Temperature and pressure effects on supercritical carbon dioxide extraction of n-3 fatty acids from red seaweed. *Food Chem* 1999;65(3):399–403.

Chin LY, Engel AJ. Hydrocarbon feedstocks from algae hydrogenation. *Biotechnol Bioeng Symp* 1981;11:171–186.

Chisti Y. Biodiesel from microalgae. *Biotechnol Adv* 2007;25:294–306.

Choi SP, Nguyen MT, Sim SJ. Enzymatic pretreatment of *Chlamydomonas reinhardtii* biomass for ethanol production. *Bioresour Technol* 2010;101:5330–5336.

Cravotto G, Boffa L, Mantegna S, Perego P, Avogadro M, Cintas P. Improved extraction of vegetable oils under high-intensity ultrasound and/or microwaves. *Ultrason Sonochem* 2008;15(5): 898-902.

Dias MOS, Modesto M, Ensinas AV, Nebra S A, Maciel R, Rossell CEV. Improving bioethanol production from sugarcane: Evaluation of distillation, thermal integration and cogeneration systems. *Energy* 2010; 36(6):3691-3703.

Dincer Ibrahim, Rosen Marc. Exergy, Energy, Environment and Sustainable Development. Elsevier. First edition. 2007 (12).

Doucha J, Livansky K. Productivity, CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> exchange and hydraulics in outdoor open high density microalgal (*Chlorella* sp.) photobioreactors operated in a middle and Southern European climate. J Appl Phycol 2006;18:811–826.

Ehimen EA, Sun ZF, Carrington CG. Variables affecting the in situ transesterification of microalgae lipids. Fuel 2010;89(3):677-684.

Fabregas J, Otero A, Maseda A, Dominguez A. Two-stage cultures for the production of Astaxanthin from *Haematococcus pluvialis*. J Biotechnol 2001;89:65–71.

Folch J, Lees M, Stanley GHS. A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. J Biol Chem 1957;226(1):497-509.

Franceschin G, Zamboni A, Bezzo F, Bertucco A. Ethanol from corn: A technical and economical assessment based on different scenarios. Chem Eng Res Design 2008;86:488–498.

Goh C S, Lee KT. Second-generation biofuel (SGB) in Southeast Asia via lignocellulosic biorefinery: Penny-foolish but pound-wise. Renew Sust Energ Rev 2011;15(6):2714-2718.

Goldemberg J, Coelho ST, Guardabassi P. The sustainability of ethanol production from sugarcane. Energy Policy 2008;36(6):2086-2097.

Gong, Bih. Components of *Chlorella pyrenoidosa*, Gong Bih Enterprise Limited Company. [scan de certificado de caracterización]. [consultado Octubre 15, 2012]. Disponible en <<http://www.gongbih.com/webc/html/chlorella/ch402.htm>>

González AD, Kafarov V. Design of a multifunctional reactor for third generation biofuels production. *Chem Eng Transact* 2010;21(1):1297-1302.

González-Delgado AD, Kafarov V. Microalgae Based Biorefinery: Evaluation of several routes for joint production of biodiesel, chlorophylls, phycobiliproteins, crude oil and reducing sugars. *Chem Eng Transact* 2012;29(1):607-612.

González-Delgado AD, Kafarov V. Design and adjustment of coupled microalgae oil extraction methods for the development of a topology of biorefinery. *Prospectiva* 2012;10(1):113-123.

Grima EM, Fernandez FGA, Camacho FG, Rubio FC, Chisti Y. Scale-up of tubular photobioreactors. *J Appl Phycol* 2000;12:355–368.

Harith ZT, Yusoff FM, Mohamed MS, Din MSM, Ariff AB. Effect of different flocculants on the flocculation performance of microalgae, *Chaetoceros calcitrans*, cells. *Afr J Biotechnol* 2009;8:5971–5978.

Harun R, Jason WSY, Cherrington T, Danquah MK. Exploring alkaline pretreatment of microalgal biomass for bioethanol production. *Appl Energy* 2011;88(10):3464–3467.

Henriques M, Silva A, Rocha J. Extraction and quantification of pigments from a marine: A simple and reproducible method. *Communicating Current Research and Educational Topics and Trends in Applied Microbiology* 2007;1(1):586-593.

Herrero M, Ibáñez E, Señoráns FJ, Cifuentes A. Accelerated solvent extracts from *Spirulina platensis* microalgae: determination of their antioxidant activity and analysis by Micellar Electrokinetic Chromatography. *J Chromatogr* 2006;1047(2):195–203.

Huang C, Zong MH, Hong W, Liu QP. Microbial oil production from rice straw hydrolysate by *Trichosporon fermentans*. *Bioresour Technol* 2009;100:4535-4538.

Jorquera O, Kiperstok A, Sales EA, Embiruc, u M, Ghirardi ML. Comparative energy life-cycle analyses of microalgal biomass production in open ponds and photobioreactors. *Bioresour Technol* 2010;101:1406–413.

Kaewpintong K, Shotipruk A, Powtongsook S, Pavasant P. Photoautotrophic high-density cultivation of vegetative cells of *Haematococcus pluvialis* in airlift bioreactor. *Bioresour Technol* 2007;98:288–295.

King J. Advances in critical fluid technology for food processing. *Food Sci Tech Today* 2000;14(4): 186–191.

Knuckey RM, Brown MR, Robert R, Frampton DMF. Production of microalgal concentrates by flocculation and their assessment as aquaculture feeds. *Aquacult Eng* 2006;35:303–313.

Lam MK, Lee KT. Microalgae biofuels: A critical review of issues, problems and the way forward. *Biot Adv* 2012;30(3):673-690.

Lee SJ, Yoon BD, Oh HM. Rapid method for the determination of lipid from the green alga *Botryococcus braunii*. *Biotechnol Tech* 1998;12(7):553–556.

Lee JY, Yoo C, Jun SY, Ahn CY, Oh HM. Comparison of several methods for effective lipid extraction from microalgae. *Bioresour Technol* 2010;101(1):575–577.

Lee S , Shah YT. *Biofuels and Bioenergy: Processes and Technologies*. CRC Press Inc. 2012.

Li X, Xu H, Wu Q. Large-scale biodiesel production from microalga *Chlorella protothecoides* through heterotrophic cultivation in bioreactors. *Biotechnol Bioeng* 2007;98(4):764–771.

Li YQ, Horsman M, Wang B, Wu N, Lan CQ. Effects of nitrogen sources on cell growth and lipid accumulation of green alga *Neochloris oleoabundans*. *Appl Microbiol Biotechnol* 2008;81(4):629–636.

Liang Y, Sarkany N, Cui Y, Yesuf J, Trushenski J, Blackburn JW. Use of sweet sorghum juice for lipid production by *Schizochytrium limacinum* SR21. *Bioresour Technol* 2010;101:3623–3627.

Manirakiza P, Covaci A, Schepens. Comparative study on total lipid determination using Soxhlet, Roese-Gottlieb, Bligh & Dyer, and modified Bligh & Dyer extraction methods. *J Food Acid Gas Anal* 2001;14(1):93–100.

Mata TM, Martins AA, Caetano NS. Microalgae for biodiesel production and other applications: a review. *Renew Sustain Energy Rev* 2010;14(1):217–232.

Mendes RL, Fernandes HL, Coelho JP, Reis EC, Cabral JMS, Novais JM. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of carotenoids and other lipids from *Chlorella vulgaris*. *Food Chem* 1995;53(1):99–103.

Mendes RL, Nobre BP, Cardoso MT, Pereira AP, Palabra AF. Supercritical carbon dioxide extraction of compounds with pharmaceutical importance from microalgae. *Inorg Chim Acta* 2003;356(1):328–334.

Mendes-Pinto M, Raposo M, Bowen J, Young A, Morais R. Evaluation of different cell disruption processes on encysted cells of *Haematococcus pluvialis*: effects on astaxanthin recovery and implications for bio-availability. *J App Phycol* 2001;13(1):19-24.

Minowa T, Yokoyama S, Kishimoto M, Okakurat T. Oil production from algal cells of *Dunaliella tertiolecta* by direct thermochemical liquefaction. *J Fuel* 1995;74(12):1735–1738.

Molina-Grima E, Robles-Medina A, Giménez-Giménez A, Sánchez-Pérez J, García-Camacho F, García-Sánchez J. Comparison between extraction of lipids and fatty acids from microalgal biomass. *J Am Oil Chem Soc* 1994;71(9):955-959.

Molina Grima E, Belarbi EH, Acien Fernandez FG, Robles Medina A, Chisti Y. Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics. *Biotechnol Adv* 2003;20(7-8):491-515.

Mortimer N, Elsayed M, Horne R. Energy and greenhouse gas emissions for bioethanol production from wheat grain and sugar beet. Report for British Sugar, 2004.

Mueller S, Anderson J, Wallington T. Impact of biofuel production and other supply and demand factors on food price increases in 2008. *Biomass Bioenergy* 2011;35(5):1623-1632.

Naik SN, Goud VV, Rout PK, Dalai AK. Production of first and second generation biofuels: a comprehensive review. *Renew Sust Energy Rev* 2010;14(2):578-597.

Nguyen MT, Choi SP, Lee J, Lee JH, Sim SJ. Hydrothermal acid pretreatment of *Chlamydomonas reinhardtii* biomass for ethanol production. J Microbiol Biotechnol 2009;19(2):161–166.

Nigam P, Singh A. Production of liquid biofuels from renewable resources. Prog Energy Combust Sci 2011;37:52–68.

Ojeda K, Sanchez E, El-Halwagi M, Kafarov V. Exergy analysis and process integration of bioethanol production from acid pre-treated biomass: Comparison of SHF, SSF and SSCF pathways. Chem Eng J 2011;176:195-201.

Olivares-Carrillo P, Quesada-Medina J, Synthesis of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol in a one-step catalyst-free process in batch reactor, J. Supercritical Fluids 2011;58:378–384.

Ofori-Boateng C, Teong LK, JitKang L. Feasibility study of microalgal and jatropha biodiesel production plants: Exergy analysis approach. Appl Therm Eng 2012;36:141-51.

Peñaranda LA, Sepulveda K, Álvarez Y, González-Delgado AD, Kafarov V. Evaluation of lipid and monosaccharide obtaining routes of microalgae biomass under the biorefinery concept (In Spanish). ION 2011;24(2):13-22.

Peralta Y, Sanchez E, Kafarov V. Exergy analysis for third generation biofuel production from microalgae biomass. Chem Eng Transact 2010:21(1):1363-1368.

Pernet F, Tremblay R. Effect of ultrasonication and grinding on the determination of lipid class content of microalgae harvested on filters. Lipids 2003;38(11):1191–1195.

Poelman E, De Pauw N, Jeurissen B. Potential of electrolytic flocculation for recovery of micro-algae. *Resour Conserv Recy* 1997;19:1–10.

Putt R, Singh M, Chinnasamy S, Dasa KC. An efficient system for carbonation of high-rate algae pond water to enhance CO<sub>2</sub> mass transfer. *Bioresour Technol* 2011;102(3):3240–3245.

Ramzan N, Ashraf A, Naveed S, Malik A. Simulation of hybrid biomass gasification using Aspen plus: a comparative performance analysis for food, municipal solid and poultry waste. *Biomass Bioenergy* 2011;35(9):3962–3969.

Richmond, A. *Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology*. Ames, Iowa, United States: Blackwell Science, 2004.

Robles-Medina A, Molina-Grima E, Giménez-Giménez A, Ibáñez-González MJ. Downstream processing of algal polyunsaturated fatty acids. *Biotech Adv* 1998;16(3):517-580.

Sander K, Murthy G. Life cycle analysis of algae biodiesel. *Int J Life Cycle Assess* 2010;15(7):704-714.

Sciubba E, Wall G. A brief commented history of exergy from the beginnings to 2004. *Int J Thermodyn* 2007;10:1–26.

Searchinger T, Heimlich R, Houghton, R. A., Dong, F., Elobeid, A., Fabiosa, J., Tokgoz, S., Hays, D. & Yu, T. H. (2008). Use of US croplands for biofuels increases greenhouse gases through emissions from land-use change. *Science*, 319(5867), 1238–1240.

Scragg AH, Illman AM, Carden A, Shales SW. Growth of microalgae with increased calorific values in a tubular bioreactor. *Biomass Bioenergy* 2002;23:67–73.

Shi XM, Zhang XW, Chen F. Heterotrophic production of biomass and lutein by *Chlorella protothecoides* on various nitrogen sources. *Enzyme Microb Technol* 2000;27:312–318.

Shigechi H, Koh J, Fujita Y, Matsumoto T, Bito Y, Ueda M. Direct production of ethanol from raw corn starch via fermentation by use of a novel surface-engineered yeast strain codisplaying glucoamylase and  $\alpha$ -amylase. *Appl Environ Microbiol* 2004;70(8):5037–5040.

Suali E, Sarbatly R. Conversion of microalgae to biofuel. *Renew Sustain Energy Rev* 2012;16(1):4316-4342.

Singh SP, Singh D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review. *Renew Sustain Energy Rev* 2010;14(1):200–216.

Singh J, Gu S. Commercialization potential of microalgae for biofuels production. *Renew Sustain Energy Rev* 2010;14:2596–2610.

Talens L, Villalba G, Gabarrell X. Exergy analysis applied to biodiesel production. *Resources, Conservation and Recycling* 51(2007) 397-407.

Tverberg GE. Oil supply limits and the continuing financial crisis. *Energy* 2012;37(1): 27-34.

Vandamme D, Foubert I, Meesschaert B, Muylaert K. Flocculation of microalgae using cationic starch. *J Appl Phycol* 2009;22(4):525–530.

Ueda R, Hirayama S, Sugata K, Nakayama H. Process for the production of ethanol from microalgae. US Patent No. 5,578,472; 1996.

Vunjak-Novakovic G, Kim Y, Wu X, Berzin I, Merchuk JC. Air-lift bioreactors for algal growth on flue gas: mathematical modeling and pilot-plant studies. *Ind Eng Chem Res* 2005;44:6154–6163.

Ward OP, Singh A. Omega-3/6 fatty acids: Alternative sources of production. *Process Biochem* 2005;40(12):3627-3652.

Wu ST, Yu ST, Lin LP. Effect of culture conditions on docosahexaenoic acid production by *Schizochytrium* sp. S31. *Process Biochem* 2005;40:3103–3108.

Yang C, Jia L, Chen C, Liu G, Fang W. Bio oil from hydro-liquefaction of *Dunaliella salina* over Ni/REHY catalyst. *Bioresour Technol* 2011;102:4580–4584.

Yang Y, Feng CP, Inamori Y, Maekawa T. Analysis of energy conversion characteristics in liquefaction of algae. *Resour Conserv Recy* 2004;43(1):21–33.

## 2. MODELADO Y SIMULACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LA BIOMASA DE MICROALGAS Y SUS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS<sup>2</sup>

### 2.1 SELECCIÓN DE MICROALGAS

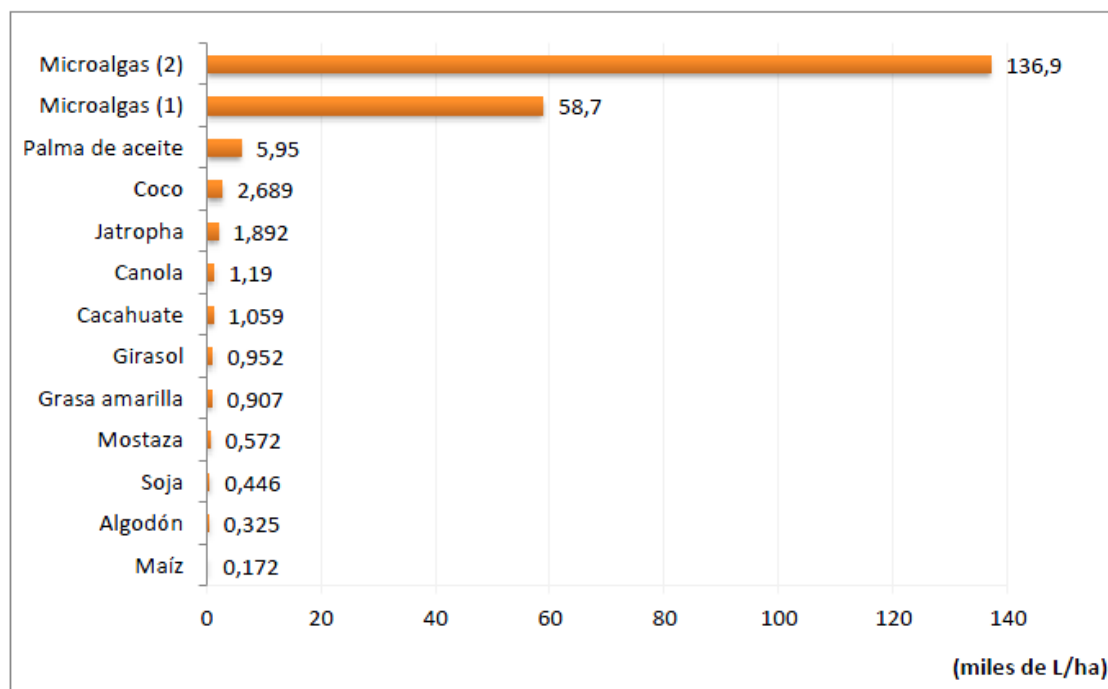
La selección de microalgas para su uso en la producción de biodiesel, debe cumplir una serie de características tales como: alto contenido de aceite, alta productividad, facilidad de producción, resistencia a la contaminación, bajos costos de producción, entre otros. Estudios muestran que varias especies de microalgas tienen un alto contenido de lípidos (Hernández et al, 2009, Chisti, 2007, Chen et al 2011;.. Pruvost et al, 2011), algunas se muestran en la Tabla 1. En la figura 1, autores como Karmakar et al (2010) y Van Gerpen (2005) compara la productividad de microalgas con algunos cultivos oleaginosos tradicionales.

**Tabla 1.** Contenido de aceite de algunas especies de microalgas

<b>Especie de Microalga</b>	<b>% Aceite</b>	<b>Especie de microalga</b>	<b>% Aceite</b>
<i>Ankistrodemus sp</i>	24.5- 40.3	<i>Crypthecodinium cohnii</i>	20
<i>Botryococcus braunii var.A</i>	43.0-63.0	<i>Dunaliella primolecta</i>	23
<i>Botryococcus braunii var.B</i>	53.0-86.0	<i>Cylindrotheca sp.</i>	16-37
<i>Botryococcus sudeticus</i>	9.39-23.09	<i>Isochrysis sp.</i>	25-33
<i>Chaetoceros gracilis</i>	46.0	<i>Dunaliella primolecta</i>	23.0-53.8
<i>Characium polymorphum</i>	42.0	<i>Hormotilopsis gelatino</i>	49.1
<i>Chlorella emersonii</i>	63.0	<i>Monodus subterraneus</i>	39.3-40.0
<i>Chlorella minutissima</i>	57.0	<i>Nannochloropsis sp.</i>	28.7-68.0
<i>Chlorella sp.</i>	28-32	<i>Nannochloris sp.</i>	20.0-47.8
<i>Chlorella vulgaris</i>	5.1-56.0	<i>Naviculla pelliculosa</i>	22.0-44.8
<i>Chlorococcum oleofaciens</i>	44.3	<i>Ourococcus sp.</i>	27.0-49.5

<sup>2</sup> Este capítulo se basa en el artículo "Evaluation of alternatives for microalgae oil extraction based on exergy analysis". De los autores Yeimmy Peralta-Ruiz, Angel González-Delgado, y Viatcheslav Kafarov, publicado en la revista Applied Energy, Vol. 101, 226 – 236. Y en el artículo "Exergy Analysis for third generation biofuel production from microalgae biomass". De los autores Yeimmy Peralta-Ruiz, Eduardo Sanchez, y Viatcheslav Kafarov, publicado en la revista Chemical Engineering Transactions, Vol. 21, 1297-1302.

**Figura 1.** Productividad de diferentes fuentes de aceites vegetales y animales.



(1): 30 % de contenido de aceite. (2): 70 % de contenido de aceite

Fuente: Sánchez 2012.

Teniendo en cuenta la información mostrada en la tabla 1 y la figura 1, además, de la información acerca de la caracterización fisicoquímica; en este estudio *Chlorella* sp. se tomó como genero representativo, ya que esta cepa presenta altas tasas de crecimiento y puede producir grandes cantidades de lípidos (Phukan et al., 2011). Para la simulación de la composición de la biomasa de la microalga *Chlorella* sp., la normalización se realizó teniendo en cuenta la información experimental reportada en la literatura y resultados no publicados obtenidos en escala de laboratorio por el Centro para el Desarrollo Sostenible en Industria y Energía CIDES.

El contenido de aceite de la cepa de microalgas se fijó en 30% (Mata et al., 2010), que corresponde a 5,11% de ácidos grasos libres y 94,89% correspondiente a triglicéridos (Ehimen y Carrington., 2010), la misma distribución porcentual fue tomada para los ácidos grasos presentes en el perfil de triglicéridos del aceite de

microalgas *Chlorella* sp. en el trabajo desarrollado por Petkov y García (2007), y la simulación de aceite de microalgas *Chlorella vulgaris* para un proceso de esterificación / transesterificación desarrollado por Sánchez et al. (2011).

Se desarrolló un modelo robusto de aceite de microalgas, que contiene 9 ácidos grasos y 9 triglicéridos, el porcentaje de proteína fue fijado en 40%, se asumió, que los triglicéridos presentes en el aceite de microalgas eran homogéneos esto debido a la falta de información sobre el perfil de los triglicéridos de la cepa *Chlorella* sp. y teniendo en cuenta que en la etapa de transesterificación, estas cadenas se rompen para la producción de biodiesel y la obtención de un perfil de metil ésteres de ácidos grasos conocido (Kay, 1999), además los aminoácidos presentes en porcentaje de proteína también fueron simulados (Fowden, 1951), el porcentaje de carbohidratos fue fijado en 25% y está dividido en lignina, celulosa y hemicelulosa (Ververis et al., 2007). La tabla 2 muestra la composición modelada de la microalga *Chlorella* sp.

**Tabla 2.** Composición modelada de la microalga *Chlorella* sp.

Componentes	Composición de <i>Chlorella</i> sp. (%)
Ácidos grasos libres	
C14:00	0.14
C16:00	0.38
C16:01	0.03
C16:02	0.15
C16:03	0.14
C18:00	0.01

	Componentes	Composición de <i>Chlorella</i> sp. (%)
	C18:01	0.08
	C18:02	0.31
	C18:03	0.29
	Total Ácidos grasos libres	1.53
Triglicéridos		
	TAG-C14:00	2.56
	TAG-C16:00	7.15
	TAG-C16:01	0.57
	TAG-C16:02	2.85
	TAG-C16:03	2.56
	TAG-C18:00	0.26
	TAG-C18:01	1.42
	TAG-C18:02	5.69
	TAG-C18:03	5.41
	Total Triglicéridos	28.47
Aminoácidos		
	Ácido Aspártico	4.49
	Ácido Glutámico	5.47
	Glicina	4.35

Componentes	Composición de <i>Chlorella</i> sp. (%)
Alanina	5.40
Valina	3.86
Leucina	4.28
Prolina	5.05
Lisina	7.15
Total Aminoácidos	40.05
Carbohidratos	
Celulosa	7.10
Lignina	1.52
Hemicelulosa	16.30
Total Carbohidratos	24.92
Agua	5.03
Total microalga	100.00

Fuente: Autor

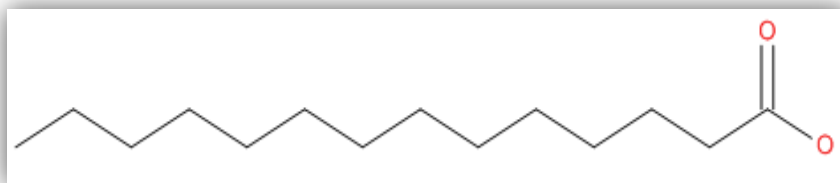
Como se muestra en la tabla 2, la composición de la biomasa de microalgas es más compleja que aquella reportada en estudios anteriores desarrollados por otros autores donde el aceite de microalgas está compuesto únicamente por trioleina o toda la biomasa de microalgas se simula como un componente hipotético único.

Los triglicéridos saturados e insaturados se tuvieron en cuenta y corresponden al 18,5% y el 9,97% de la composición total de la biomasa, respectivamente; una composición más realista en la simulación supone unos resultados y un análisis exergético más confiables. La composición completa de la muestra el potencial de esta materia prima para su uso en la producción de biocombustibles y otros productos de alto valor debido a la presencia de aminoácidos esenciales como la lisina y a su bajo porcentaje de lignina.

## **2.2 SIMULACIÓN DE PROCESOS**

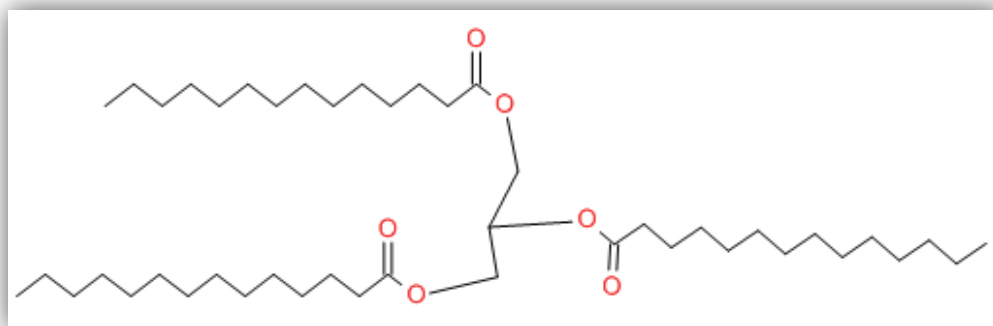
El desarrollo de la simulación de procesos implica principalmente la selección de los componentes químicos utilizados en el proceso, la elección de un modelo termodinámico apropiado, la determinación de la capacidad de la planta, el uso de unidades operativas adecuadas y el establecimiento de las condiciones de entrada, tales como el caudal, la temperatura, la presión, entre otros (Aspen 2006). Para la simulación de algunas etapas del proceso se utilizó el software industrial de simulación de procesos Aspen Plus, versión 7.1, que ha sido ampliamente utilizado para estudios relacionados con la simulación de las tecnologías existentes y emergentes para la producción de biocombustibles y co-productos a gran escala que utilizan varias materias primas (Silva et al., 2011, Morales et al. 2010, Santori et al., 2012), los compuestos químicos que se encontraron en la base de datos de software fueron seleccionados y utilizados, para los compuestos no encontrados en la biblioteca del software, las moléculas se crearon utilizando Symyx Draw, en el figura 2-3 muestra algunas estructuras, y luego fueron exportados a Aspen Plus 7.1 con la herramienta User Defined Compound Wizard , también se introdujeron algunas propiedades conocidas como punto de ebullición normal, peso molecular, factor acéntrico y algunas propiedades críticas encontradas.

**Figura 2.** Molécula de ácido graso libre C14: creada en Symyx Draw



Fuente: Autor

**Figura 3.** Molécula de triglicérido TAG14: 00 creada en Symyx Draw



Fuentes: Autor

Las propiedades desconocidas se calcularon utilizando el modelo UNIFAC (Universal Funcional Grupo Actividad Coeficiente), el método de predicción de propiedades basado en fragmentos y la base de datos de Thermo Data Engine (TDE). Las propiedades termodinámicas se calcularon con base en las estructuras moleculares de cada compuesto, como paquete termodinámico se utilizó NRTL (Non-Random Two Liquid) y Soave-Redlich-Kwong para la simulación de los procesos, se eligió este paquete debido a su buena representatividad de mezclas polares y no polares. Los coeficientes de interacción binaria se calcularon por el método UNIFAC. Por medio de una revisión de la literatura se encontraron los

exergías químicas específicas de los compuestos principales de la microalga, estas se muestran en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Exergías químicas específicas de los principales componentes.

Componente	Exergía química específica (kJ/kmol)	Componente	Exergía química específica (kJ/kmol)	Componente	Exergía química específica (kJ/kmol)
		C14H2-01	8774870	TGC14-01	28019930
Celulosa	2834125	C16H3-01	10085570	TGC16-01	31948550
Lignina	5352170	C16H3-O2	9929620	TGC16-02	31480910
Hemicelulosa	2313790	C16H3-03	9773740	TGC16-03	31013270
Ácido Aspártico	2079030	C16H3-04	9617860	TGC16-04	30545630
Ácido Glutámico	2475000	C18H3-01	11394270	TGC18-01	35877170
Glicina	1114980	C18H3-02	11174370	TGC18-02	52903360
Alanina	2000300	C18H3-03	11048870	TGC18-03	34941890
Valina	3307400	C18H3-04	10925044	TGC18-04	34474250
Leucina	3962170	C6H14-02	4114133.66	C2H6OH	1362935
Prolina	3005530	Agua (Líquida)	770	CHCL3	458386
Lisina	3900890	Agua (Vapor)	9495	CH4OH	722115

La adecuada predicción de propiedades fisicoquímicas por parte del simulador es vital para el correcto diseño de un proceso químico. En el caso de la producción de biocombustibles a partir de microalgas se presenta un inconveniente práctico en el momento de la validación de las predicciones arrojadas por el simulador. Ya que actualmente aún no hay construidas plantas de producción de biocombustibles a partir de microalgas. El proceso de validación de la veracidad de los resultados de este tipo de simulación, ya fue realizado por Sánchez 2012, que demostró la validez de los datos obtenidos mediante la simulaciones de obtención de biodiesel a partir de aceites tradicionales ( palma, soya, y girasol) que ya son procesos industriales conocidos y los comparo con lo realizado para microalgas encontrando valores muy cercanos e infiriendo que los datos estimados por el simulador se encuentren muy cercanos al valor experimental.

### **2.3 REFERENCES**

Aspen plus Manual, Aspen Technology Inc., 2006.

Ehimen EA, Sun ZF, Carrington CG. Variables affecting the in situ transesterification of microalgae lipids. Fuel 2010;89:677–84.

Fowden L. The composition of the bulk proteins of Chlorella. Department of Botany. University College. London; 1951. p. 355–8.

Kay RA. Microalgae as food and supplement. Crit Rev Food Sci Nutr 1991;30:555–73.

Mata TM, Martins AA, Caetano NS. Microalgae for biodiesel production and other applications: a review. Renew Sustain Energy Rev 2010;14:217–32.

Morales M, Verelst H, Mesa L, González E. Simulation of furfural production process for revamping with ethanol technology from lignocellulosic residuals. *Chem Eng Trans* 2010;21:967–72.

Petkov G, Garcia G. Which are fatty acids of the green alga *Chlorella*? *Biochem Syst Ecol* 2007;35:281–5.

Phukan MM, Chutia RS, Konwar BK, Kataki R. Microalgae *Chlorella* as a potential bio-energy feedstock. *Appl Energy* 2011;88:3307–12.

Sánchez E, Ojeda K, El-Halwagi M, Kafarov V. Biodiesel from microalgae oil production in two sequential esterification/transesterification reactors: pinch analysis of heat integration. *Chem Eng J* 2011;176:211–6.

Santori G, Di Nicola G, Moglie M, Polonara F. A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining. *Appl Energy* 2012;92:109–32.

Silva Lora EE, Escobar Palacio JC, Rocha MH, Grillo Renó ML, Venturini OJ, Almazán del Olmo O. Issues to consider, existing tools and constraints in biofuels sustainability assessments. *Energy* 2011;36:2097–110.

Ververis C, Georghiou K, Danielidis D, Hatzinikolaou DG, Santas P, Santas R, et al. Cellulose–hemicellulose, lignin and ash content of some organic materials and their suitability for use as paper supplements. *Bioresour Technol* 2007;98:296–301.

### **3. ANÁLISIS EXERGÉTICO DEL CULTIVO Y LA COSECHA DE BIOMASA DE MICROALGAS.<sup>3</sup>**

En este capítulo, se evaluó el cultivo de microalgas en estanques abiertos y la cosecha mediante el uso del análisis exergético, todos los requerimientos energéticos fueron calculados además de las irreversibilidades y la exergía destruida. Finalmente se calculó la eficiencia exergética del proceso.

#### **3.1 CULTIVO DE MICROALGAS**

**3.1.1 Estanques Abiertos.** Como se señala en el capítulo 1, para un proceso a gran escala, la configuración para el cultivo debe ser elegida por una combinación entre viabilidad económica, necesidad de acondicionamiento y transformación de las materias primas. Como se mencionó en los capítulos anteriores, los principales métodos de cultivo de microalgas a gran escala son los fotobiorreactores tubulares y los estanques abiertos. La tecnología seleccionada para el cultivo fueron los estanques abiertos, ya que tiene ciertas ventajas sobre otras tecnologías revisadas en el capítulo 1. Los estanques abiertos tienen costos de construcción y costos de operación más bajos, son más fáciles de manejar que los fotobiorreactores, además de que no es necesario contar con equipo para liberar el oxígeno producto de la fotosíntesis (Zeng et al. 2011, Rawat et al. 2011) y la entrada total de energía para el estanque abierto es inferior a la de los fotobiorreactores y por lo tanto tiene el potencial para una mayor producción de energía neta (Rodolfi et al.2009). Finalmente, el uso de tierras marginales y no agrícolas es una de las mejores ventajas de esta tecnología.

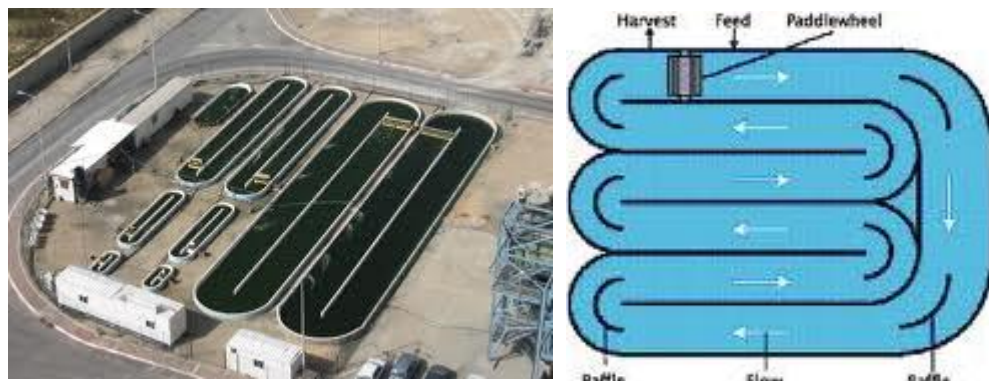
---

<sup>3</sup> Este capítulo se basa en el artículo “Implementación de la metodología de síntesis y análisis de procesos a la etapa de cosecha de microalgas para la producción de biodiesel”. De los autores Yeimmy Peralta-Ruiz, Yeniffer Pardo, Hames Canchila y Viatcheslav Kafarov, publicado en la revista Prospectiva, Vol. 10, No. 1, 132-144

Los estanques abiertos se construyen normalmente en hormigón, pero actualmente se han diseñados con revestimientos de plástico que impiden la acumulación de biomasa en las paredes (Brennan y Owende. 2010). Los estanques son generalmente limitados a un rango de profundidad de 20 cm a 50 cm de profundidad, esto permite una adecuada penetración de la luz solar en el cultivo.

Los estanques abiertos necesitan ser agitados para permitir la homogeneización y aireación de cultivo, para ello, generalmente se utiliza una o más ruedas de paletas dependiendo del tamaño del cultivo y la agitación que requiera. En cuanto a la dirección del flujo este generalmente va a la derecha a través de las curvas del estanque por medio de deflectores colocados en el canal de flujo para asegurar una mezcla adecuada (Greenwell et al. 2010), la figura 4 ilustra un estanque abierto artificial con una rueda de paletas con la forma típica de construcción que estos presentan.

**Figura 4.** Estanque abierto artificial con una rueda de paletas.



En el capítulo 1 se mencionó que la tecnología de estanques abiertos tiene problemas con la contaminación del cultivo, pero esta se puede reducir con el cultivo de algunas especies que tienen alta resistencia a la entrada de

contaminantes. Una de estas especies es *Chlorella* sp. (Borowitzka, 1999).

Las microalgas requieren para su crecimiento agua, una fuente de nitrógeno, de carbono, algunos nutrientes y una fuente de luz para el proceso de fotosíntesis. A continuación se profundiza un poco en cada uno de estos requerimientos.

**3.1.2 Fuentes de CO<sub>2</sub>.** Aunque el aire contiene suficiente CO<sub>2</sub> para el cultivo de algas, los métodos de burbujeo de aire en estanques abiertos tienen la desventaja del corto tiempo de residencia del gas en la cultivo (Rawat et al 2013), por lo que se requiere la inyección de CO<sub>2</sub>, pero esto a su vez hace que sea una gran ventaja en comparación con fotobiorreactores, y permite que los estanques sean más favorables para la mitigación del CO<sub>2</sub>.

Los estanques pueden ser construidos cerca de las zonas industriales para aprovechar las altas emisiones de gases de combustión que presentan estas zonas y que pueden ser utilizados como fuente de CO<sub>2</sub> para el cultivo. Aunque las corrientes industriales se componen en general de CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub>, la última altamente perjudicial para el crecimiento de los seres vivos (Maeda et al., 1995), los estudios sostienen que las cepas de *Chlorella* son resistentes a condiciones severas para el crecimiento y la presencia de estos gases y sus tasas de crecimiento no disminuyen significativamente en comparación con las condiciones normales de crecimiento de microalgas.

**3.1.3 Las fuentes de nitrógeno.** Una amplia variedad de compuestos tales como el amoníaco, los nitratos, los nitritos y la urea, se pueden utilizar como una fuente de nitrógeno para el cultivo de microalgas (Becker, 1994). En el caso de estanques abiertos, el uso de la urea es el más adecuado debido a su bajo coste (Fu-Ying et al. 2005), también el uso de agua de mar para el cultivo reduce la cantidad necesaria de urea por contener este compuesto en proporciones

considerables (Chih-Hung y Wen-Teng. 2009), asimismo, Becker (1994) encontró que la urea es la mejor fuente de nitrógeno para el cultivo de *Chlorella*.

### **3.2 COSECHA DE LA BIOMASA**

Las concentraciones de biomasa en los cultivos de microalgas son generalmente bajos: 0,5 g / l - 1 g / l en estanques abiertos y unos 5 g / l en fotobiorreactores. Debido al tamaño celular (2-20  $\mu$ m) de las microalgas y su estabilidad coloidal debido a su alto potencial z, el cribado y la sedimentación no es suficiente, con excepción de especies con un tamaño celular más grande.

Existen varios métodos para la cosecha de microalgas, como se han mencionado en el Capítulo 1. Para este estudio, teniendo en cuenta las ventajas y desventajas de cada uno de los métodos, se seleccionó la técnica de floculación, ya que para cultivos a gran escala destinados a la producción de biocombustibles, es una técnica que tiene un tiempo de funcionamiento más baja en comparación con la filtración y la sedimentación (Chun-Yen et al., 2011, Divakaran y Pillai, 2002), además, es de fácil control en comparación con técnicas electrolíticas (Mullah et al., 2004) y los requisitos de energía y los costos de operación son más bajos en comparación con técnicas tales como la centrifugación y la flotación (Grima et al., 2003, Knuckey et al., 2006, Molina et al., 2003).

Durante la floculación, las células forman agregados más grandes que pueden ser separados del medio de cultivo por simple sedimentación. La cosecha de la biomasa se lleva a cabo por dos pasos, el primer paso la suspensión es concentrada hasta 10-50 g / l y en el segundo paso la suspensión se deshidrata por métodos tales como la sedimentación o filtración por prensa para obtener una pasta de un alga seca con un contenido de 20 a 25% de humedad (Wileman et al., 2011). Los requerimientos energéticos para esta etapa final son aceptables porque

las partículas son relativamente grandes y el volumen de agua a retirar es pequeño (Schlesinger et al., 2012).

La floculación se puede lograr mediante varias rutas, por el enfoque energético que tiene este trabajo, para la selección de la tecnología, se desarrolló un balance de energía, con el fin de elegir el método con menores requerimientos energéticos. Las rutas evaluadas fueron la floculación química y la floculación microbiana mediante agitación hidráulica y mecánica.

**3.2.1 Floculación química.** La adición de coagulantes que contienen cationes divalentes o trivalentes puede reducir la carga superficial negativa de las partículas y formar precipitados. Las sales de metales multivalentes se utilizan como coagulantes o floculantes. Las sales más comúnmente usadas incluyen cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ), sulfato de aluminio ( $\text{Al}_2\text{SO}_4$ ) y sulfato férrico ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ). Las sales como el sulfato de aluminio se han utilizado ampliamente como floculante de biomasa de algas en los procesos de tratamiento de agua (Molina et al, 0,2003, McGarry, 1970, Dodd, 1979, Benemman et al, 1980).

El sulfato férrico ha demostrado ser eficaz en floculación de microalgas como *Chlorella* y *Scenedesmus*, pero tiene inconvenientes si la biomasa va a ser utilizado como fuente de alimento, ya que exhibe un alto potencial a ser tóxicos y también proporciona un alto costo si se requiere en grandes cantidades. Una modificación para el sulfato férrico es su polimerización el polisulfato férrico este floculante ha demostrado ser mejor en comparación con sales de metales no polimerizadas (Jiang et al., 1993).

**3.2.2 Biofloculación o floculación microbiana.** Recientemente, se ha mostrado un gran interés en el uso de biofloculantes en la cosecha de algas (Lee et al., 1998, Suh et al., 1997). Esta floculación consiste en el uso de cultivos microbianos como floculante. La floculación con microorganismos procede de la misma manera

que una floculación ordinaria y ha presentado altas eficiencias en la cosecha de la biomasa. Hee-Mock et al., (2001) encontró que el *Paenibacillus* sp. AM49 es un excelente biofloculante para la cosecha de *Chlorella Vulgaris*, presentando mayor porcentaje de remoción en comparación con floculantes químicos comerciales, tales como el sulfato de aluminio y la poliacrilamida respectivamente.

### 3.3 MATERIALES Y MÉTODOS

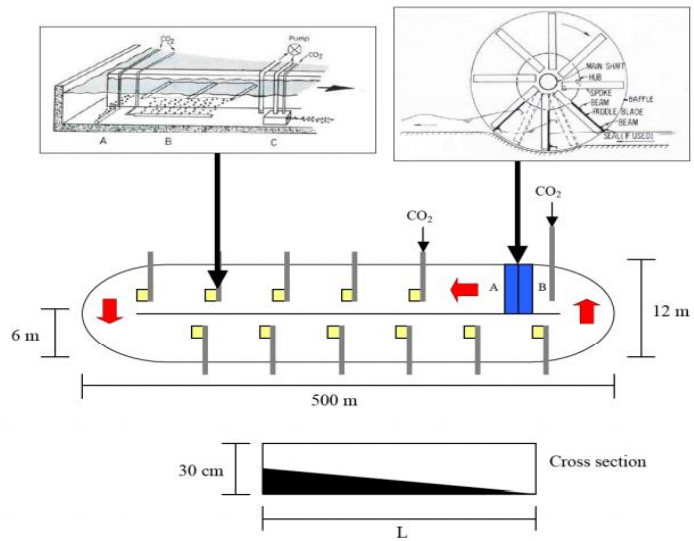
**3.3.1 Estrategia de cultivo.** La base de cálculo del trabajo fue seleccionada teniendo en cuenta las necesidades energéticas Colombianas, 100.000 toneladas al año fue la base elegida, el cultivo se localizó en el departamento de La Guajira, debido a su alta irradiación solar (2190 kWh/m<sup>2</sup>/h) necesaria para el proceso fotosintético de las microalgas, además sus límites marítimos permiten un fácil acceso a la cantidad de agua necesaria para el medio. La cepa *Chlorella* sp fue seleccionada para este trabajo por las características mencionadas en el capítulo 2; como fuente de nutrientes se tomaron las sales disueltas en el agua de mar, la Tabla 4 muestra la composición del agua de mar tomada para los cálculos del medio de cultivo. El medio contiene 0,1% (p/p) de medio Walne y 0,1% (p/p) de solución de trazas de metales. El medio Walne se compone de (g.l<sup>-1</sup>): urea, 100; NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-2H<sub>2</sub>O, 20,0; Na<sub>2</sub>EDTA, 4,0; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 33,6; MNCL-4H<sub>2</sub>O, 0,36; FeCl<sub>3</sub>-6H<sub>2</sub>O, 13,0; NaSiO<sub>3</sub>, 6,6. La solución de trazas de metales está compuesta de (g / l): ZnSO<sub>4</sub>-7H<sub>2</sub>O, 4,4; CoCl<sub>2</sub>-6H<sub>2</sub>O, 2,0; CuSO<sub>4</sub>-5H<sub>2</sub>O, 2,0 (Chih-Hung y Wen-Teng, 2009).

**Tabla 4.** Composición de agua de mar

Ion	Agua de mar (g/kg)
Cl <sup>-</sup> g/kg	19,353
Na <sup>+</sup> g/kg	10,764
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> g/kg	2,701
Mg <sup>2+</sup> g/kg	1,297
Ca <sup>2+</sup> g/kg	0,406
K <sup>+</sup> g/kg	0,387
HCO <sup>3-</sup> g/kg	0,142
Br <sup>-</sup> g/kg	0,066
Sr <sup>2+</sup> g/kg	0,014
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> g/kg	0,026
F <sup>-</sup> g/kg	0,001

Para el cultivo de la biomasa se utilizaron estanques abiertos con agitación mediante ruedas de paletas, los estanques se diseñaron siguiendo el modelo propuesto por Yan Li et al (2006), y las principales características se muestran en la Figura 5. Como fuente de CO<sub>2</sub> se tomó una corriente de chimenea industrial y esta fue inyectada mediante difusión. En la tabla 5 se muestra la composición de la corriente de chimenea industrial.

**Figura 5.** Estanque abierto con rueda de paletas.



Fuente: Yan Li et al, 2006.

**Tabla 5.** Composición de la corriente de chimenea

Gas de Chimenea	Composición %
O2	1,62
CO2	11,2
CO	0
NO2	0
NO	0,0073
SO2	0,0007
H2S	0,0001
N2	78
H2O	9,1719

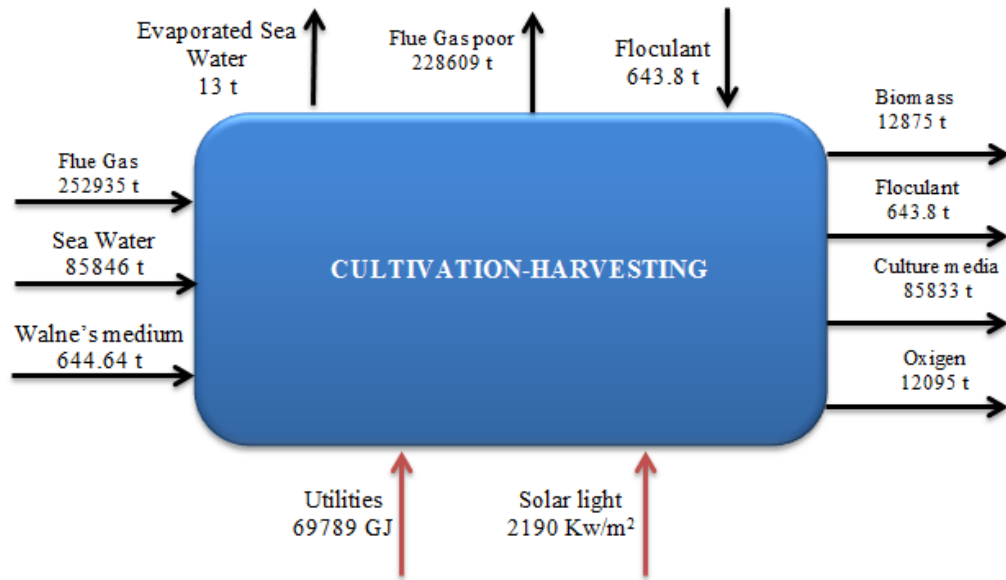
**3.3.2 Estrategia de Cosecha.** La selección del sistema de cosecha se realiza con base en la información disponible en la literatura y la evaluación posterior a través de análisis de energía, los detalles de las tecnologías evaluadas y los resultados se pueden ver en el artículo publicado por Peralta et al (2012). La floculación química usando agitación hidráulica fue el método que presentó los menores requerimientos de energía y fue seleccionado para cosechar la biomasa de microalgas. Como floculante fue seleccionada Goma Guar catiónica, que presentó muy buenos resultados en términos de eficiencia de floculación de *Chlorella* sp. (Banerjee et al, 2013). La concentración de floculante utilizada fue 40 ppm y el porcentaje de recuperación fue del 94,5%. Por último, se realizaron todos los balances de masa y se calcularon las necesidades energéticas de las dos etapas.

**3.3.3 Balance exergético.** Para el sistema de cultivo y cosecha, se desarrollaron los balances de exergía de acuerdo a lo señalado en el capítulo 2, las condiciones de referencia seleccionadas fueron 298 K y 101 325 Pa. Luego se realizaron los cálculos de los diferentes tipos de exergía teniendo en cuenta los balances másicos y energéticos y las propiedades termodinámicas calculadas, el cálculo de la exergía física, química y térmica se basan en las ecuaciones mencionadas en el capítulo 2. Finalmente se calculó la eficiencia exergético del proceso.

### **3.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En la Figura 6 se muestran los principales flujos de materia y energía del sistema, para el cálculo de la energía solar se consideró la irradiación presente en el departamento de La Guajira. En base a estos balances se determinó la cantidad de estanques abiertos requeridos para el cultivo de la biomasa, adicionalmente se calcularon los requerimientos energéticos para bombear el gas de combustión y la para la rueda de paletas de cada uno de los tanques; éstos resultados se muestran en la tabla 6 y 7.

**Figura 6.** Balance global de masa



Fuente: Autor

**Tabla 6.** Principales características de la tecnología de cultivo

<b>Tecnología de Cultivo</b>	Estanques abiertos
<b>Sistema de agitación</b>	Rueda de paletas
<b>Número de rueda de paletas por estanque</b>	1
<b>Concentración celular en el cultivo</b>	1 g/l
<b>Tiempo de cultivo</b>	15 días
<b>Método de suministración de CO<sub>2</sub></b>	Método difusivo
<b>Velocidad de mezclado</b>	30 cm/s
<b>Profundidad del estanque</b>	0,5 m

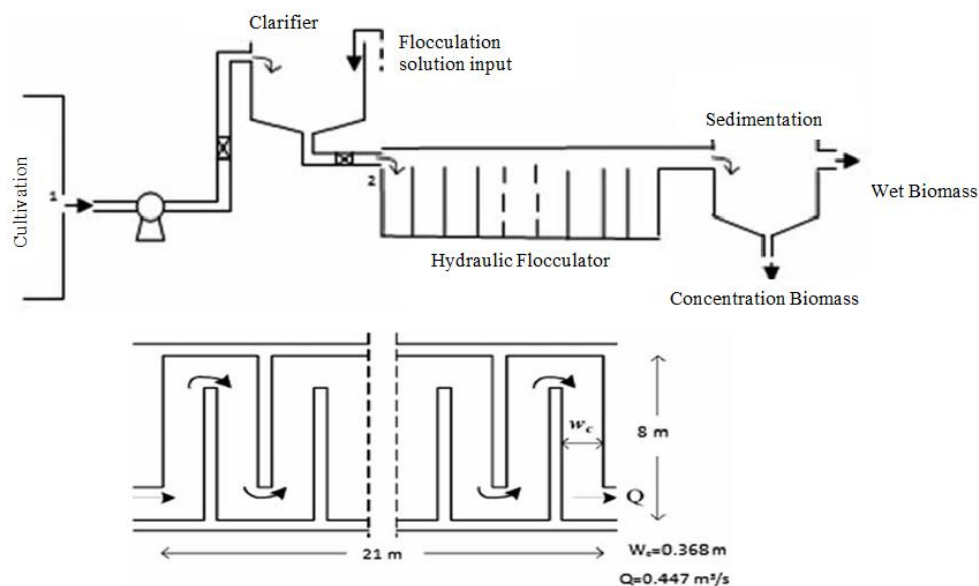
<b>Ancho del estanque</b>	12 m
<b>Largo del estanque</b>	500 m
<b>Ancho del canal</b>	6 m
<b>Área del estanque</b>	6000 m <sup>2</sup>
<b>Volumen del estanque</b>	3000 m <sup>2</sup>
<b>Número de estanques</b>	4507
<b>Area del cultivo</b>	2900 Ha

**Tabla 7.** Requerimientos energéticos del cultivo y de la cosecha

<b>Requerimientos energéticos del cultivo</b>	
<i>Demanda energética de una rueda de paletas</i>	0,79 kW
<i>Demanda energética de todas las ruedas de paletas</i>	3560,53 kW
<i>Demanda energética de suministro de CO<sub>2</sub>/volumen de cultivo</i>	3,72 W/m <sup>3</sup>
<b>Requerimientos energéticos de la cosecha</b>	
<i>Consumo de energía por bombeo de medio / ton de biomasa cosechada</i>	21.8 kWh/t

En la figura 7 se muestra el esquema del sistema de floculación química con agitación hidráulica elegido y en la Tabla 8 se muestran las características principales del sistema de cosecha.

**Figura 7.** Sistema de floculación química con agitación hidráulica



**Tabla 8.** Principales características del sistema de cosecha

<b>Principales características del sistema de cosecha</b>	
<i>Tecnología de cosecha</i>	Floculación química
<i>Sistema de agitación</i>	Hidráulico
<i>Tiempo de Floculación</i>	1500 s
<i>Tipo de floculante</i>	Goma Guar Catiónica
<i>Tasa de flujo</i>	0,3 m/s
<i>Profundidad del floculador</i>	4 m
<i>Ancho del estanque</i>	8 m
<i>Longitud del estanque</i>	21 m
<i>Número de floculadores</i>	28
<i>Número de canales en un floculador</i>	57

<b>Principales características del sistema de cosecha</b>	
<i>Volumen del tanque floculador</i>	461m <sup>3</sup>
<i>Volumen del floculador</i>	672 m <sup>3</sup>
<i>Longitud de los canales <math>W_c</math></i>	0,36 m

Para el balance de exergía se tuvo en cuenta las principales corrientes mostradas en la figura 6, se calcularon todas las principales entradas y salidas de exergía del sistema, para el cálculo de la exergía química se tomaron los datos de exergía específica de la tabla 3. En la tabla 9 se muestran los resultados calculados. La exergía del consumo energético del sistema fue calculada y se muestra en la Tabla 10.

**Tabla 9.** Exergía de las principales entradas y salidas del sistema

<b>Entradas</b>	<b>Exergía MJ</b>	<b>Salidas</b>	<b>Exergía MJ</b>
Agua de mar	30046,22	Agua Evaporada	4,56
Gas de chimenea	$3,3 \times 10^{17}$	Biomasa+ Medio de cultivo	$9,61 \times 10^{10}$
Medio Walne	7325114,28	Oxigeno	1500542,04
Floculante	13528406,25	Gas de chimenea pobre (sin CO <sub>2</sub> )	$2,98 \times 10^{17}$
Servicios Industriales	$2,97 \times 10^{12}$	Floculante	13528406,25

Fuente: Autor

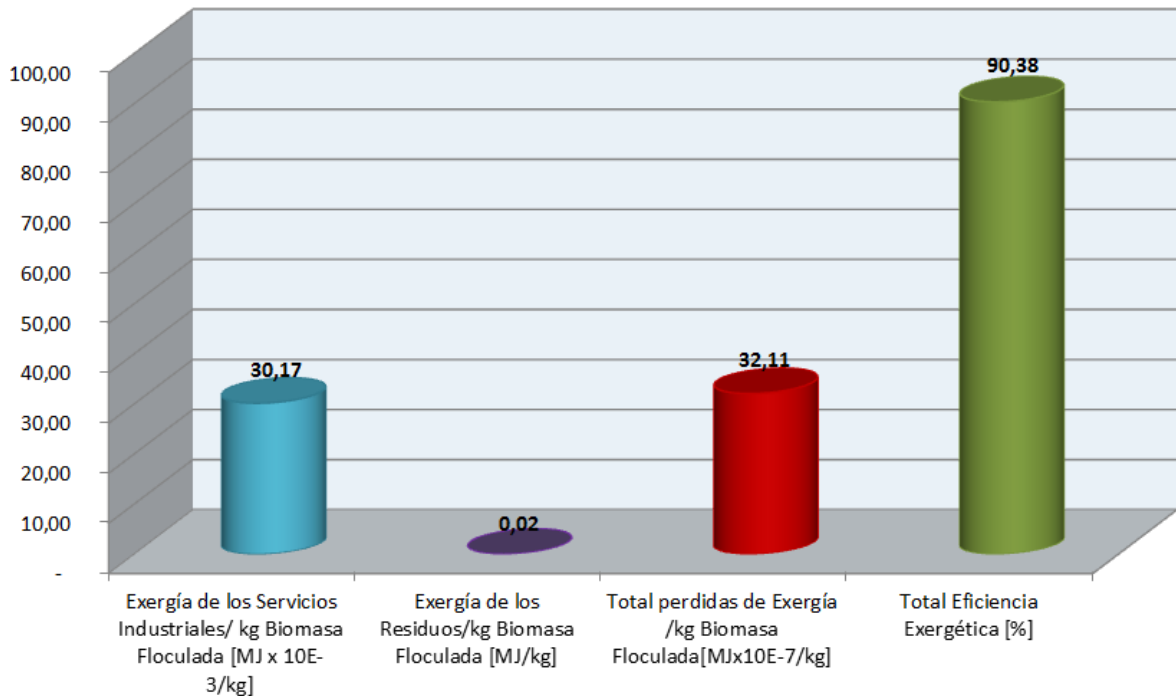
**Tabla 10.** Exergía de los requerimientos energéticos del proceso

<b>Entradas</b>	<b>Exergía MJ</b>
Requerimientos energéticos de mezclado	4613679
Requerimientos energéticos de bombeo	65175516
Luz solar	$2,98 \times 10^{12}$
Requerimientos energéticos por floculación	280,68

Fuente: Autor

Finalmente, el total de pérdidas exergéticas, de exergía por servicios industriales, exergía por residuos y la eficiencia exergética global del proceso fue calculado y se muestra en la figura 8.

**Figura 8.** Balance exergético del sistema cultivo-cosecha



Fuente: Autor

Para el sistema analizado, las entradas más altas de exergía están representadas por el gas de chimenea y las mayores salidas son el gas de chimenea pobre (% bajo CO<sub>2</sub>) y la biomasa cultivada. El proceso presenta una pérdida de exergía por residuos (el oxígeno producido por la fotosíntesis y el agua evaporada de cada uno de los estanques) muy bajo, pero los niveles de exergía por servicios industriales es alto, ya que la entrada de exergía por la luz solar fue incluida en esta categoría. Para las entradas y salidas tan altas de exergía en el sistema, la pérdida de exergía es baja y esto se ve reflejado en el valor de la eficiencia

exergética, que con un 90% indica, que el proceso está muy cercano a la idealidad.

El sistema cultivo-cosecha de microalgas propuesto, desde el punto de vista energético es muy adecuado ya que aprovecha corrientes materiales y energéticas que tienen un costo muy bajo o nulo, la luz solar que tiene una exergía específica muy alta y es una fuente gratuita de energía y base fundamental para el proceso fotosintético de las microalgas. Y las corrientes de gas de chimenea que hasta el momento no son utilizadas y tan solo son emitidas a la atmósfera empeorando las problemáticas ambientales ya existentes. Finalmente, no se puede olvidar que el sistema involucra el proceso de fotosíntesis, uno de los procesos biológicos más eficientes del planeta.

### **3.5 CONCLUSIONES**

El proceso cultivo-cosecha de microalgas presenta una alta eficiencia exergética con un valor de 90%, convirtiéndolo en un proceso promisorio desde el punto de vista energético. Esto se debe al proceso fotosintético que se lleva a cabo por parte de las microalgas en el cual se aprovecha una fuente energética gratuita como lo es la luz solar. Además, la capacidad de captura de dióxido de carbono por parte de la biomasa contribuye al aprovechamiento de la exergía presente en corrientes industriales como los gases de chimenea, que de otra manera se desaprovecharían, al mismo tiempo que permiten disminuir los requerimientos de servicios industriales del cultivo y la cosecha de microalgas y disminuye las emisiones de estos gases a la atmósfera, contribuyendo a la mitigación de los impactos ambientales generados por algunas industrias.

Aunque se necesita una gran extensión de tierra para el cultivo de las microalgas necesarias para cubrir la base de cálculo propuesta, incluso bajo las consideraciones conservadoras tomadas en este estudio y relacionadas con la

productividad de biomasa, el área requerida para el cultivo es menor a aquella necesaria para los cultivos oleaginosos tradicionales, las cuales además deben ser fértiles, lo que ratifica el potencial de las microalgas como cultivos energéticos de tercera generación.

### **3.6 REFERENCIAS**

Benemann JR, Kopman BL, Weissman DE, Eisenberg DE, Goebel RP. Development of microalgae harvesting and high rate pond technologies in California. In: Shelef G, Soeder CJ, editors. Algal biomass. Amsterdam: Elsevier; 1980. p. 457.

Brennan L, Owende P. Biofuels from microalgae—a review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renew Sustain Energy Rev* 2010;14:557–77.

Bilanovic, D., Shelef, G. & Sukenik, A. (1988) Flocculation of microalgae with cationic polymers – Effects of medium salinity. *Biomass & Bioenergy*, 17, 65–76.

Borowitzka MA. Commercial production of microalgae: ponds, tanks, tubes and fermenters. *J Biotechnol* 1999;70:313–21.

Chun-Yen Chen, Kuei-Ling Yeh, Rifka Aisyah, Duu-Jong Lee, Jo-Shu Chang. Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review. *Bioresource Technology*. 2011;102: 71-81.

Divakaran R, Pillai VNS,. Flocculation of algae using chitosan. *Journal of Applied Phycology*. 2002; 14(5): 419–422.

Dodd JC. Algae production and harvesting from animal wastewaters. *Agric Wastes* 1979;1:23– 37.

Grima ME, Belarbi EH, Fernandez FGA, Medina AR, Chisti Y,. Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics. *Biotechnology Advances*. 2003; 20 (7-8):491–515.

Greenwell HC, Laurens LML, Shields RJ, Lovitt RW, Flynn KJ. Placing microalgae on the biofuels priority list: a review of the technological challenges. *J Am Oil Chem Soc* 2010;7:703–26.

Gudin C, Therpenier C. Bioconversion of solar energy into organic chemicals by microalgae. *Adv Biotechnol Processes* 1986;6:73– 110.

Hee-Mock O, Lee SJ, Park MH, Kim HS, Kim HC, Yoon JH, et al. Harvesting of *Chlorella vulgaris* using a bioflocculant from *Paenibacillus* sp. AM49. *Biotechnol Lett* 2001;23:1229– 34.

Jiang J.-Q., Graham NJD, Harward C. Comparison of polyferric sulphate with other coagulants for the removal of algae and algae-derived organic matter. *Water Sci Technol* 1993;27:221– 30.

Koopman B, Lincoln EP. Autoflotation harvesting of algae from high rate pond effluents. *Agric Wastes* 1983;5:231– 46.

Lavoie A, de la Noue J. Harvesting microalgae with chitosan. *J World Maricult Soc* 1983;14:685– 94.

Lee, S.J., Kim, S.B., Kim, J.E., Kwon, G.S., Yoon, B.D. & Oh, H.M. (1998) Effects of harvesting method and growth stage on the flocculation of the green alga *Botryococcusbraunii*, *Lett. Appl. Microbiol.*, 27, 14–18.

Maeda K, Owada M, Kimura N, Omata K, Karube I. CO<sub>2</sub> fixation from the flue gas on coal-fired thermal power plant by microalgae. *Energy Conversion and Management* 1995;36(6–9):717–20.

Mollah, M.Y.A., Morkovsky, P., Gomes, J.A.G., Kesmez, M., Parga, J., Cocke, D.L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.* 2004; 114:199–210.

McClausland MA, Brown MR, Barrett SM, Diemar JA, Heasman MP. Evaluation of live microalgae and microbial pastes as supplementary food for juvenile Pacific oyster (*Crassostrea gigas*). *Aquaculture* 1999;174:323–42

Molina Grimaa, E.-H. Belarbi, F.G. Ación Fernández, A. Robles Medina, Yusuf Chisti, Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics *Biotechnology Advances* 20 (2003) 491–515.

McGarry MG. Alga flocculation with aluminium sulfate and polyelectrolytes. *J Water Pollut Control Fed* 1970;42:R191– 201.

Poelman E, de Pauw N, Jeurissen B (1997) Potential of electrolytic flocculation for recovery of micro-algae. *Res. Cons. Recyc.* 19: 1–10.

Pushparaj, B., Pelosi, E., Torzillo, G. & Materassi, R. (1993) Microbial biomass recovery using a synthetic cationic polymer. *Bioresour. Technol.*, 43, 59–62.

Rawat I, Kumar RR, Mutanda T, Bux F. Dual role of microalgae: phycoremediation of domestic wastewater and biomass production for sustainable biofuels production. *Appl Energy* 2011;88:3411–24

Suh, H.H., Kwon, G.S., Lee, C.H., Kim, H.S., Oh, H.M., & Yoon, B.D. (1997) Characterization of bioflocculant produced by *Bacillus* sp. DP-152, *J. Ferment. Bioeng.*, 84, 108–12.

## 4. EVALUACIÓN DE ALTERNATIVAS PARA LA EXTRACCIÓN DE ACEITE DE MICROALGAS BASADO EN ANÁLISIS EXERGÉTICO<sup>4</sup>

En este capítulo, varias tecnologías emergentes para la extracción de aceite de microalgas son evaluadas con el fin de encontrar el más adecuado para el procesamiento de microalgas a gran escala. El análisis exergético fue utilizado como un instrumento para la evaluación de las tres alternativas de diseño para la extracción de aceite de microalgas en un proceso a gran escala y como herramienta de toma de decisiones para la evaluación y selección de las nuevas tecnologías desde el punto de vista energético. Las rutas fueron simuladas utilizando software especializado, tomando como materia prima una composición representativa de la *Chlorella* sp. la cual fue modelado de manera robusta. Se realizaron balances de masa, energía y exergía para cada alternativa, las exergías físicas y químicas de las corrientes del proceso con sus composiciones específicas fueron calculadas con la ayuda de las propiedades termodinámicas de los componentes modelados de la biomasa y las condiciones de operación de cada corriente. Por último se calculó la eficiencia exergética, las irreversibilidades totales de proceso, el consumo de energía y la destrucción de exergía para cada alternativa de extracción de aceite de microalgas.

### 4.1 MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente estudio, la microalga *Chlorella* sp. se utilizó como microalga representativa, debido a que ésta cepa presente altas tasas de crecimiento y

---

<sup>4</sup> Este capítulo se basa en el artículo "Evaluation of alternatives for microalgae oil extraction based on exergy analysis". De los autores Yeimmy Peralta-Ruiz, Angel González-Delgado, y Viatcheslav Kafarov, publicado en la revista Applied Energy, Vol. 101, 226 – 236. Y en el artículo "Computer aided evaluation of eco-efficiency of solvent-based algae oil extraction processes for biodiesel production". De los autores Yeimmy Peralta-Ruiz, Yeniffer Pardo, Angel González-Delgado, y Viatcheslav Kafarov, publicado en la revista Computer Aided Chemical Engineering, Vol. 30 (1), 86 - 90.

puede producir grandes cantidades de lípidos (Phukan et al., 2011). Para el modelamiento de la composición de la biomasa de la microalga, se realizó una normalización teniendo en cuenta la información experimental reportada en la literatura y resultados no publicados obtenidos en escala de laboratorio en el centro de investigación. El contenido de aceite de la cepa se fijó en 30% (Mata et al., 2010), el cual corresponde a un 5,11% de ácidos grasos libres y un 94,89% de triglicéridos (Ehimen et al., 2010), la misma distribución porcentual fue tomada para ácidos grasos presentes en el perfil de triglicéridos, basado en el trabajo asociado a la composición de aceite de la microalga *Chlorella* sp. desarrollado por Petkov y García (2007), y la simulación de la composición del aceite de la microalga *Chlorella vulgaris* para un proceso de esterificación/transesterificación desarrollado por Sánchez et al., (2011), se desarrolló un modelo robusto de aceite de microalgas, que contiene ácidos grasos 9 y 9 triglicéridos diferentes, el porcentaje de proteína se fijó en 40%, como asunción, los triglicéridos presentes en el aceite de microalgas se consideraron homogéneos por la falta de un perfil representativo de triglicéridos reportado en la literatura para *Chlorella* sp. y teniendo en cuenta que en la etapa de transesterificación, estas cadenas se liberan del glicerol la obtención de un perfil conocido de metilésteres de ácidos grasos (Kay, 1991), los aminoácidos presentes en porcentaje significativo también fueron simulados (Fowden, 1951), el porcentaje de carbohidratos fue fijado en 25% dividido en lignina, celulosa y hemicelulosa (Ververis et al., 2007).

**4.1.1 Simulación de las alternativas de extracción.** La capacidad de producción de aceite fue elegida teniendo en cuenta la cantidad de aceite necesaria para producir 100000 toneladas por año de biodiésel de tercera generación, que corresponde a un flujo de lípidos aproximado de 104000 toneladas por año. Para preparar la biomasa para el proceso de extracción, la humedad remanente de la etapa de cosecha de biomasa se elimina por tratamiento térmico. Las principales unidades de proceso para las tres rutas de extracción de aceite incluyen columnas de destilación, intercambiadores de calor, bombas, mezcladores, y separadores

líquido-líquido y sólido-líquido. Los mezcladores se utilizan para promover el contacto de los disolventes con la biomasa. Los intercambiadores de calor fueron utilizados para calentar y enfriar las diferentes corrientes del proceso según los requerimientos necesarios y las bombas centrífugas fueron utilizadas para mover corrientes líquidas. La separación de fases líquidas se llevó a cabo usando decantadores. La separación y la recuperación de disolventes en todos los métodos se realizaron mediante el uso de torres de destilación con diez etapas ideales incluyendo un condensador total y un rehervidor con el fin de recuperar alrededor del 95% de los disolventes en la corriente de aceite.

En la etapa de separación fueron utilizados hidrociclones para la homogeneización y la separación de los sólidos de microalgas y el aceite. También se incluyen filtros de vacío rotativos con el objetivo de eliminar la mayor parte de los sólidos restantes, y obtener una eficiencia de separación del 97%. Para la simulación de todas las rutas, una eficiencia de extracción de aceite de 98% fue asumida con el fin de calcular la máxima eficiencia exergética que es posible alcanzar.

Los métodos de extracción de aceite basados en disolventes incluidos en este estudio fueron ajustados previamente en a escala de laboratorio con el fin de obtener las mejores condiciones de funcionamiento para la simulación (González-Delgado & Kafarov, 2013). Las rutas seleccionadas fueron la extracción de aceite con hexano (HBE), la extracción de aceite con la mezcla de etanol/hexano (EHE) y la extracción con metanol-cloroformo asistida mediante homogenización a alta velocidad (SHE). En el método HBE, se añadió hexano a la biomasa de microalgas en condiciones ambientales (298 K, 101,325 kPa) con una relación solvente/biomasa de 20:1, después de esto, la mezcla se separa y se filtra, obteniendo una corriente líquida rica en hexano y aceite, y una corriente de biomasa rica en carbohidratos y proteínas. La corriente aceite/ hexano se separa por destilación y el hexano se recircula al proceso, los componentes líquidos presentes en la corriente de la biomasa se separan y se purifican con el fin de

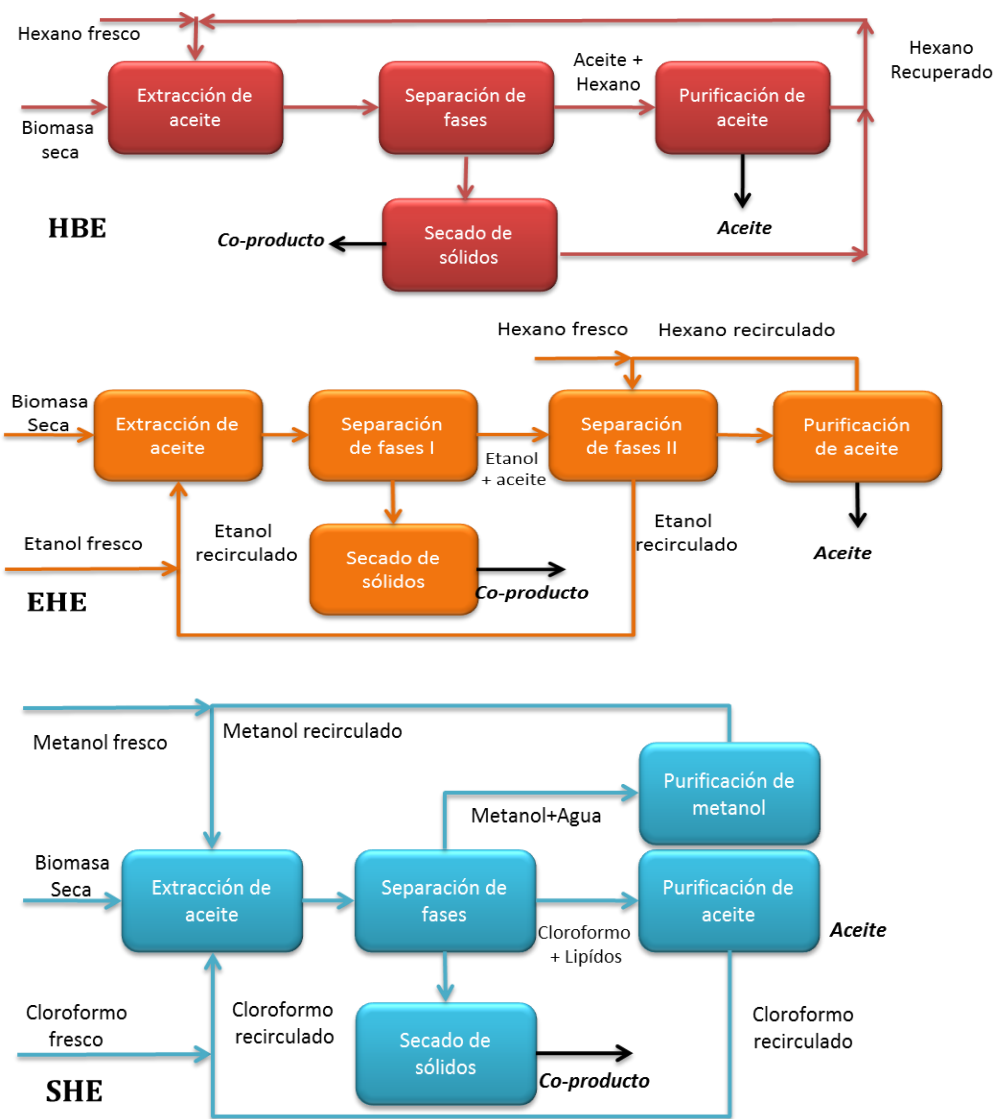
aumentar la eficacia de la extracción, este método fue elegido debido a su facilidad de implementación y su similitud con procesos utilizados para la recuperación de aceite de soja basados en solventes.

La segunda ruta (EHE) se basa en una modificación del método de extracción de lípidos desarrollado por Fajardo et al. (2007), y adaptado a las condiciones y materias primas locales (González et al., 2010). Como un primer paso, el aceite crudo de microalgas se extrae con etanol en una proporción de biomasa/solvente de 4:1 a condiciones normales (298 K, 101,325 kPa), la mezcla se agita y se lleva a un proceso de separación utilizando un hidrociclón en el que las fases sólida y líquidas se separan, biomasa residual se mezcla una vez con etanol, con el fin de aumentar la eficiencia del proceso, seguidamente se añade agua líquida hasta que se alcanza una concentración de etanol de 40% y también se añade hexano en una proporción de 1:1 con la solución hidroalcohólica. La mezcla se coloca en un decantador donde se separan las fases hidrófilas/hidrófobas, la fase de hexano con los lípidos neutros se destila para la obtención de un producto, la corriente de hexano se recircula y la fase hidroalcohólica también se destila para la recuperación de parte del etanol para su reutilización en el proceso.

La tercera ruta evaluada (SHE) fue desarrollada a escala de laboratorio como una modificación del método de Bligh y Dyer para biomasa de microalgas con alto porcentaje de cenizas. Metanol, cloroformo y biomasa se mezclan bajo condiciones ambientales en una relación másica metanol-cloroformo-biomasa de 6:12:1, la mezcla se homogeneiza a alta velocidad y se separa por filtración, obteniendo una corriente de líquido con alto porcentaje de lípidos y una corriente de sólidos rica en biomasa, la fase líquida se mezcla con agua en proporción 4:1 para la separación de fases. Las fases hidrófilas / hidrófobas se separan y cada corriente se destila con el fin de obtener aceite de algas, metanol, cloroformo y agua residual. Los disolventes son reciclados con el fin de disminuir los impactos ambientales relacionados con la disposición de los solventes. Aunque este método

utiliza disolventes altamente tóxicos, se incluyó debido a su alta eficiencia de la extracción total de lípidos en comparación con otros métodos en escala de laboratorio y la necesidad de su evaluación desde el punto de vista energético. La figura 9 muestra los diagramas de flujo de los métodos de extracción de aceite evaluados.

**Figura 9.** Diagrama de flujo de los métodos de extracción de aceite de microalgas evaluados energéticamente



La estimación del consumo de energía para cada método de extracción de aceite se realiza con base en los requisitos de energía térmica para intercambiadores de calor, calderas y unidades de operación relacionadas, obtenidas a partir de cada una de las simulaciones realizadas. Se llevó a cabo el balance másico global de todas las corrientes del proceso, y las propiedades termodinámicas necesarias para desarrollar el balance de exergía se obtuvieron como se describe en capítulo dos del presente trabajo. Después de esto, se calcularon las exergías químicas y físicas de las corrientes de las diferentes rutas. Cada operación unitaria se analiza de forma independiente. Se determinó la exergía para cada compuesto, mezcla y servicios industriales. Se tomaron las condiciones del estado de referencia las condiciones ambientales normales (298 K, 101,325 kPa). La eficiencia exergética de cada método de extracción de aceite se calculó usando la siguiente ecuación.

$$\Psi = 1 - \frac{\text{Irreversibilidades}}{\text{Total exergía ingresada al sistema}}$$

## 4.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**4.2.1 Simulación de tres métodos de extracción de aceite de microalgas basados en solventes.** De acuerdo a la simulación de los métodos de extracción de aceite de microalgas, se pueden identificar cuatro etapas generales que son comunes en todos los métodos: mezcla biomasa-disolvente, extracción de aceite, de recuperación de disolvente (separación del aceite) y los secado de los sólidos, la simulación de ruta basada en la extracción con hexano (HBE) se muestra en la Figura. 10. El sistema cuenta con cuatro unidades de mezcla, la corriente de sólidos después de la extracción de aceite es rica en carbohidratos y proteínas, como se muestra en la Tabla 10, la composición de esta corriente confirma el potencial de coproducto como materia prima para su posterior procesamiento en la obtención de otros productos, la corriente 101 corresponde al aceite de microalgas extraído y libre de solvente, presenta una fracción en moles de ácidos grasos

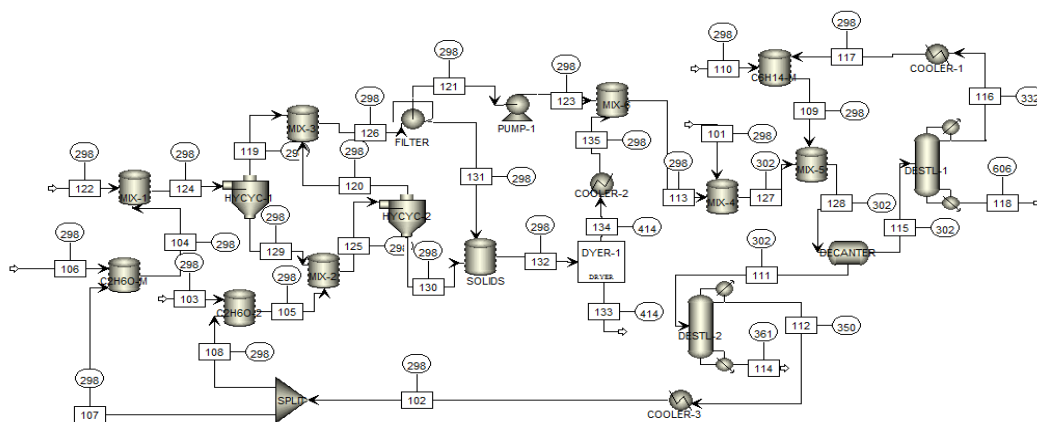


Celulosa	0	0	0.06	0	0	0.04	0.04	0.05	0.08
Lignina	0	0	0.01	0	0	0.01	0.01	0.01	0.02
Hemicelulosa	0	0	0.17	0	0	0.1	0.1	0.14	0.21
Ácido									
Aspartico	0	0	0.05	0	0	0.03	0.03	0.04	0.06
Ácido									
Glutámico	0	0	0.05	0	0	0.03	0.03	0.04	0.06
Glicina	0	0	0.1	0	0	0.06	0.06	0.08	0.13
Alanina	0	0	0.1	0	0	0.06	0.06	0.08	0.13
Valina	0	0	0.05	0	0	0.03	0.03	0.04	0.07
Leucina	0	0	0.05	0	0	0.03	0.03	0.04	0.06
Prolina	0	0	0.07	0	0	0.04	0.04	0.06	0.09
Lisina	0	0	0.08	0	0	0.04	0.04	0.06	0.1
C14H2-01	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0
C16H3-01	0.04	0	0	0	0	0	0	0	0
C16H3-02	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C16H3-03	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0
C16H3-04	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0
C18H3-01	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C18H3-02	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0
C18H3-03	0.03	0	0	0	0	0	0	0	0
C18H3-04	0.03	0	0	0	0	0	0	0	0

TGC14-01	0.09	0	0.01	0	0	0	0	0	0
TGC16-01	0.21	0	0.01	0	0	0	0	0	0
TGC16-02	0.02	0	0	0	0	0	0	0	0
TGC16-03	0.09	0	0.01	0	0	0	0	0	0
TGC16-04	0.08	0	0.01	0	0	0	0	0	0
TGC18-01	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0
TGC18-02	0.04	0	0	0	0	0	0	0	0
TGC18-03	0.16	0	0.01	0	0	0	0	0	0
TGC18-04	0.15	0	0.01	0	0	0	0	0	0
H2O	0	0.01	0.14	0.01	0	0	0	0	0
C6H14	0.03	0.99	0	0.99	1	0.52	0.53	0.37	0

Los resultados de la simulación de la extracción con etanol-hexano (EHE) se muestra en la Figura 11, se evidencia que se necesitan más etapas a la hora de incorporar un proceso de extracción continua a escala industrial basado en este método, tal como ocurre en escala de laboratorio, lo que implica la instalación de más equipos, afectando la viabilidad técnica de la ruta y de la economía el proceso. Sin embargo, el uso de etanol brinda la posibilidad de integrar corrientes másicas en una cadena de producción completa, por ejemplo, el uso de la corriente 112 que corresponde a la separación del etanol a 350 K a partir de DESTL-2 se puede utilizar en la etapa de transesterificación para la producción de ésteres de ácidos grasos. Como se muestra en la Tabla 11, se alcanzó una separación efectiva de lípidos con este método y la distribución de flujo másico en las diferentes etapas de ruta presenta diferencias con respecto a la distribución de flujo másico en HBE, causada por la presencia de etapas adicionales.

**Figura 11.** Simulación de la extracción de aceite de microalgas usando la mezcla de etanol-hexano (EHE).



Fuente: Autor

**Tabla 11.** Composición y principales condiciones de las corrientes de proceso para la extracción de aceite de microalgas con la mezcla etanol-hexano (EHE).

Corrientes	115	118	119	122	124	125	128	129	130	132
Presión (kPa.)	101.32	101.32	101.32	101.3	101.32	101.32	101.3	101.32	101.32	
	5	5	5	25	5	5	25	5	5	51.67
Temperatura (K)	302	604.6	297.7	298	297.7	297.9	302.2	297.7	297.9	297.9
Flujo Másico (kg/h)	65336	12212.	17764	3666	21074	12875	12862	33104.	28405.	31675.
	6.7	38	0.3	2	4.3	2.5	04	07	48	21
Componente (Fracción molar)										
Celulosa	0	0	0	0.06	0	0.01	0	0.04	0.03	0.04
Lignina	0	0	0	0.01	0	0	0	0.01	0.01	0.01

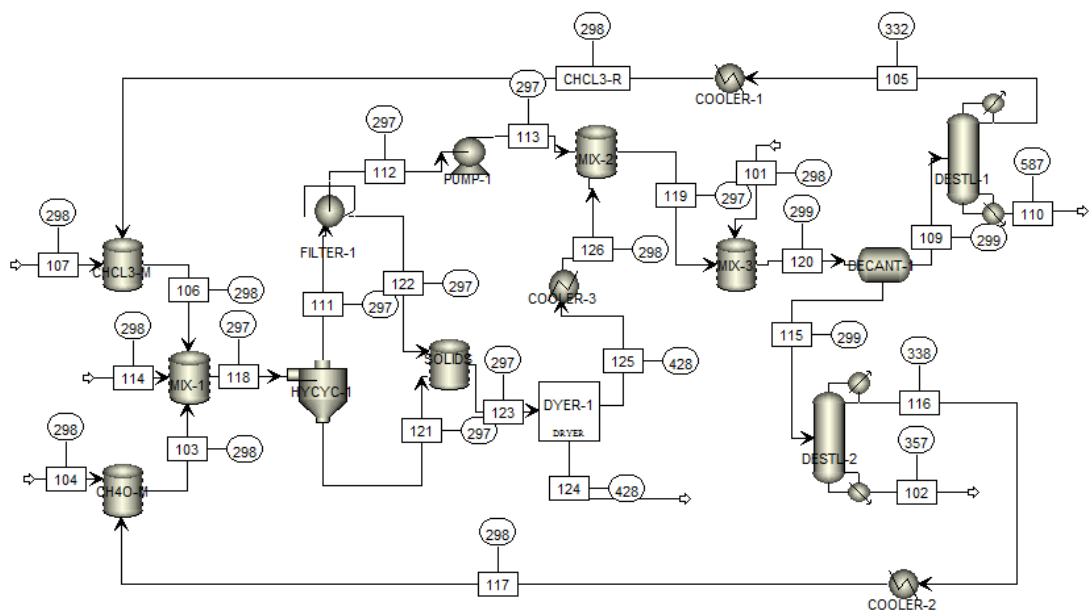
Hemicelulosa	0	0	0	0.17	0.01	0.02	0	0.1	0.09	0.11
Ácido										
Aspártico	0	0	0	0.05	0	0	0	0.03	0.02	0.03
Ácido										
Glutámico	0	0	0	0.05	0	0	0	0.03	0.03	0.03
Glicina	0	0	0	0.1	0.01	0.01	0	0.06	0.05	0.07
Alanina	0	0	0	0.1	0.01	0.01	0	0.06	0.05	0.07
Valina	0	0	0	0.05	0	0	0	0.03	0.03	0.04
Leucina	0	0	0	0.05	0	0	0	0.03	0.03	0.03
Prolina	0	0	0	0.07	0	0.01	0	0.04	0.04	0.05
Lisina	0	0	0	0.08	0	0.01	0	0.04	0.04	0.05
C14H2-01	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0
C16H3-01	0	0.04	0	0	0	0	0	0	0	0
C16H3-02	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C16H3-03	0	0.02	0	0	0	0	0	0	0	0
C16H3-04	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0
C18H3-01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C18H3-02	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0
C18H3-03	0	0.03	0	0	0	0	0	0	0	0
C18H3-04	0	0.03	0	0	0	0	0	0	0	0
TGC14-01	0	0.09	0	0.01	0	0	0	0	0	0
TGC16-01	0	0.22	0	0.01	0	0	0	0	0	0
TGC16-02	0	0.02	0	0	0	0	0	0	0	0
TGC16-03	0	0.09	0	0.01	0	0	0	0	0	0

TGC16-04	0	0.08	0	0.01	0	0	0	0	0	0
TGC18-01	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0
TGC18-02	0	0.04	0	0	0	0	0	0	0	0
TGC18-03	0	0.16	0	0.01	0	0	0	0	0	0
TGC18-04	0	0.15	0	0.01	0	0	0	0	0	0
H2O	0	0	0.15	0.14	0.14	0.12	0.62	0.08	0.08	0.06
C6H14	0.97	0.01	0	0	0	0	0.21	0	0	0
C2H6OH	0.03	0	0.84	0	0.81	0.8	0.17	0.45	0.5	0.4

---

La simulación de la extracción de aceite asistido con homogeneización utilizando la mezcla de metanol-cloroformo (SHE), implica el uso de dos disolventes, éstos se añaden en la misma unidad de proceso (MIX-1), por esta razón, sólo un hidrociclón es necesario para la separación de aceite como se muestra en la Figura 12. Esta ruta necesita menos equipos en comparación con ruta EHE, pero al igual que esta, se necesitan dos unidades de separación para las mezclas cloroformo-lípidos y metanol-agua. La Tabla 12 muestra los flujos principales y sus condiciones de proceso. Las diferencias en las temperaturas de las corrientes son causadas por la naturaleza de los disolventes utilizados en esta ruta.

**Figura 12 .** Simulación de la extracción de aceite de microalgas usando la mezcla de metanol-cloroformo (SHE).



Fuente: Autor

**Tabla 12.** Principales corrientes de proceso y condiciones operativas para la extracción de aceite de microalgas mediante la mezcla de metanol-cloroformo (SHE).

	109	110	111	113	114	118	120	123	124
Presión (kPa.)	101.32	101.3	101.32	101.32	101.3	101.32	101.32	51.67	101.32
Temperatura (K)	299	586.8	296.6	296.6	298	296.6	299.1	296.6	427.7
Flujo Másico (kg/h)	44738	1221	65198	65129	3668	69168	81096	40388.	23831.
Componente (Fracción)	3.7	2.6	2.8	8.4	7	6.7	3.3	27	88

molar)

Celulosa	0	0	0	0	0.06	0	0	0.03	0.08
Lignina	0	0	0	0	0.01	0	0	0.01	0.02
Hemicelulosa	0	0	0	0	0.17	0	0	0.1	0.21
Ácido Aspártico	0	0	0	0	0.05	0	0	0.03	0.06
Ácido Glutámico	0	0	0	0	0.05	0	0	0.03	0.06
Glicina	0	0	0	0	0.1	0	0	0.06	0.13
Alanina	0	0	0	0	0.1	0	0	0.06	0.13
Valina	0	0	0	0	0.05	0	0	0.03	0.07
Leucina	0	0	0	0	0.05	0	0	0.03	0.06
Prolina	0	0	0	0	0.07	0	0	0.04	0.09
Lisina	0	0	0	0	0.08	0	0	0.04	0.1
C14H2-01	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0
C16H3-01	0	0.04	0	0	0	0	0	0	0
C16H3-02	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C16H3-03	0	0.02	0	0	0	0	0	0	0
C16H3-04	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0
C18H3-01	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C18H3-02	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0
C18H3-03	0	0.03	0	0	0	0	0	0	0

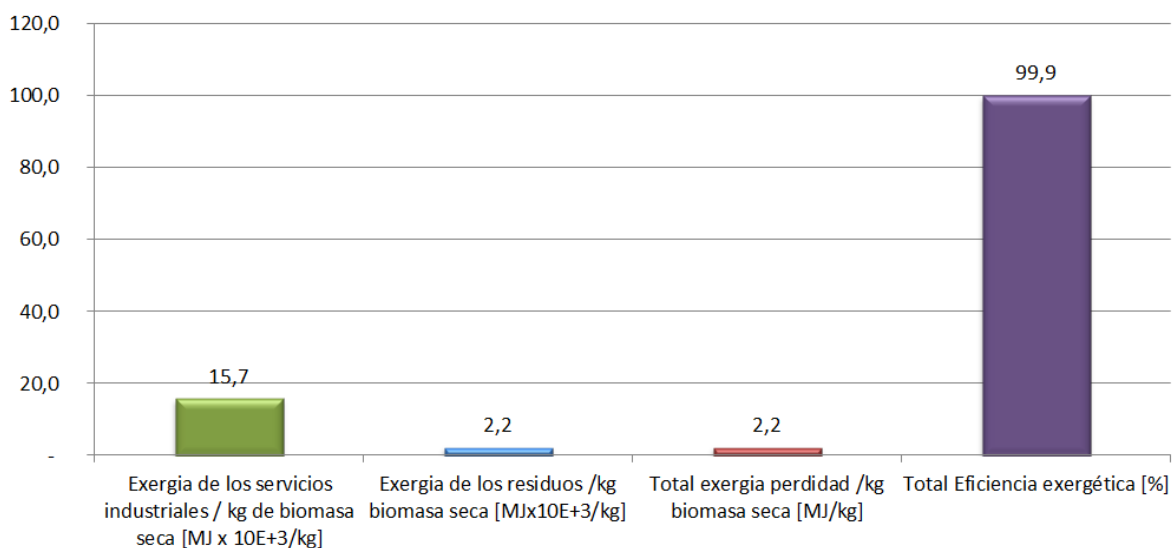
C18H3-04	0	0.03	0	0	0	0	0	0	0
TGC14-01	0	0.09	0	0	0.01	0	0	0	0
TGC16-01	0	0.22	0	0	0.01	0	0	0	0
TGC16-02	0	0.02	0	0	0	0	0	0	0
TGC16-03	0	0.09	0	0	0.01	0	0	0	0
TGC16-04	0	0.08	0	0	0.01	0	0	0	0
TGC18-01	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0
TGC18-02	0	0.04	0	0	0	0	0	0	0
TGC18-03	0	0.16	0	0	0.01	0	0	0	0
TGC18-04	0	0.15	0	0	0.01	0	0	0	0
H2O	0	0	0.01	0.01	0.14	0.01	0.43	0	0
CH4OH	0.01	0	0.65	0.65	0	0.64	0.37	0.36	0
CHCL3	0.98	0.01	0.34	0.34	0	0.33	0.2	0.19	0

**4.2.2 Análisis exergético de los métodos de extracción de aceite de microalgas.** En la Tabla 13 se muestran las principales entradas y salidas de exergía del proceso previo de tratamiento térmico de la biomasa de microalgas, donde se muestra que el secado de la biomasa no supone un cambio en la exergía de la biomasa de microalgas debido a la alta eficiencia de este proceso, la Figura 4.5 mostraron el análisis de exergía para la etapa de tratamiento térmico, donde se puede notar que el secado de la biomasa es también altamente eficiente desde el punto de vista exergético y no incorpora ninguna disminución en la eficiencia exergética global del proceso ni disminución en la calidad energética de la biomasa a someterse a extracción..

**Tabla 13.** Principales entradas y salidas de exergía del proceso de pretratamiento térmico de la biomasa de microalgas

Entrada	Exergía MJ	Salida	Exergía MJ
Biomasa húmeda floculada	$9.61 \times 10^{10}$	Biomasa seca floculada	$9.61 \times 10^{10}$
Servicios Industriales	$2.13 \times 10^8$	Agua evaporada	30041.67

**Figura 13.** Resultados del análisis exergético de la etapa de tratamiento térmico de la biomasa de microalgas



Fuente: Autor

La Tabla 14 muestra el consumo de energía de los equipos que hacen parte de las tres rutas de extracción incluyendo hidrociclones, filtros y bombas, como se puede apreciar, el mayor consumo de energía corresponde a la ruta HBE seguida por la ruta SHE, tal como ocurre en escala de laboratorio, donde la eficiencia de extracción de lípidos de la ruta SHE es mayor que la de HBE, el consumo de energía se puede reducir para la ruta HBE donde más bajas eficiencias de extracción implican un flujo de lípidos más bajo para ser bombeada y separado del disolvente, mientras que para la ruta SHE, la simulación muestra un consumo

significativo de energía que no puede ser disminuido debido a la alta eficiencia de extracción a escala de laboratorio de este método derivado de su capacidad para la extracción de lípidos totales y no solamente aquellos que son necesarios para la producción de biodiesel, esta razón, y desde el punto de vista del consumo de energía, el método SHE es menos conveniente que otros métodos evaluados para un procesamiento de biomasa a gran escala.

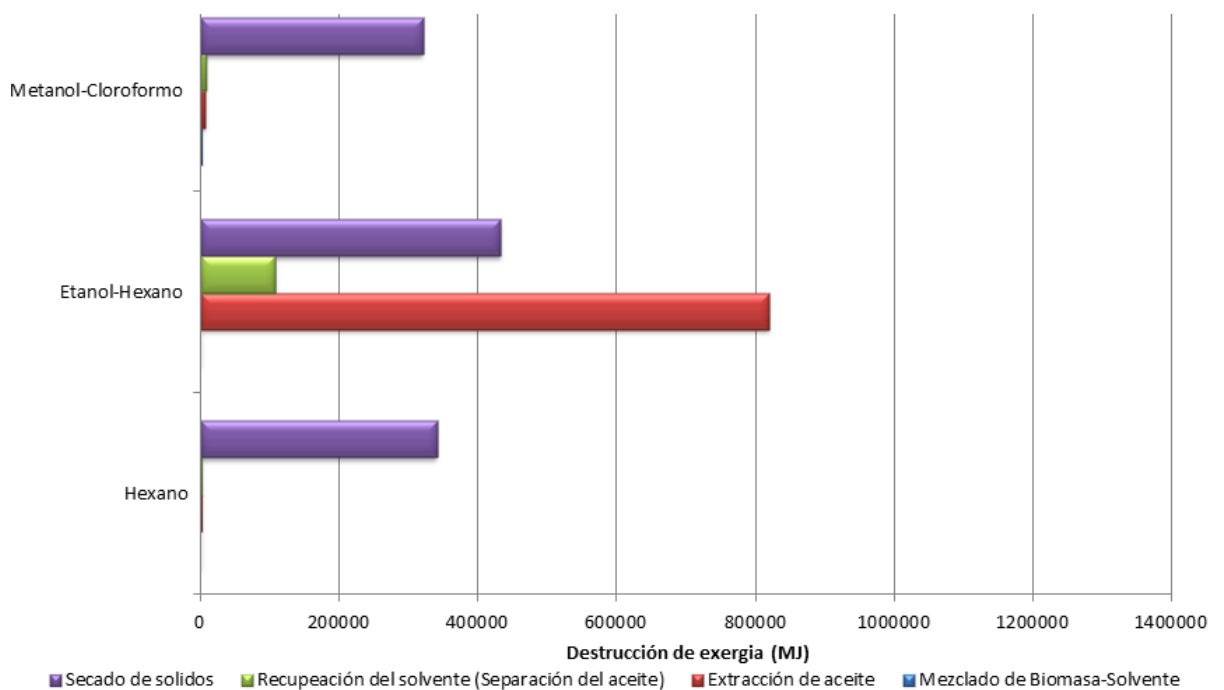
**Tabla 14.** Consumo de energía de los principales equipos utilizados en las rutas de extracción de aceite de microalgas evaluados.

	Consumo Energético (kWh)			
	Hidrociclón 1	Hidrociclón 2	Filtros	Bombas
HBE	74.25	-	0.5	21
EHE	14.3	6.3	0.5	8.2
SHE	53.4	-	0.5	13.1

Para todos los sistemas analizados, las entradas de exergía más altas están representadas por la biomasa de microalgas, disolventes utilizados y servicios industriales; entre las más grandes salidas de exergía se encuentran el aceite de microalgas y la biomasa residual. En este proceso, la biomasa residual se considera como un coproducto, teniendo esto en cuenta, las pérdidas de exergía disminuyen sustancialmente para las corrientes residuales. Como se muestra en la Figura 14, las mayores pérdidas de exergía se produjeron en la ruta EHE, específicamente en la etapa de extracción de aceite, siendo significativamente más alto que HBE y SHE, esta diferencia puede ser explicada por la cantidad de unidades de separación requeridas, lo cual aumenta la exergía de los servicios industriales, calor y trabajo como en el caso de las bombas y se aumentan los insumos lo cual incrementa significativamente la exergía de la ruta. La etapa que muestra más irreversibilidades de todas las rutas de extracción de aceite

estudiados es el secado de los sólidos, con una pérdida total de exergía de 432.900 MJ para EHE; 321.041 MJ para SHE y 341.166 MJ para HBE, también se muestra que la etapa de mezclado de biomasa con el disolvente presenta la pérdidas de exergía más bajas para todas las tres rutas con valores de cero para EHE y HBE.

**Figura 14.** Exergía destruida por etapa para los métodos de extracción de aceite de microalgas evaluados

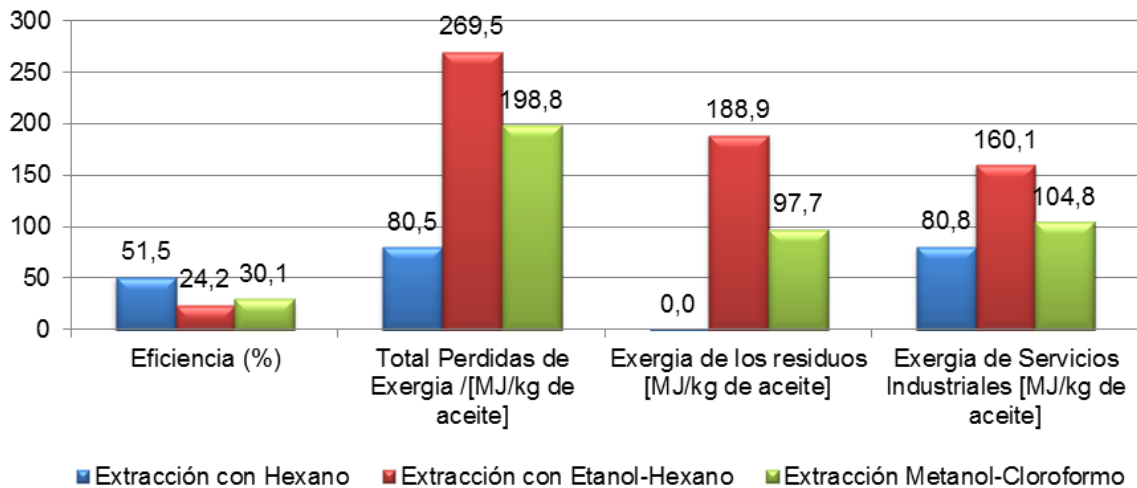


Fuente: Autor

En la figura 15 se muestran los resultados del análisis exergético de los tres métodos de extracción divididos en la eficiencia exergética global para cada método, las irreversibilidades totales y la exergía de los residuos, como lo muestra la figura, la extracción con hexano (HBE) muestra la mayor eficiencia exergética, menores irreversibilidades totales, menores pérdidas de exergía por residuos, y la exergía derivada de los requerimientos de servicios industriales más baja, mientras que la ruta EHE posee las más exergías más altas de cada una de las categorías cuantificadas. Los resultados muestran que dentro de las tres rutas

basadas en solventes analizadas, la extracción con hexano HBE es la más adecuado para la extraer el aceite de microalgas a gran escala desde el punto de vista energético, con una eficiencia exergética máxima 51%, sin embargo, los resultados también muestran la necesidad de reducir los residuos generados en el proceso y la cantidad de los servicios públicos necesarios en las tres rutas, estas mejoras se pueden realizar aplicando metodologías como a través de metodologías de integración de procesos o integración energética, cuyos resultados de implementación podrían disminuir significativamente las irreversibilidades generales de estos procesos, en la tabla 15 se muestran las principales entradas y salidas de exergía del proceso de extracción HBE.

**Figura 15.** Resultados del análisis exergético



Fuente: Autor

**Tabla 15.** Principales entradas y salidas de exergía del proceso de extracción HBE

<b>Entrada</b>	<b>Exergía MJ</b>	<b>Salida</b>	<b>Exergía MJ</b>
Biomasa seca	$1.04 \times 10^6$	Aceite	$4.94 \times 10^5$
Hexano	1727.94	Biomasa Residual	27.62
Servicios industriales	$9.85 \times 10^5$	Agua residual	30041.67

Las consideraciones hechas en este estudio en relación con la eficiencia de extracción de aceite no tienen un efecto significativo sobre la destrucción de exergía y las irreversibilidades proceso calculadas para tres rutas de extracción de aceite de microalgas evaluadas, dado que el flujo másico de disolventes utilizado que representa una entrada de exergía significativa, depende sólo de la biomasa total procesada, y no depende de la cantidad de aceite separado de la corriente de co-producto, del mismo modo, la exergía de los desechos no se ve afectada por esta consideración, porque las corrientes de agua después de la recuperación de disolventes para SHE y EHE se mantienen constantes. Si disminuye la eficacia de la extracción, corriente de sólidos aumentará su exergía debido a la presencia de aceite no extraído, y exergía de flujo de aceite será menor, sin embargo en general la eficiencia exergía del proceso no va a cambiar significativamente.

La segunda premisa relacionada con la presencia de triglicéridos homogéneos en el aceite de microalgas afecta la exergía química de los compuestos y de exergía de corriente de aceite, asunto que debe tenerse en cuenta para el proceso posterior de transesterificación, pero no afecta en gran manera la destrucción de exergía durante la extracción del aceite. la exergía de los desechos no se ve afectada por el perfil de triglicéridos debido a que corrientes de desecho no contienen estos componentes. Las pérdidas de exergía se ven afectadas por la eficiencia de los hidrociclones, ya que si este valor disminuye, el proceso

necesitará una mayor cantidad de equipos para la purificación del producto y esto repercute en un aumento de la destrucción de exergía por servicios industriales requeridos, la exergía de los desechos también se ve afectada por la presencia de componentes valiosos en la biomasa, por esta razón, la eficiencia exergética calculada se toma como la máxima que se puede llegar en los sistemas evaluados.

### **4.3 CONCLUSIONES**

La aplicación del análisis exergético en la evaluación de rutas novedosas de procesamiento de biomasa para la producción de biocombustibles constituye una herramienta útil para generar, seleccionar y mejorar procesos con miras al desarrollo sostenible de las cadenas de producción. Tres rutas de extracción de aceite de microalgas con solventes orgánicos se evaluaron utilizando análisis exergético, mostrando que la extracción de aceite de microalgas con hexano (HBE) es la alternativa más adecuada entre las evaluadas para ser implementada en proceso de producción de biodiesel a partir de microalgas a gran escala desde el punto de vista energético, obteniendo por esta vía una eficiencia exergética máxima global del 51%. La destrucción de exergía más alta en esta ruta se encuentra en la etapa de secado de la biomasa residual. Aunque la ruta HBE presenta las pérdidas de exergía más altas relacionadas con los residuos generados de entre las rutas evaluadas, sus requerimientos de servicios industriales utilidades son menores que los de EHE y SHE, además presenta las irreversibilidades totales más bajas (981.978 MJ) de entre las tres rutas.

A pesar de que HBE requiere más electricidad que EHE y SHE, este consumo es mínimo en comparación con otros servicios industriales como el vapor de agua y el agua de refrigeración, que tienen un mayor peso dentro de la totalidad de servicios industriales. Por otro lado, la ruta de extracción mediante la mezcla etanol-hexano (EHE) presentó la eficiencia exergética más baja (24%) de entre las

rutas evaluadas. Las pérdidas exergéticas más altas de este proceso de extracción se debe a la necesidad de un mayor número de unidades de mezcla en comparación a los otros métodos, aumentando las pérdidas de energía relacionadas con la transferencia de calor. A pesar de que la ruta SHE se utiliza comúnmente en escala de laboratorio para la determinación de lípidos totales de la biomasa de microalgas, esta ruta no es recomendable para un proceso a gran escala desde el punto de vista energético, debido a que presenta altas irreversibilidades totales, así como altas pérdidas exergéticas por desechos y por servicios industriales, además, SHE también presenta altos impactos ambientales potenciales debido a la utilización de cloroformo y metanol.

Teniendo en cuenta las composiciones de las distintas corrientes, se recomienda que la biomasa residual después de la extracción de aceite sea utilizada para su posterior aprovechamiento energético debido a su alta exergía, la cual es incluso más alta que exergía del aceite, esta biomasa con alto porcentaje de carbohidratos y proteínas puede ser utilizado o la producción de etanol celulósico o como fuente de nitrógeno para otros organismos. También es recomendable para todas las rutas evaluadas aplicar metodologías de integración de procesos, con el fin de reducir los servicios industriales necesarios para los procesos de extracción de aceite y poder aprovechar los residuos generados.

#### **4.4 REFERENCIAS**

Ehimen EA, Sun ZF, Carrington CG. Variables affecting the in situ transesterification of microalgae lipids. *Fuel* 2010;89:677–84.

Fajardo AR, Cerdan LE, Medina AR, Fernandez FGA, Moreno PAG, Grima EM. Lipid extraction from the microalga *Phaeodactylum tricornutum*. *Eur J Lipid Sci Technol* 2007;109:120–6.

Fowden L. The Composition of the Bulk Proteins of Chlorella. Department of Botany. University College. London. 1951;355-8.

González AD, Amaya A, Sarmiento R, Kafarov V. Development of a methodology for microalgae oil extraction using thermal and chemical cell disruption. In: Proceedings of the XXIX Latin American Chemistry Congress – CLAQ 2010: Cartagena, Colombia; September 2010.

González-Delgado AD, Kafarov V. Design and adjustment of coupled microalgae oil extraction methods for the development of a topology of biorefinery. *Prospectiva* 2013;10(1):113-123.

Kay RA. Microalgae as food and supplement. *Crit Rev Food Sci Nutr* 1991;30:555–73.

Mata TM, Martins AA, Caetano NS. Microalgae for biodiesel production and other applications: a review. *Renew Sustain Energy Rev* 2010;14:217–32.

Petkov G, Garcia G. Which are fatty acids of the green alga Chlorella? *Biochem Syst Ecol* 2007;35:281–5.

Phukan MM, Chutia RS, Konwar BK, Kataki R. Microalgae Chlorella as a potential bio-energy feedstock. *Appl Energy* 2011;88:3307-12.

Sánchez E, Ojeda K, El-Halwagi M, Kafarov V. Biodiesel from microalgae oil production in two sequential esterification/transesterification reactors: Pinch analysis of heat integration. *Chem Eng J* 2011;176:211-6.

Ververis C, Georghiou K, Danielidis D, Hatzinikolaou DG, Santas P, Santas R, Corleti V. Cellulose–hemicellulose, lignin and ash content of some organic materials and their suitability for use as paper supplements. *Bioresour Technol* 2007;98:296–301.

## 5. ANÁLISIS EXERGÉTICO DE LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE DE MICROALGAS MEDIANTE DOS RUTAS: TRANSESTERIFICACIÓN BÁSICA Y ESTERIFICACIÓN-TRANSESTERIFICACIÓN.<sup>5</sup>

En este capítulo, se aplicó el análisis de exergético a la producción de biodiesel a partir de aceite de microalgas, primero mediante transesterificación básica y segundo con esterificación- transesterificación. Las dos rutas fueron evaluadas desde el punto de vista energético mediante el análisis exergético, finalmente se seleccionó la ruta que presentara mayor eficiencia exergética.

### 5.1 BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE DE MICROALGAS

**5.1.1 Transesterificación de aceite de Microalga.** La transesterificación es la reacción de un ácido graso o aceite con un alcohol para formar ésteres del alcohol utilizado y glicerol. La producción de alquilesteres se lleva a cabo a través de la reacción de transesterificación de TG con un alcohol de baja masa molecular (ver ecuación 1)



El mecanismo de reacción bajo el cual se producen los ésteres (Freedman et al., 1984) (Mittelbach y Trathnigg, 1990) consta de tres reacciones reversibles en serie, partiendo de TG's y alcohol ( $\text{R}_1\text{OH}$ ), formando como productos intermedios diglicéridos (DG) y monoglicéridos (MG), y como producto final ésteres ( $\text{R}_2\text{COOR}_1$ ) y glicerol (G).

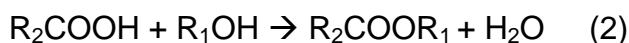
---

<sup>5</sup> Este capítulo se basa en el artículo "Exergy Analysis for third generation biofuel production from microalgae biomass". De los autores Yeimmy Peralta-Ruiz, Eduardo Sanchez, y Viatcheslav Kafarov, publicado en la revista Chemical Engineering Transactions, Vol. 21, 1297-1302

Esta reacción debe hacerse en presencia de un catalizador de manera homogénea o heterogénea. La transesterificación homogénea utilizando un catalizador básico actualmente es muy utilizada para la conversión de aceites a esteres, ya que evita los problemas de corrosión, y se lleva a cabo de manera más rápida comparada con la catalizada por ácidos. El hidróxido de sodio es uno de las sustancias más comúnmente usadas para la catálisis básica por su bajo costo. En cuanto a los alcoholes se encuentran trabajos de transesterificación básica de aceites con metanol y etanol; aunque este último presenta ventajas ambientales y de seguridad por encima del metanol, para escala industrial se prefiere el metanol debido a su alta reactividad y su bajo costo.

Aunque en la actualidad la transesterificación básica es la tecnología más utilizada para la conversión de aceites a metil esteres o etil esteres, esta tiene inconvenientes cuando el aceite presenta un porcentaje alto (2% en masa respecto al aceite) de ácidos grasos libres, que con lleva a la formación de jabones por la reacciones de saponificación que se originan.

**5.1.2 Esterificación- transesterificación.** Cuando el porcentaje de ácidos grasos libres es mayor del 2% es necesario tratar estos ácidos para evitar la formación de jabones al reaccionar con el catalizador básico, una alternativa es esterificar primero los ácidos grasos libres y luego transesterificar los triglicéridos, evitando así la reacción de saponificación. El mecanismo de la esterificación de los ácidos grasos con el alcohol en presencia de un catalizador ácido generalmente ácido sulfúrico para formar el respectivo alquíéster y agua se observa en la ecuación 2.



Como se observa en la reacción hay formación de una mol de agua, esta debe ser removida antes de la transesterificación por mecanismos como la decantación o la centrifugación, ya que su no eliminación puede generar problemas con la formación de emulsiones (Di Serio et al., 2007).

## 5.2 MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente estudio, el aceite de microalga *Chlorella* sp. fue simulado de manera robusta como se menciona en el capítulo 2 y 4 con 9 ácidos grasos libres y 9 triglicéridos, adicionalmente, se simularon los 9 alquilesteres producto de la transesterificación y los cuales formaran la corriente de biodiesel. Estos 9 compuestos fueron construidos con la ayuda del software Symyx Draw y exportados al software de simulación industrial Aspen Plus V 7.1.

**5.2.1 Simulación de las rutas de producción de biodiesel.** La base de cálculo fue la producción de 100000 toneladas de biodiesel, las dos rutas fueron simuladas en el software Aspen Plus V 7.1 y los datos termodinámicos de los componentes se basaron en el método NRTL (Non Random Two Liquid) y para las etapas de decantación el paquete RK-Soave. Para el primer escenario la simulación comprende las siguientes etapas: transesterificación, recuperación del metanol, lavado con agua y purificación del biodiesel. Este escenario fue un estudio preliminar y en él se asumió que no había presencia de ácidos grasos.

De acuerdo con la estequiometría, un mol de triglicéridos (MAO) reacciona con 3 moles de alcohol (metanol) para producir 3 moles de ésteres metílicos de ácidos grasos (BD) y un mol de glicerol. Para favorecer la reacción hacia la formación de productos, se utiliza un exceso de metanol. De esta manera, se utilizó una relación molar 6:1 metanol / aceite. En primer lugar, el metanol y el NaOH se bombearon y se mezclaron dentro de un tanque para disolver el catalizador, este se trabajó en una relación de 1 % de catalizador/ masa de aceite. A continuación, la mezcla se

pre-calentó hasta 60 ° C con el fin de evitar la formación de vapores de metanol. Con el fin de obtener biodiésel (BD) a partir de aceite de microalgas (MAO) una reacción de transesterificación se llevó a cabo en un reactor continuo con agitación. En este reactor, el 97,7% de los triglicéridos que entraron se transformaron en BD y glicerol. Una pequeña cantidad de aceite que no reaccionó, catalizador, y el alcohol están presentes en el BD y en el glicerol producido.

Con el fin de eliminar la fase rica en glicerol se utilizó un decantador. Tanto la fase rica en BD como la rica en glicerol contienen catalizador básico que debe ser neutralizado con un ácido ( $H_2SO_4$  en proporción estequiométrica) para evitar la formación de jabones y de emulsiones (Zhang et al, 2003;.. Van Gerpen et al, 2004). A continuación, la fase rica en glicerol, se envía a un separador flash en la que la mayor parte del metanol se eliminó y una corriente de glicerol de 77,5% (base másica) se obtuvo. El BD después de la neutralización fue enviado a una torre de destilación con el fin de eliminar el metanol. La torre de destilación se diseñó con 10 etapas ideales, un condensador total, un rehervidor, y una relación de reflujo de 2.5, se eliminó aproximadamente el 90% del metanol en la corriente de BD.

Después de la eliminación del glicerol y del metanol de la corriente de BD, esta fue enviada a la etapa de lavado con el fin de eliminar las impurezas. Un decantador se utilizó para separar el agua del BD. El agua residual se envió a tratamiento con el fin de reducir los impactos ambientales y para su posterior reutilización en el proceso. Finalmente, la corriente de BD se envió a una torre de destilación con el fin de eliminar el exceso de agua. Tres etapas ideales con condensador total y rehervidor, y una relación de reflujo de 1,5 fueron utilizadas para obtener una corriente de BD de acuerdo con las normas ASTM. Sin embargo, puesto que la composición inicial del aceite de microalgas tiene una alta proporción de TG 18:03 (ácido linolénico), el BD obtenido también posee un alto porcentaje de este componente. De acuerdo con la norma europea pr EN 14103d

un máximo de 12% de éster metílico del ácido linolénico debe ser producido. En este caso se obtuvo un contenido de 25,40% para el BD obtenido. A pesar de este inconveniente, el BD obtenido a partir de la microalga satisface la mayor parte de las especificaciones de la ASTM. Por último, 91.252 toneladas por año de BD se obtuvieron de 90.807 toneladas por año de aceite de microalga y 20.800 toneladas anuales de metanol.

Para la segunda ruta, la esterificación-transesterificación. La reacción de esterificación fue simulada basada en la estequiometría y suponiendo la conversión fraccional de 0,97 moles basado en los ácidos grasos libres. De esta manera los ácidos grasos no deseados pueden ser transformados en biodiesel y agua en presencia de ácido sulfúrico en una relación de 2,26% catalizador/relación másica de aceite (Sánchez et al., 2011) y metanol como alcohol, en una relación 6,13:1 alcohol/aceite y la reacción fue llevada a 55 ° C (Marchetti y Errazu, 2008). Dado que el agua y el ácido representan un inconveniente en las siguientes etapas, una etapa de neutralización y decantación se encuentra justo después del reactor de esterificación. El agua junto con el biodiesel es removido de la mezcla y los triglicéridos se enviaron al reactor de transesterificación (Sánchez et al., 2011).

La etapa de transesterificación se lleva bajo las mismas condiciones mencionadas en la ruta 1 (transesterificación básica) (Peralta et al., 2009). El biodiesel obtenido a partir de la microalga satisface la mayor parte de las especificaciones de la ASTM.

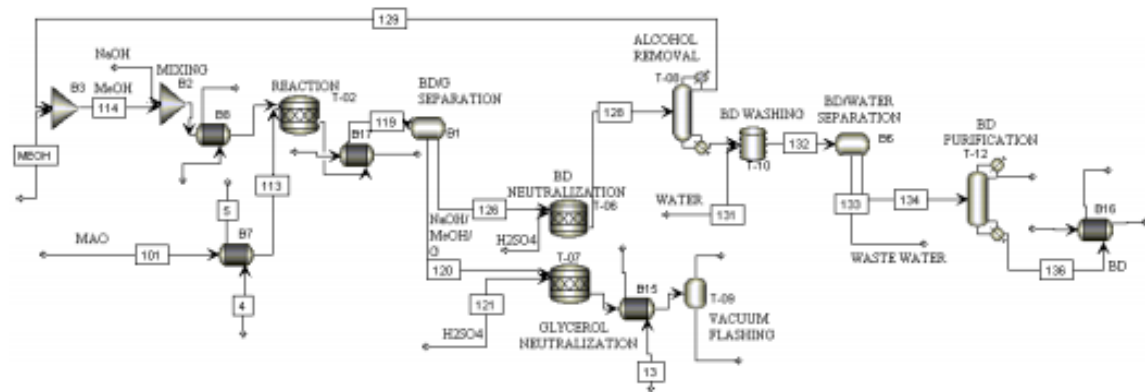
**5.2.2 Análisis exergético de la producción de biodiesel.** Para las dos rutas se realizaron los balances de masa de todas las corrientes de los procesos, y con ayuda del simulador se obtuvieron las propiedades termodinámicas necesarias para el desarrollo del balance de exergía. Se separó el proceso por operaciones unitarias y se calculó la exergía para cada compuesto, corriente y servicio

industrial. Como condiciones de referencia se tomó una temperatura de 25 ° C y una presión de 1 atm.

### 5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

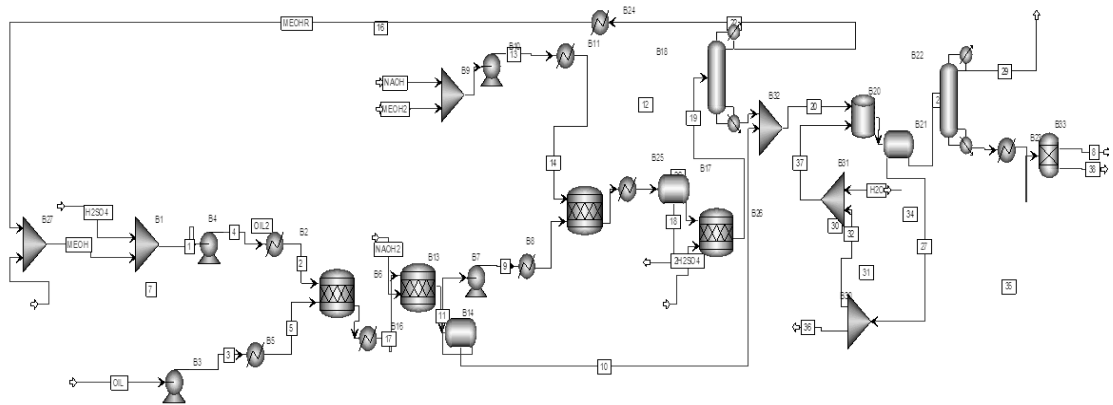
En la Figura 16 se muestra la simulación de la ruta uno, transesterificación básica desarrollada en el software Aspen Plus V 7.1 y en la figura 17 se muestra la ruta dos, esterificación-transesterificación.

**Figura 16.** Producción de biodiesel a partir de biomasa de microalgas con la ruta uno: transesterificación básica



Fuente: Autor

**Figura 17.** Producción de biodiesel a partir de biomasa de microalgas con la ruta dos: esterificación- transesterificación



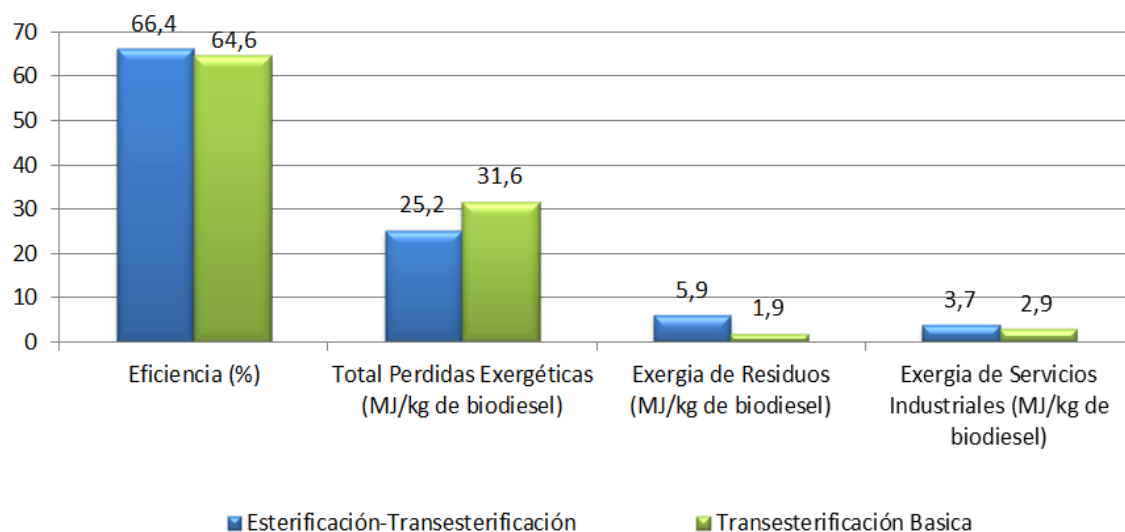
Fuente: Autor

Las exergías físicas y químicas de cada flujo del proceso se calcularon con la ayuda de las propiedades termodinámicas calculadas mediante el software Aspen Plus ®. En la tabla 16 se ilustran las principales entradas y salidas de exergía de la ruta 1: transesterificación y la ruta 2: esterificación-transesterificación. Finalmente en la figura 18, se observa el análisis exergético comparativo para las dos rutas, comparando la eficiencia exergética, el total de perdidas exergéticas, el total de exergía por residuos, y total de la exergía por servicios industriales.

**Tabla 16.** Principales entradas y salidas de exergía de las rutas 1 y 2.

<b>Transesterificación Básica</b>			
<b>Entradas</b>	<b>Exergía MJ</b>	<b>Salidas</b>	<b>Exergía MJ</b>
Aceite de microalga	$4,92 \times 10^5$	Biodiesel	$4,72 \times 10^5$
Metanol	$5,029 \times 10^4$	Glicerol	$5,15 \times 10^4$
Ácido Sulfúrico	$2,32 \times 10^5$	Coproductos	$1,13 \times 10^5$
Hidróxido de Sodio	$2,12 \times 10^5$	Residuos	$2,2 \times 10^4$
Servicios Industriales	$2,22 \times 10^4$		
<b>Esterificación-Transesterificación</b>			
<b>Entradas</b>	<b>Exergía MJ</b>	<b>Salidas</b>	<b>Exergía MJ</b>
Aceite de microalga	$4,92 \times 10^5$	Biodiesel	$4,72 \times 10^5$
Metanol	$1,02 \times 10^5$	Glicerol	$5,15 \times 10^4$
Ácido Sulfúrico	$4,12 \times 10^4$	Coproductos	$1,13 \times 10^5$
Hidróxido de Sodio	$2,97 \times 10^5$	Residuos	$7,06 \times 10^4$
Servicios Industriales	$4,45 \times 10^4$		

**Figura 18.** Análisis exergético comparativo de las rutas 1 y 2 de producción de biodiesel.



Fuente: Autor

Para las dos rutas evaluadas, las entradas y salidas de exergía más altas están dadas por el aceite de microalga y el biodiesel, respectivamente. Como productos fueron considerados el biodiesel y el glicerol y como coproducto, las corrientes de salida de los reactores de neutralización que por su composición rica en sales, puede ser utilizada como fertilizante. El total de exergía por servicios industriales es más alta en la ruta 2 debido a que presentan mayor cantidad de equipos por la presencia de dos reacciones la esterificación y la transesterificación, estos servicios se pueden disminuir si se realiza una integración energética, aprovechando corrientes frías y calientes del proceso. La exergía por residuos puede ser disminuida en las dos rutas, si se realizan tratamientos para purificar y recircular el agua de lavado del biodiesel, principal residuo del proceso.

La eficiencia exergética de las rutas es muy similar con 66,4 % para la ruta 2 y 64,6% para la ruta 1. Estas eficiencias son muy cercanas, sin embargo la ruta de transesterificación básica presenta mayores pérdidas exergéticas totales, adicionalmente, considerando la acidez que presenta el aceite de microalgas y que la ruta 1: transesterificación básica, procede de un estudio preliminar, se

decide elegir la ruta 2 para la cadena de producción de biodiesel a partir de microalgas.

Las pérdidas de exergía de la ruta esterificación y transesterificación pueden reducirse aumentando el número de reciclos en el proceso. En esta ruta sólo la corriente de metanol es reciclada. Además, algunos flujos residuales, presentan una composición valiosa para su uso como fertilizante y podrían convertirse en un coproducto. Finalmente, una integración energética del proceso permitiría la disminución de los requerimientos de servicios industriales y con ello el aumento de la eficiencia exergética del proceso..

#### **5.4 CONCLUSIONES**

Los resultados del análisis exergético, muestran eficiencias exergéticas similares para los dos escenarios propuestos, pero mayores pérdidas exergéticas totales en la ruta Transesterificación básica, adicionalmente el grado de acidez (5,11%) que presenta el aceite de microalgas, convierte la ruta: esterificación-transesterificación en la tecnología más apropiada para ser implementada, ya que evita la presencia de reacciones de saponificación y formación de emulsiones.

Adicionalmente a las ventajas técnicas de la ruta 1 sobre la ruta 2, irreversibilidades de la ruta 2 son menores y pueden disminuir aún más con la implementación de más reciclos y el aprovechamiento de corrientes residuales con composiciones promisorias para la obtención de productos de valor agregado.

Finalmente, el desarrollo de una integración energética a la ruta 2, incrementará sustancialmente la eficiencia exergética por la disminución de los servicios industriales requeridos.

## 5.5 REFERENCES

Ayres F. and Ayres L., 1998, Accounting for resources 1: Economy-wide applications of mass-balance principles to materials and waste. Cheltenham, UK and Lyme MA, USA Edward Elgar.

Balkan F., Colak N. and Hepbasli A., 2005, Performance evaluation of a triple effect evaporator with forward feed using exergy analysis. Int J Energy Res. 29,455–70.

Crane P., Scott D. and Rosen M., 1992, Comparison of exergy of emissions from two energy conversion technologies, considering potential for environmental impact. International Journal of Hydrogen Energy 17, 345-350.1368

Dincer I. and Rosen M., Eds., 2007, Exergy, Energy, Environment and Sustainable Development. Elsevier, Asterdam, the Netherlands.

Ma, F. R.& Hanna, M.A. (1999). Biodiesel production: a review. Bioresour. Technol., 70 (1), 1-15.

Marchetti, J. M. & Errazu, A. F. (2008). Esterification of free fatty acids using sulfuric acidas catalyst in the presence of triglycerides. Biomass Bioenergy,32 (9), 892–895.

Meher, L. C., Sagar, D.V.&Naik, S.N. (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review. Renew. Sustain. Energ. Rev.,10 (3),248-268.

Myint, L.L.&El-Halwagi, M.M. (2009). Process analysis and optimization of biodiesel production from soybean oil. *J. Clean Tech. Environ. Policy*,11 (3),263-276.

Ojeda K. and Kafarov V., 2009, Exergy analysis of enzymatic hydrolysis reactors for transformation of lignocellulosic biomass to bioethanol, *Chemical Engineering Journal* 154, 390-395

Pardo, Y., Sánchez, E. & Kafarov, V. (2010). Life cycle assessment of third generation biofuels production.*Chem. Eng. Transact.*,21 (1), 1177-1182.

Petkov G. and Garcia G., 2007, Which are fatty acids of the green alga *Chlorella*? *Biochemical Systematics and Ecology* 35, 281-285.

Pokoo-Aikins, G., Nadim, A., Mahmoud, M. & El-Halwagi, V. (2009). Design and analysis of biodiesel production from algae grown through carbon sequestration. *Clean Techn. Environ. Policy*, 12 (3), 239-254.

Sánchez, E., Ojeda, K., El-Halwagi, M. & Kafarov, V. (2011). Biodiesel from microalgae oil production in two sequential esterification/transesterification reactors: Pinch analysis of heat integration. *Chem. Eng. J.*, 176-177:211-216.

Rosen M. and Horazak D., Eds., 1995, *Pressurized fluidized bed combustion*. Chapman and Hall, London, USA

Rosen M. and Dincer I., 1999, Exergy analyses of waste emissions, *International Journal of Energy* 23(13), 1153-1163.

Rosen M. and Dincer I., 2002, Energy and exergy analyses of thermal energy storage systems, *Exergy and International Journal* 1(1), 3-13.

Rosen M. and Dincer I., 2003, Exergoeconomic analysis of power plants operating on various fuels, *Applied Thermal Engineering* 23(6), 643-658.

Rosen M. and Dincer I., 2004, Effect of varying dead-state properties on energy and exergy analyses of thermal systems, *Int J Thermal Sci* 43(2), 121-133.

Rosen M., Tang R. and Dincer I., 2004, Effect of stratification on energy and exergy capacities in thermal storage systems, *Int J Energy Res.* 28, 177-193.

Sorguven E. and Ozilgen M., 2010, Thermodynamic assessment of algal biodiesel utilization, *Renewable Energy* 9, 1956-1966.

Tapasvi, D., Wiesenborn, D. & Gustafson, C. (2005). Process model for biodiesel production from various feedstocks. *Am. Soc. Agric. Eng.*, 48 (6), 2215-2221.

Van Gerpen J., Schumacer L. and Adams, B., 2004, *Encyclopedia of Energy*. Elsevier. Amsterdam, the Netherlands.

Zhang Y., Dube M., McLean D. and Kates M., 2003, Biodiesel production from waste cooking oil. 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology* 89:1–16.

## 6. EVALUACIÓN EXERGÉTICA DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIOETANOL A PARTIR DE BIOMASA RESIDUAL DE MICROALGAS<sup>6</sup>

Como se mostró en capítulos anteriores, la composición representativa de la microalga *Chlorella sp.* utilizada en esta investigación contiene cerca de 40% de proteínas, 30% de lípidos y 25% de carbohidratos, quedando una biomasa residual después de la extracción de aceite con una gran exergía, la cual se puede aprovechar en la producción de otro biocombustible, como el etanol. Además, el contenido de celulosa, almidón y hemicelulosa de este mismo género de microalgas puede alcanzar 53.5%, 31.1% y 15.4% dentro del total de carbohidratos, respectivamente (Zhou et al., 2011).

Para el caso de la microalga *Chlorella vulgaris* se ha demostrado la obtención de altos rendimientos de glucosa (y en menor proporción de galactosa, xilosa y fructosa) aplicando un tratamiento de hidrólisis ácida entre un rango de temperaturas de 100°C a 120°C y 5% (p/p) de ácido sulfúrico (Lee et al., 2011) Además, otros estudios indican que la alta concentración de glucosa (~60% p/p) se debe a que los carbohidratos contenidos en la biomasa de *Chlorella* pueden alcanzar composiciones conjuntas de almidón y celulosa hasta de 85% (p/p) (Zhou et al., 2011).

En este capítulo, tres rutas tecnológicas para la producción de bioetanol a partir de los carbohidratos contenidos en la biomasa residual de la microalga *Chlorella Vulgaris* fueron evaluadas aplicando la metodología de Análisis Exergético con el fin de identificar aspectos de los procesos susceptibles de ser mejorados de tal manera que se asegure un uso eficiente de la energía. Las tres rutas fueron

---

<sup>6</sup> Este capítulo se basa en el artículo "Simulation of bioethanol production process from residual microalgae biomass". De los autores Yeimmy Peralta-Ruiz, Yeniffer Pardo, Angel González-Delgado, y Viatcheslav Kafarov, publicado en la revista *Computer Aided Chemical Engineering*, Vol. 30 (1), 1048 - 1052.

diseñadas usando software especializado con un flujo de alimento de 78.953 t/año de carbohidratos, el mismo tipo de pretratamiento con ácido diluido y la misma configuración en la etapa de destilación del etanol.

La Ruta 1 utiliza la tecnología de hidrólisis y fermentación separadas SHF y *Saccharomyces cerevisiae* en la etapa de fermentación, la Ruta 2 emplea la tecnología de Hidrólisis y co-fermentación separadas SHCF con *Zymomonas mobilis recombinante* y Ruta 3 utiliza la tecnología de Hidrólisis y co-fermentación simultáneas SSCF con el organismo *Zymomonas mobilis* recombinante. La evaluación exergética realizada también permitió identificar la reducción de los desechos de proceso y de los requerimientos de servicios industriales como dos factores clave para garantizar un uso eficiente de la energía.

## 6.1 DESCRIPCIÓN DE TECNOLOGÍAS

En términos generales la conversión de biomasa a bioetanol consta de las siguientes etapas: pretratamiento, hidrólisis, fermentación y destilación.

**6.1.1 Pretatamiento.** Los carbohidratos en las algas verdes como la microalga *Chlorella Vulgaris* provienen principalmente del almidón y de la celulosa, dos polisacáridos ricos en glucosa. Esto ha sido demostrado por Lee et al. (2011) quienes han obtenido altos rendimientos de glucosa (y en menor medida galactosa, xilosa y fructosa) al aplicar una hidrólisis con ácido como tratamiento previo a 110 °C y 5% de ácido sulfúrico.

Los métodos químicos de pretratamiento (ácidos y alcalinos) son los más extendidos debido a los bajos costos de procesamiento, a su fácil uso y también a la eficacia de la hidrólisis para obtener monosacáridos de la hemicelulosa y la celulosa. En el caso de la microalga *Chlorella Vulgaris* el pretratamiento empleando hidrólisis ácida parece ser el método que mejor resultados produce

(Ho et al., 2012). Sin embargo, durante este tipo de pretratamiento es posible que se formen pequeñas cantidades de ácidos orgánicos (acético, fórmico) que junto con el ácido sulfúrico remanente de la hidrólisis pueden afectar el rendimiento de la posterior fermentación, razón por la cual se debe realizar una desintoxicación para retirar dichos ácidos. Un método efectivo para realizar este trabajo es la neutralización con hidróxido de calcio (Pandey, 2009).

**6.1.2 Hidrólisis y fermentación.** La mezcla proveniente de la etapa de pretratamiento contiene azúcares (pentosas y hexosas) junto con polisacáridos que no alcanzaron a ser degradados, principalmente celulosa, lo que hace necesario implementar una etapa de hidrólisis.

Existen diferentes combinaciones de las etapas de hidrólisis y fermentación dependiendo de las cantidades y los tipos de monosacáridos presentes y del microorganismo utilizado para fermentar los azúcares:

- *Hidrólisis y fermentación separadas (SHF):* La hidrólisis de celulosa se realiza separada de la fermentación.
- *Hidrólisis y co-fermentación separadas (SHCF):* Pentosas y hexosas son fermentadas simultáneamente pero separadas de la hidrólisis de celulosa.
- *Hidrólisis y fermentación simultáneas (SSF):* La hidrólisis de celulosa se lleva a cabo simultáneamente con la fermentación.
- *Hidrólisis y co-fermentación simultáneas (SSCF):* La hidrólisis de celulosa y la fermentación de pentosas y hexosas se llevan a cabo simultáneamente.

La hidrólisis de celulosa y la fermentación son procesos que ya han sido estudiados ampliamente (Harun et al, 2010). Además se sabe que la hidrólisis de celulosa se lleva a cabo industrialmente utilizando la enzima celulasa la cual logra convertir el 90% de la celulosa en glucosa (Hamelinck et al., 2003). Éste método

enzimático se ha empleado en tecnologías tanto de hidrólisis y fermentación separada (SHF) como en procesos con hidrólisis y fermentación simultánea (SSF). El proceso de fermentación convierte los azúcares simples en bioetanol y CO<sub>2</sub> por medio de microorganismos. La mayoría del etanol producido en el mundo se obtiene usando *Saccharomyces cerevisiae* (Olsson *et al.*, 2004), una levadura que no puede fermentar pentosas pero sí hexosas como glucosa y en menor grado galactosa. Existe también una bacteria etanológica llamada *Zymomonas mobilis* incapaz de fermentar pentosas; sin embargo, avances en el campo de la ingeniería metabólica han permitido obtener *Zymomonas mobilis recombinante* apta para ser usada en procesos de co-fermentación.

**6.1.3 Separación.** Los caldos de cultivo resultantes de los procesos de fermentación oscilan entre 2.5 y 10% (p/p) de etanol por lo que es necesario concentrar el etanol hasta valores mayores a 99% (p/p). Comúnmente ésta separación se lleva a cabo mediante un proceso de destilación convencional que eleva la concentración en el caldo hasta un 45-50% (p/p) y luego se envía ésta corriente a una columna de rectificación de donde se obtiene un destilado que puede llegar al 90-92% (p/p) de etanol (Sánchez-Toro *et al.*, 2009).

Debido a las propiedades físico-químicas de la mezcla alcohol-agua es imposible retirar completamente el agua a presión atmosférica ya que la formación de una mezcla azeotrópica permite la separación, bajo condiciones normales, sólo hasta concentraciones cercanas a 95.6% p/p (89.4% molar). Por tal razón se hace necesario implementar un proceso de separación no convencional.

Entre los procesos de separación no convencionales se encuentra la destilación a bajas presiones, la destilación azeotrópica, la destilación extractiva, la adsorción con tamices moleculares y la pervaporación. Sin embargo, por razones principalmente de costos energéticos la adsorción de agua con los llamados tamices moleculares ha sido la tecnología que más se ha venido desarrollando en

la industria de los biocombustibles, reemplazando tecnologías como la destilación azeotrópica (Sánchez-Toro et al., 2009).

## **6.2 SIMULACIÓN DE LAS RUTAS PROPUESTAS**

Las simulaciones se realizaron en el software Aspen Plus<sup>TM</sup> utilizando el modelo NRTL para el cálculo de los coeficientes de actividad en fase líquida y la Ley de Henry para los gases disueltos. Aspen Plus<sup>TM</sup> posee amplias bases de datos con propiedades de componentes puros. Sin embargo, debido a que algunas sustancias no se encuentran especificadas en el software, fue necesario recurrir a la base de datos del Laboratorio Nacional de Energías Renovables de Estados Unidos (NREL, por sus siglas en inglés) donde se encuentra información para simular las propiedades de algunas sustancias utilizadas en la industria de los biocombustibles (Wooley y Putsche 1996). Los procesos de producción de bioetanol fueron simulados en estado estacionario y fueron divididos mediante jerarquías (etapas del proceso).

**6.2.1 Simulación del pretratamiento con ácido diluido.** En las tres rutas se simuló el mismo pretratamiento con ácido diluido debido a la disponibilidad de información experimental reportada en la literatura acerca de la aplicación de este método en el procesamiento biomasa de la microalga *Chlorella Vulgaris* para la producción de bioetanol. Las condiciones de operación del reactor de pretratamiento y las reacciones químicas y conversiones empleadas para simular las tres rutas se incluyen en la tabla 17.

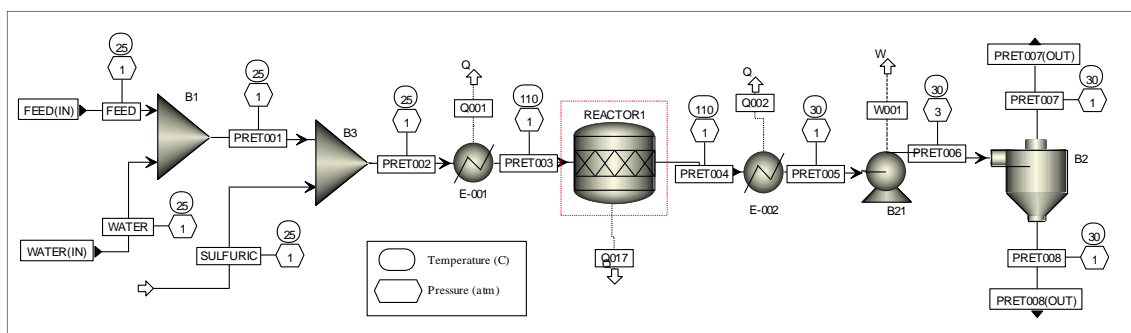
**Tabla 17.** Condiciones de operación del reactor de pretratamiento

<b>Concentración de Ácido Sulfúrico</b>	<b>5%</b>
<b>Tiempo de reacción</b>	2 horas
<b>Temperatura</b>	110°C
<b>Presión</b>	1 atm
<b>Carga total de sólidos</b>	30% p/p

Fuente: modificado de Lee et al., (2011), NREL (2007).

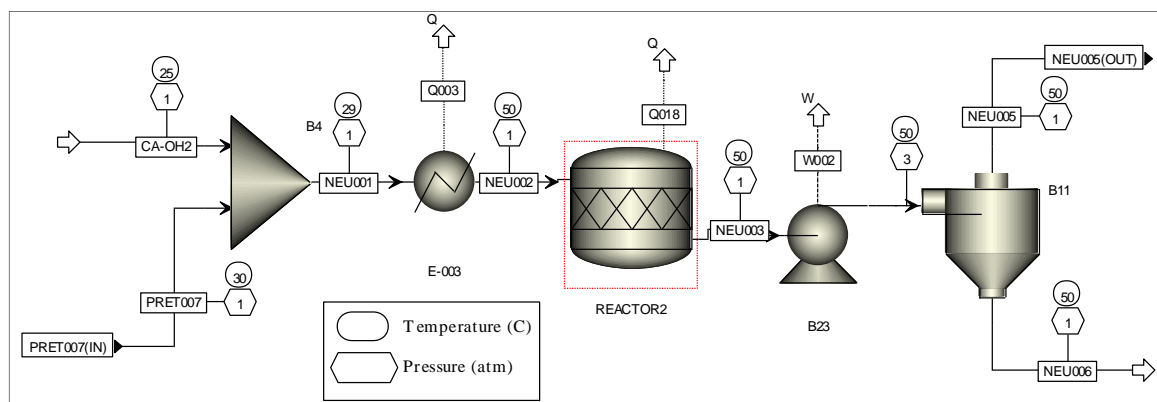
El esquema del pretratamiento simulado en Aspen Plus™ se muestra en la Figura 19. En el proceso inicialmente se mezclan los carbohidratos de la biomasa residual de microalga con agua y ácido sulfúrico y se calienta la mezcla hasta 110°C para ser llevada después al reactor de pretratamiento. Luego de la hidrólisis ácida, la corriente se enfría y se impulsa hacia un hidrociclón el cual separa los productos sólidos (para enviarlos a la etapa de hidrólisis enzimática) de los líquidos. Estos últimos deberán ingresar al proceso de neutralización que se muestra en la Figura 20. En el reactor de neutralización el ácido presente en la mezcla reacciona a 50°C con hidróxido de calcio formando sulfato de calcio di hidratado (yeso), un sólido que se retira del proceso. La corriente libre de ácidos continúa a la etapa de fermentación.

**Figura 19.** Esquema etapa de Pretratamiento para las tres rutas.



Fuente: Autor

Figura 20. Esquema etapa de Neutralización para las tres rutas.



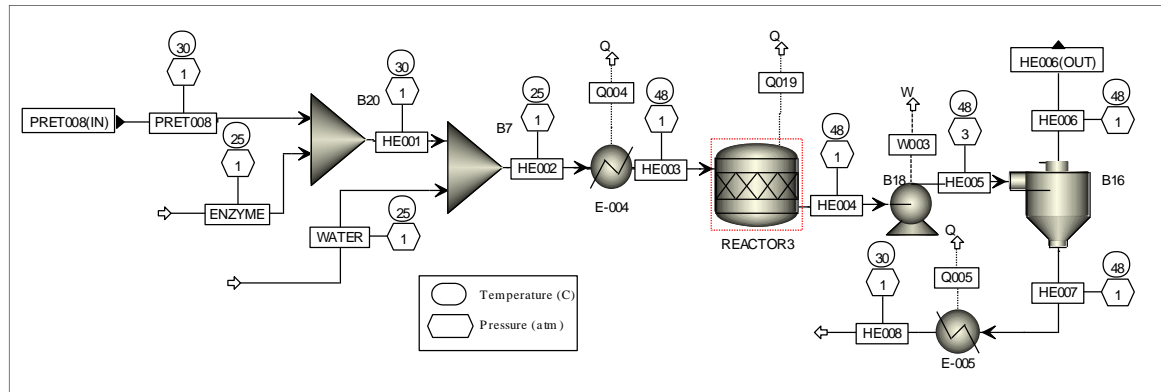
Fuente: Autor

**6.2.2 Simulación de la hidrólisis de celulosa.** La RUTA 1 y RUTA 2 emplean ambas tecnologías de hidrólisis y fermentación separadas por lo cual se incluyó en las dos simulaciones una etapa de hidrólisis enzimática para convertir la celulosa que no alcanzó a reaccionar en el pretratamiento. En la Tabla 19 se incluyen las condiciones del reactor de hidrólisis enzimática, las conversiones y reacciones asumidas de acuerdo a los estudios elaborados por el Laboratorio Nacional de Energías Renovables de Estados Unidos (2011).

Tabla 18. Condiciones de operación del reactor de hidrólisis enzimática

<b>Temperatura</b>	<b>48°C</b>
<b>Tiempo de residencia</b>	1.5 días
<b>Presión</b>	1 atm
<b>Carga de celulosa</b>	20% p/p
<b>Carga total sólidos</b>	20 mg celulosa/g celulosa

**Figura 21.** Esquema etapa de Hidrólisis Enzimática

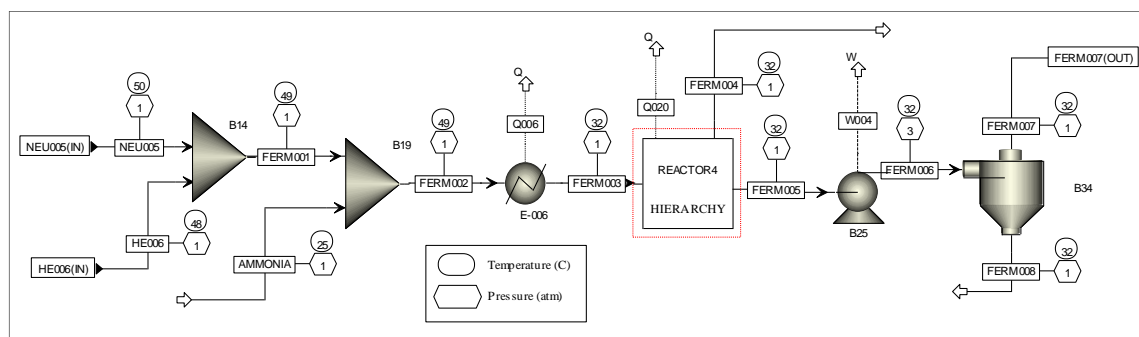


Fuente: Autor

La etapa de hidrólisis enzimática diseñada para las rutas 1 y 2 que se presenta en la Figura 21 inicia con una corriente proveniente del pretratamiento a la que se le adiciona agua y la enzima celulasa, luego se calienta la mezcla hasta la temperatura de hidrólisis (48°C) para posteriormente ingresar al reactor. La mezcla rica en glucosa se separa de los sólidos remanentes y se envía a la etapa de fermentación.

**6.2.3 Simulación de las tecnologías SHF, SHCF y SSCF.** La RUTA 1 y la RUTA 2 emplean la tecnología de hidrólisis y fermentación separadas y se diferencian solamente por el tipo de microorganismo empleado en la fermentación: mientras que la RUTA 1 utiliza la levadura *Saccharomyces cerevisiae* para la fermentación, la RUTA 2 usa la bacteria *Zymomonas mobilis recombinante* (organismo capaz de fermentar pentosas y hexosas simultáneamente). Como se puede observar en la Figura 22, las corrientes provenientes de la hidrolisis enzimática y la neutralización se mezclan con amoníaco (fuente de nitrógeno) para ingresar al reactor de fermentación que opera a 32°C. Posteriormente se obtienen dos corrientes: una gaseosa compuesta principalmente por CO<sub>2</sub> y un caldo con el etanol producido y sólidos remanentes (los cuales se retiran del proceso).

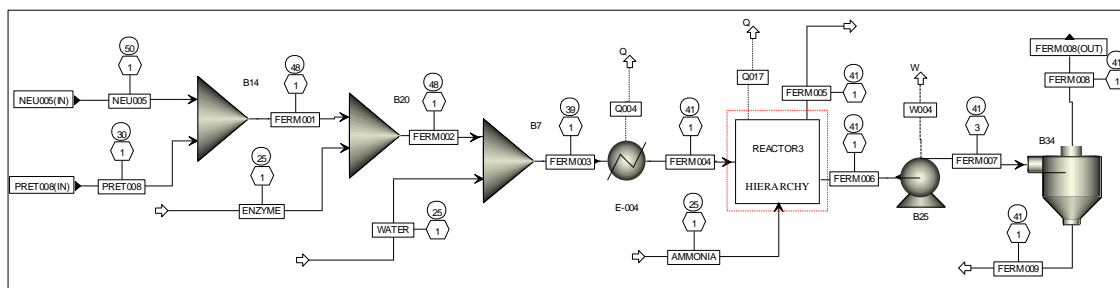
**Figura 22.** Esquema etapa de fermentación RUTA 1 y RUTA 2



Fuente: Autor

En la RUTA 3 la hidrólisis de celulosa y la fermentación de hexosas y pentosas se realizan simultáneamente en una sola etapa empleando celulasa y *Zymomonas mobilis recombinante* según el proceso desarrollado por el Laboratorio Nacional de Energías Renovables de Estados Unidos (2011). Como se puede observar en la Figura 23, el esquema de la simulación de la RUTA 3 es similar al de las otras dos rutas. Se diferencia, en términos generales, sólo en la adición de celulosa y en la temperatura del reactor de fermentación SSCF (41°C).

**Figura 23.** Esquema etapa de fermentación RUTA 3



Fuente: Autor

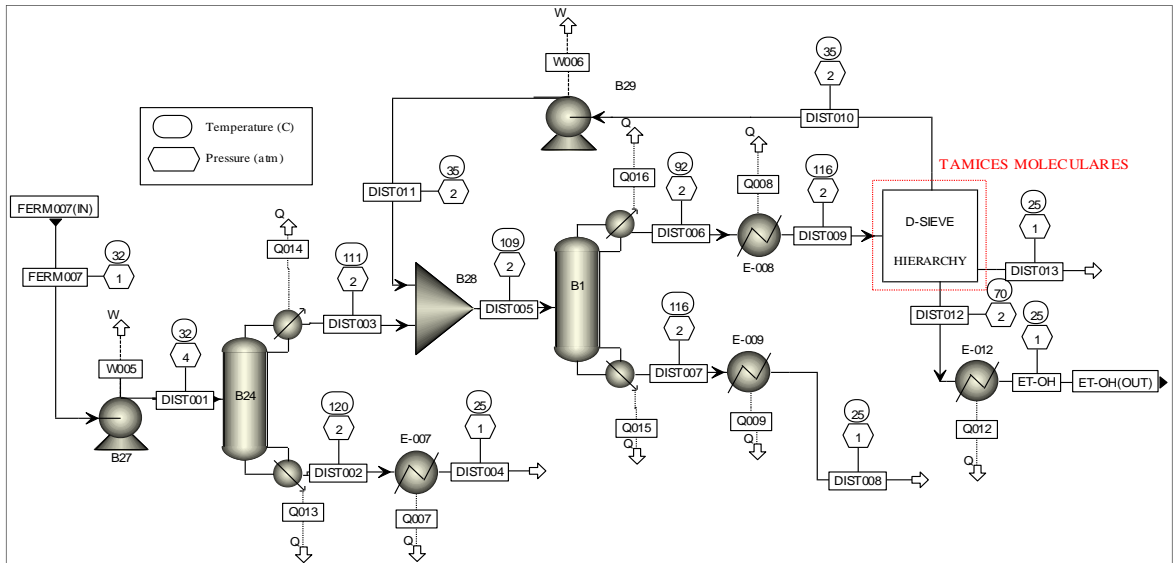
En la Tabla 19 se incluyen las condiciones de operación del reactor de fermentación para las tres rutas.

**Tabla 19.** Condiciones del reactor de fermentación para las rutas evaluadas

<b>Ruta SHF</b>	
<b>Organismo</b>	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>
<b>Temperatura</b>	32°C
<b>Presión</b>	1 atm
<b>Tiempo de residencia</b>	1.5 días
<b>Nivel inicial de sólidos</b>	20% p/p
<b>Ruta SHCF</b>	
<b>Organismo</b>	<i>Zymomonas mobilis Recombinante</i>
<b>Temperatura</b>	32°C
<b>Presión</b>	1 atm
<b>Tiempo de residencia</b>	1.5 días
<b>Nivel inicial de sólidos</b>	20% p/p
<b>Ruta SSCF</b>	
<b>Organismo</b>	<i>Zymomonas mobilis Recombinante</i>
<b>Temperatura</b>	41°C
<b>Presión</b>	1 atm
<b>Tiempo de residencia</b>	1.5 días
<b>Nivel inicial de sólidos</b>	20% p/p

**6.2.4 Destilación y tamices moleculares.** La etapa de destilación simulada en Aspen Plus™ (Figura 24) se diseñó teniendo en cuenta el proceso utilizado en la separación de etanol a partir de maíz desarrollado por Humbird et al. (2011).

**Figura 24.** Esquema etapa de destilación



Fuente: Autor

En esta etapa el caldo proveniente de la etapa de fermentación ingresa a la primera torre donde se destila hasta alcanzar una concentración de ~50% p/p de etanol. En una segunda torre de rectificación se termina de concentrar el etanol hasta ~92% p/p, ingresando luego al sistema de tamices moleculares de donde resultan tres corrientes: una principalmente con gases, otra con un contenido de etanol cercano al 54% p/p (corriente de reciclo) y otra con el producto deseado con una concentración cercana al 99.5% p/p de etanol.

### 6.3 DESARROLLO METODOLÓGICO DE LA EVALUACIÓN EXERGÉTICA.

En este trabajo se aplicó el desarrollo metodológico para el análisis exergético propuesto por Dincer y Rosen (2007) y ejecutado por Peralta-Ruiz et al. (2012). Una vez que simulamos los tres casos en Aspen Plus™, y habiendo definido las condiciones de temperatura y presión del estado de referencia a 25 °C y 101,3 kPa, respectivamente, se calculan los diferentes tipos de exergía de las principales

variables de los flujos de materia y energía en el proceso como la entalpía, la entropía, la temperatura, composición, etc.

La eficiencia exergética  $\Psi$  de cada etapa y la eficiencia global se calcularon mediante la ecuación 11:

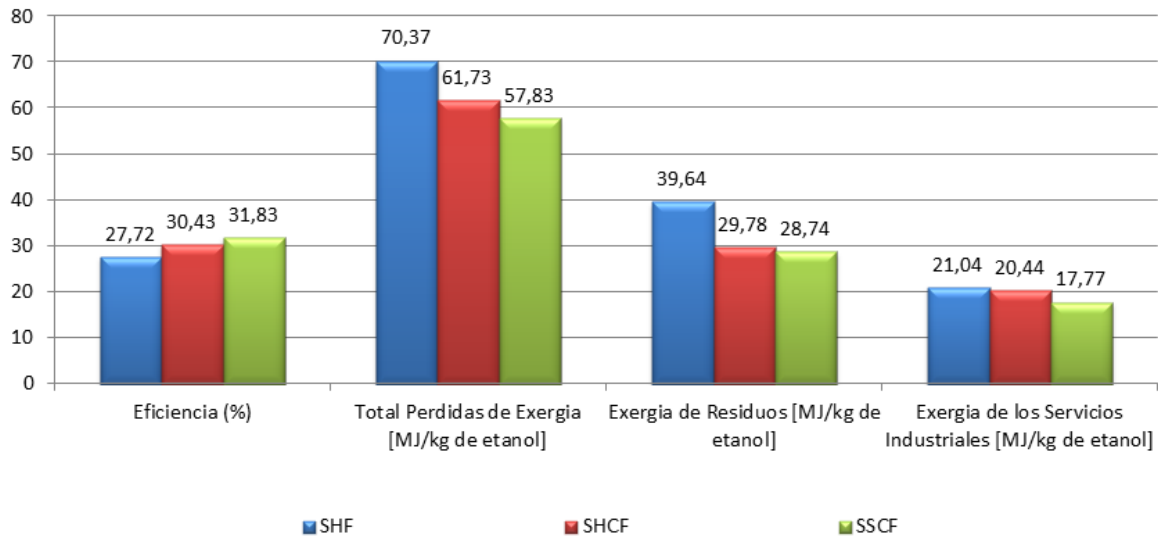
$$\Psi = 1 - \frac{\text{Irreversibilidades}}{\text{Total exergía ingresada al sistema}} \quad 11$$

## 6.4 RESULTADOS Y DISCUSSION

Las rutas simuladas en esta investigación se realizaron partiendo de un flujo de biomasa residual de microalga equivalente a 9,138.06 Kg/h (78,952.84 t/año) compuesta por celulosa (53.5% p/p), almidón (31.1% p/p) y hemicelulosa (15.4% p/p). Al final de los procesos se obtuvo una producción de etanol de 24,887.43 t/año, 27,893.29 t/año y 28,213.83 t/año en la RUTA 1, RUTA 2 y RUTA 3 con un 99.5% de pureza respectivamente, lo que significa que el mayor rendimiento alcanzado fue de 0.357 Kg de etanol por Kg de biomasa residual para la RUTA 3 (0.315 Kg etanol/Kg biomasa para la RUTA 1 y 0.353 Kg etanol/Kg biomasa para la RUTA 2). Si se tiene en cuenta que los carbohidratos representan el 25% de la biomasa de *Chlorella sp.*, se puede afirmar que la RUTA 3 produce 109.6 litros de bioetanol por cada tonelada de biomasa de microalga alimentada.

Como se puede observar en la Figura 25, la ruta que tuvo mayor eficiencia exergética fue la RUTA 3 con un valor de 31.83%, seguida por la RUTA 2 y la RUTA 1 con 30.43% y 27.73% respectivamente. Estos resultados también muestran la exergía de los requerimientos de vapor y agua de enfriamiento y de los residuos. Dependiendo del uso que se le dé a los residuos y del grado de integración energética es posible aumentar la eficiencia del proceso y disminuir las entradas de exergía por servicios industriales.

**Figura 25.** Resultados del análisis exergético



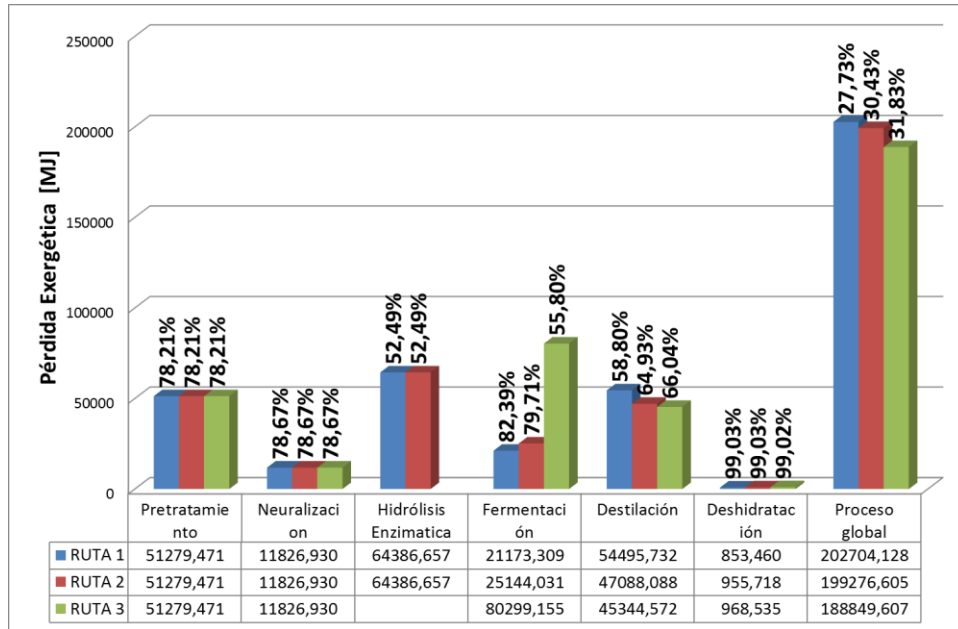
Fuente: Autor

Los resultados de la evaluación exergética expuestos en las Figuras 25 y 26 permiten identificar las etapas que presentaron mayores pérdidas exergéticas y menores eficiencias, es decir, las etapas que requieren algún tipo de perfeccionamiento para mejorar el uso de la energía en el proceso.

Según se indica en la Figura 26, las etapas que presentan mayores irreversibilidades por kilogramo de etanol, y por lo tanto requieren mayores mejoras, son la hidrólisis enzimática para el caso de las rutas 1 y 2 (22.353 y 19.944 MJ/Kg etanol respectivamente), y la fermentación SSCF para el caso de la RUTA 3 (24.590 MJ/Kg etanol). Son justamente en estas etapas donde se produce un flujo que contiene carbohidratos, nitrógeno, enzimas y organismos remanentes que representan unas pérdidas exergéticas por kilogramo de etanol de 14.989 MJ, 17.089 MJ y 18.795 MJ para las rutas 1, 2 y 3 respectivamente. Si se le asigna un uso a estos residuos podría mejorarse el uso eficiente de la energía. Existen múltiples formas de aprovechar la biomasa residual de microalga obtenida luego de la extracción de lípidos, la más simple de ellas es destinarla para la producción

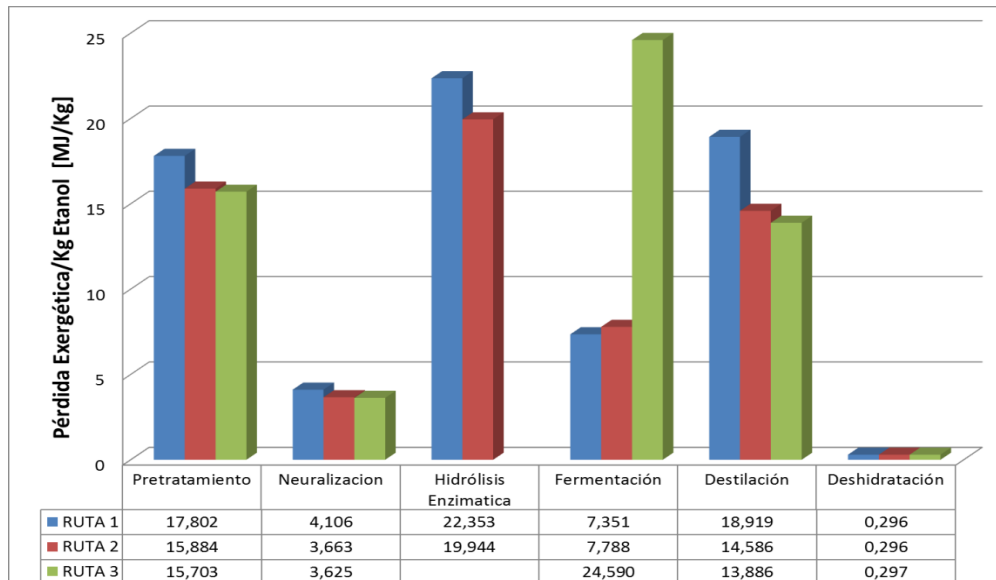
de abono y acondicionadores para la tierra gracias a su alto contenido de nitrógeno y materia orgánica.

**Figura 26.** Irreversibilidades y eficiencias exergéticas por etapas y globales



Fuente: Autor

**Figura 27.** Irreversibilidades por kilogramo de etanol en cada etapa.



Fuente: Autor

Después de la hidrólisis enzimática (Rutas 1 y 2) y la fermentación SSCF (RUTA 3), la etapa que menores eficiencias presentó fue la destilación (58.80%, 64.93% y 66.04% para las rutas 1, 2 y 3 respectivamente). Esto se debe a la demanda energética requerida por las torres de destilación (que operan a presiones por arriba de la atmosférica) y a las pérdidas por transferencia de calor al entorno. En la etapa de destilación también llama la atención la eficiencia exergética superior al 99% alcanzada en el proceso de deshidratación usando tamices moleculares, hecho que ratifica las ventajas energéticas que tiene este método de separación no convencional respecto a los demás.

## 6.5 CONCLUSIONES

El proceso de producción de bioetanol a partir de biomasa residual de *Chlorella vulgaris* propuesto en la RUTA 3 fue el que presentó la eficiencia exergética más alta (31.83%), la mayor cantidad de etanol producido (0.357 Kg Etanol/Kg Biomasa residual) y la menor pérdida exergética por kilogramo de etanol (57.832 MJ/Kg etanol)), seguida por la RUTA 2 (30.43%, 0.353 Kg etanol/Kg biomasa, 61.726 MJ/Kg etanol) y la RUTA 1 (27.73%, 0.315 Kg etanol/Kg biomasa, 70.371 MJ/Kg etanol).

Las etapas del proceso que presentaron menor eficiencia exergética fueron la hidrólisis enzimática (para el caso de la RUTA 1 y RUTA 2) y la fermentación SSCF (para el caso de la RUTA 3) con valores de 52.49% y 55.80% respectivamente debido principalmente a la existencia en dicha etapa de un flujo importante de residuos.

La evaluación exergética realizada a tres rutas tecnológicas para la producción de bioetanol a partir de biomasa residual de microalgas indica que la reducción de los desechos de proceso y de los requerimientos de servicios industriales son dos factores clave para garantizar un uso eficiente de la energía.

Es recomendable realizar una integración energética del proceso con el objetivo de disminuir el consumo de servicios industriales responsables de parte de las pérdidas exergéticas debido al uso de vapor y agua de enfriamiento. Igualmente es recomendable determinar información experimental más precisa sobre el proceso de producción de bioetanol a partir de microalgas, especialmente sobre la etapa de pretratamiento ya que actualmente son muy pocas las publicaciones sobre el tema que se encuentran en la literatura científica.

## 6.5 REFERENCIAS

Dincer, I. and Rosen M. 2007. Exergy: energy, environment and sustainable development. Burlington, United States. Elsevier Ltd.

Hamelinck, C., Hooijdonk, G. and Faaij, A. 2003. Prospects for ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance as development progresses. Utrecht, Netherlands. Utrecht University.

Harun, R., *et al.* 2010. Microalgal biomass as a cellulosic fermentation feedstock for, bioethanol production. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews.

Harun, R. and Danguah, M. 2011. Influence of acid pre-treatment on microalgal biomass for bioethanol production. En: Process Biochemistry, 46: 304-309.

Ho, S., *et al.* 2012. Bioethanol production using carbohydrate-rich microalgae biomass as feedstock. En: Bioresource Technology.

Lee, S., *et al.* 2011. Converting carbohydrates extracted from marine algae into ethanol using various ethanolic *Escherichia coli* strains. En: Biochem Biotechnol, 164: 878-888.

National Renewable Energy Laboratory. 2011. Process design and economics for biochemical conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. U.S. Department of Energy.

Olsson, L., *et al.* 2004. Bioethanol production from lignocellulosic material. En: Polysaccharides: Structural diversity and functional versatility. Second Ed. New York, United States. Marcel Dekker Inc.

Pandey, A. 2009. Handbook of plant-based biofuels. Boca Raton, United States. CRC Press.

Peralta-Ruiz, Y., González-Delgado, A. and Kafarov V. 2012. Evaluation of alternatives for microalgae oil extraction based on exergy analysis. En: Applied Energy.

Richmond, A. 2004. Handbook of microalgal culture: Biotechnology and applied phycology. Ames, Iowa, United States. Blackwell Publishing Company.

Sánchez-Toro, O., Gutiérrez-Mosquera, L. y Cardona-Alzate, C. 2009. Diseño conceptual de procesos: Producción de biocombustibles. Manizales, Colombia. Editorial Universidad Nacional de Colombia.

Wooley, R. and Putsche V. 1996. Development of Aspen Plus physical property database for biofuels components. U.S. Department of Energy.

Zhou, N., *et al.* 2011. Hydrolysis of *Chlorella* biomass for fermentable sugars in the presence of HCl and MgCl<sub>2</sub>. En: Bioresouce Technology, 102: 10158-10161.

## 7. ANALISIS EXERGETICO GLOBAL DE LA CADENA DE PRODUCCION DE BIOCOMBUSTIBLES A PARTIR DE BIOMASA DE MICROALGAS

Con los resultados obtenidos en cada uno de los capítulos, se diseñó una propuesta para la producción de biocombustibles a partir de biomasa de microalgas *Chlorella sp*, que presentará las mejores condiciones desde el punto de vista energético, esta determinación se logró mediante el uso del análisis exergetico. A continuación en la tabla 20 se muestran algunas características del diseño propuesto y en la tabla 21 las tecnologías seleccionadas para cada etapa del proceso.

**Tabla 20.** Algunas Condiciones del diseño propuesto

<b>Características del Diseño</b>	
Ubicación	Departamento de la Guajira
Extensión Montaje	3200 Ha
Recursos Naturales Utilizados	Agua de Mar
Recursos Energéticos Gratuitos	Luz Solar
Desechos Industriales Reciclados y Utilizados	Corrientes de Chimenea ( Gas de combustión)
Días trabajados al año	365

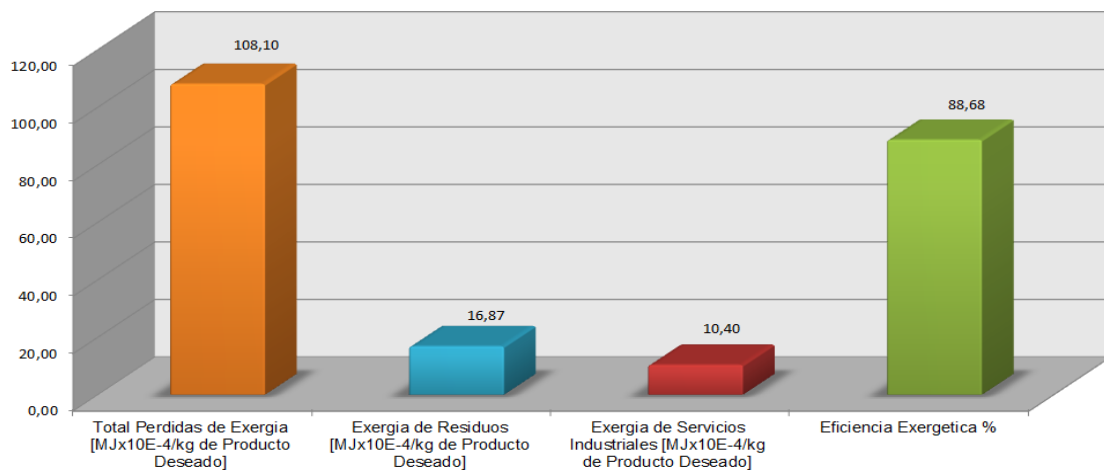
**Tabla 21.** Tecnología seleccionada

<b>Etapas del Proceso</b>	<b>Tecnología Seleccionada</b>
Cultivo	Estanques Abiertos
Cosecha	Floculación Química con agitación hidráulica
Secado	Tratamiento Térmico
Extracción	Extracción con Hexano
Transformación del Aceite	Esterificación- Transesterificación
Transformación Biomasa Residual	Sacarificación y Co-Fermentación Simultaneas

Posteriormente se evaluó exergéticamente la propuesta, se calcularon el total de perdidas exergéticas, el total de exergía por residuos, el total de exergía de los servicios industriales; y finalmente la eficiencia exergética global del diseño. En la figura 28 se muestran una gráfica comparativa de todas las etapas del diseño propuesto y en la figura 29 el análisis exergético de la propuesta.

Como se muestra en la Figura 28, las etapas del proceso que tienen una menor eficiencia exergética son la extracción del aceite y la producción de etanol. Esto se debe principalmente a las entradas de materiales de estas etapas son más valiosas desde el punto de vista exergético que los productos obtenidos en estas etapas, lo que hace fundamental el aprovechamiento de las corrientes residuales que se obtengan.

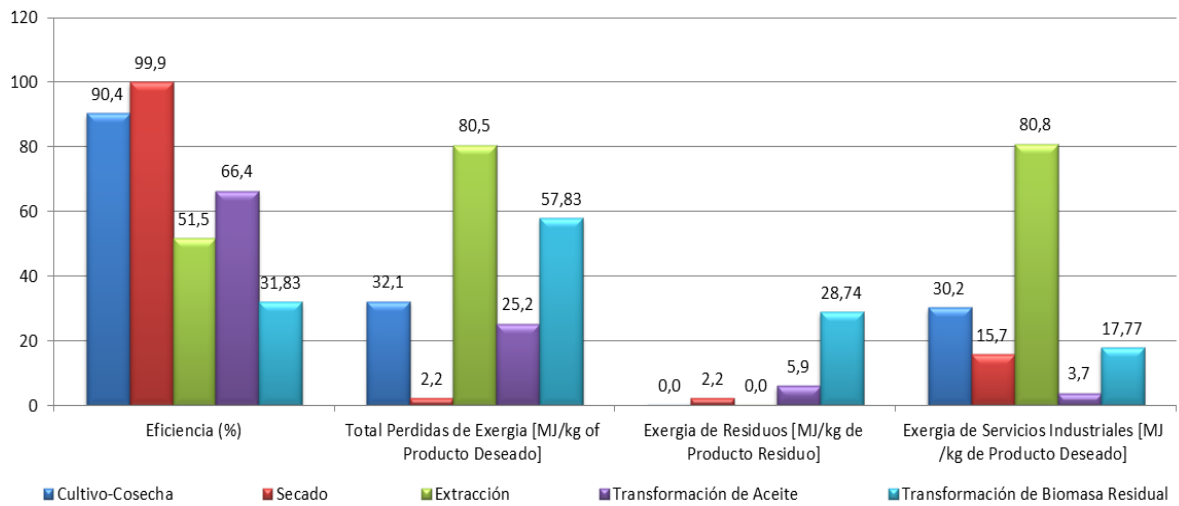
**Figura 28.** Análisis exergético del diseño propuesto



Como se muestra en la Figura 29, el diseño propuesto de producción de biocombustibles de tercera generación en Colombia, que enmarca la producción de biodiesel y la de etanol, presenta una eficiencia exergética global del 88,6%, un valor alto, que comprueba la viabilidad del proceso desde el punto de vista energético. Las pérdidas exergéticas tan altas están causadas principalmente por

las corrientes residuales y los servicios industriales requeridos, esto conlleva a pensar en la obligación de evaluar las corrientes residuales para visualizar su potencial uso y del desarrollo de una integración energética alrededor del proceso para disminuir las utilidades.

**Figura 29.** Análisis exerético comparativo de cada una de las etapas del diseño propuesto



## **8. CONCLUSIONES**

### **8.1 CONCLUSIONES GENERALES DE LA INVESTIGACION**

En la actualidad la búsqueda de nuevas fuentes de energía, han permitido encontrar fuentes promisorias de energía como las microalgas, que no presentan competencia ni la problemática energía vs alimentación que presentan otras fuentes ampliamente estudiadas. Además las microalgas presentan otras ventajas muy llamativas como el uso de tierras infértiles y que hasta el momento están siendo desaprovechadas.

En este trabajo se modeló una composición de microalga más robusta y realista con ácidos grasos, triglicéridos, aminoácidos y carbohidratos, que no habían sido tomados en cuenta en el modelamiento de la microalga en otros trabajos hasta el momento, permitiendo encontrar una descripción más cercana a la realidad de los procesos de producción de biocombustibles a partir de biomasa de microalgas.

La cantidad de tierra para cultivar las microalgas necesarias para producir 100000 toneladas de biodiesel año fue calculada, y aunque a simple vista parece ser un valor muy alto, si se compara con los cultivos energéticos de fuentes oleaginosas tradicionales necesarias para satisfacer la misma base de cálculo, esta es menor. Adicionalmente, se incluyeron corrientes energéticas descartadas en otros trabajos, como la energía solar y se aprovecharon corrientes industriales residuales como los gases de chimenea, evitando así el uso de CO<sub>2</sub> adicional y ayudando a la mitigación de las problemáticas ambientales. Logrando una descripción de que tan beneficioso podría ser este proceso para el medio ambiente.

Se simuló rutas de extracción con solvente, con base en datos experimentales encontrados en el Centro de investigación para el desarrollo sostenible en industria y energía, simulando un proceso más robusto en cuanto a equipos y no en una sola unidad como se han hecho en otros trabajos. Adicionalmente se realizó integración másica mediante reciclos, recuperando la mayor cantidad de solventes posibles, evitando pérdidas exergéticas que disminuirían la eficiencia energética del proceso.

Se realizó la transformación del aceite extraído mediante una ruta: esterificación-transesterificación que evita la formación de reacciones de saponificación por el alto grado de acidez del aceite de microalgas, hasta el momento omitido por otros trabajos presentes en la literatura. La eficiencia exergética de esta etapa es alta y demuestra lo adecuado de esta tecnología para el procesamiento de este tipo de aceite.

Asimismo, se aprovechó la biomasa residual producto de la extracción del aceite de microalgas, una biomasa rica en carbohidratos y con una composición promisorio para la producción de etanol, se probaron varias rutas obteniendo que desde el punto de vista energético la Hidrólisis y co-fermentación simultáneas SSCF presenta la mejor eficiencia.

Finalmente se propuso un diseño para la producción de biocombustibles de tercera generación, en este caso biodiesel y bioetanol. Que presenta una alta eficiencia exergética con un valor del 89% y comprueba lo promisorio del proceso desde el punto de vista energético, pero adicionalmente se debe recomendar realizar un estudio económico y ambiental del proceso, para así evaluar la sostenibilidad del proceso. Adicionalmente se podría estudiar el uso de aguas residuales para el medio de cultivo, esto permitirá disminuir seguramente las pérdidas exergéticas del proceso.

## BIBLIOGRAFIA

AMARO HM, CATARINA GUIDES A, XAVIER MALATE F. Advances and perspectives in using microalgae to produce biodiesel. *Apple Energy* 2011;88:3402–3410.

ANDERSON J, SOREK B. Microalgae: the fuel of tomorrow. Ninth Annual Freshman Conference. Pittsburgh, Pennsylvania, United States. 9112:C7: 2008.

Aspen plus Manual, Aspen Technology Inc., 2006.

AYRES F. and AYRES L., 1998, Accounting for resources 1: Economy-wide applications of mass-balance principles to materials and waste. Cheltenham, UK and Lyme MA, USA Edward Elgar.

BABICH IV, Van Der Hulst, LEFFERTS L, MOULIJN JA, O'CONNOR P, SESHAN K. Catalytic pyrolysis of microalgae to high-quality liquid bio-fuels. *Biomass Bioenergy* 2011;35:3199–3207.

BALKAN F., COLAK N. and HEPBASLI A., 2005, Performance evaluation of a triple effect evaporator with forward feed using exergy analysis. *Int J Energy Res.* 29,455–70.

BECKER EW. *Microalgae: Biotechnology and Microbiology (Cambridge Studies in Biotechnology)*, Cambridge University Press; 2008.

BENEMANN JR, KOPMAN BL, WEISSMAN DE, Eisenberg DE, Goebel RP. Development of microalgae harvesting and high rate pond technologies in California. In: Shelef G, Soeder CJ, editors. Algal biomass. Amsterdam: Elsevier; 1980. p. 457.

BENEMANN JR, OSWALD WJ. Systems and economic analysis of microalgae ponds for conversion of carbon dioxide to biomass. Final Report: Grant No. DE-FG22-93PC93204. Pittsburgh Energy Technology Center, Pittsburgh, PA, US Department of Energy; 1993.

BIGOGNO C, KHOZIN-GOLDBERG I, BOUSSIBA S, VONSHAKA A, COHEN Z. Lipid and fatty acid composition of the green oleaginous alga *Parietochloris incisa*, the richest plant source of arachidonic acid. *Phytochemistry* 2002;60:497–503.

BILANOVIC, D., SHELEF, G. & SUKENIK, A. (1988) Flocculation of microalgae with cationic polymers – Effects of medium salinity. *Biomass & Bioenergy*, 17, 65–76.

BLIGH EG, DYER WJ. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can J Biochem Physiol* 1959;37(8):911-917.

BOROWITZKA MA. Commercial production of microalgae: ponds, tanks, tubes and fermenters. *J Biotechnol* 1999;70:313–21.

BRENNAN L, OWENDE P. Biofuels from microalgae—A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renew Sust Energ Rev* 2010;14(2): 557-577.

CARRIQUIRY M, XIAODONG D, GOVINDA R. Second generation biofuels: Economics and policies. *Energy Policy* 2011;39(7):4222-4234.

CHAKINALA AG, BRILMAN DWF, van SWAAIJ WPM, KERSTEN SRA. Catalytic and non-catalytic supercritical water gasification of microalgae and glycerol. *Ind Eng Chem Res* 2010;49:1113–1122.

CHESTER TL, PINKSTON JD. Supercritical fluid and unified chromatography. *Anal Chem* 2004;76(16): 4606–4613.

CHEUNG PCK. Temperature and pressure effects on supercritical carbon dioxide extraction of n-3 fatty acids from red seaweed. *Food Chem* 1999;65(3):399–403.

CHIN LY, ENGEL AJ. Hydrocarbon feedstocks from algae hydrogenation. *Biotechnol Bioeng Symp* 1981;11:171–186.

CHISTI Y. Biodiesel from microalgae. *Biotechnol Adv* 2007;25:294–306.

CHOI SP, NGUYEN MT, SIM SJ. Enzymatic pretreatment of *Chlamydomonas reinhardtii* biomass for ethanol production. *Bioresour Technol* 2010;101:5330–5336.

CHUN-YEN Chen, KUEI-LING Yeh, RIFKA Aisyah, DUU-JONG Lee, JO-SHU Chang. Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review. *Bioresource Technology*. 2011;102: 71-81.

CRANE P., SCOTT D. and ROSEN M., 1992, Comparison of exergy of emissions from two energy conversion technologies, considering potential for environmental impact. *International Journal of Hydrogen Energy* 17, 345-350.1368

CRAVOTTO G, BOFFA L, MANTEGNA S, PEREGO P, AVOGADRO M, CINTAS P. Improved extraction of vegetable oils under high-intensity ultrasound and/or microwaves. *Ultrason Sonochem* 2008;15(5): 898-902.

DIAS MOS, MODESTO M, ENSINAS AV, NEBRA S A, MACIEL R, ROSSELL CEV. Improving bioethanol production from sugarcane: Evaluation of distillation, thermal integration and cogeneration systems. *Energy* 2010; 36(6):3691-3703.

DINCER I. and ROSEN M., Eds., 2007, *Exergy, Energy, Environment and Sustainable Development*. Elsevier, Asterdam, the Netherlands.

DINCER, I. and ROSEN M. 2007. *Exergy: energy, environment and sustainable development*. Burlington, United States. Elsevier Ltd.

DIVAKARAN R, PILLAI VNS,. Flocculation of algae using chitosan. *Journal of Applied Phycology*. 2002; 14(5): 419–422.

DODD JC. Algae production and harvesting from animal wastewaters. *Agric Wastes* 1979;1:23– 37.

DOUCHA J, LIVANSKY K. Productivity, CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> exchange and hydraulics in outdoor open high density microalgal (*Chlorella* sp.) photobioreactors operated in a middle and Southern European climate. *J Appl Phycol* 2006;18:811–826.

EHIMEN EA, SUN ZF, CARRINGTON CG. Variables affecting the in situ transesterification of microalgae lipids. *Fuel* 2010;89:677–84.

FABREGAS J, OTERO A, MASEDA A, DOMINGUEZ A. Two-stage cultures for the production of Astaxanthin from *Haematococcus pluvialis*. *J Biotechnol* 2001;89:65–71.

FAJARDO AR, CERDAN LE, MEDINA AR, FERNANDEZ FGA, MORENO PAG, GRIMA EM. Lipid extraction from the microalga *Phaeodactylum tricornutum*. *Eur J Lipid Sci Technol* 2007;109:120–6.

FOLCH J, LEES M, STANLEY GHS. A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. *J Biol Chem* 1957;226(1):497-509.

FOWDEN L. The composition of the bulk proteins of *Chlorella*. Department of Botany. University College. London; 1951. p. 355–8.

FRANCESCHIN G, ZAMBONI A, BEZZO F, BERTUCCO A. Ethanol from corn: A technical and economical assessment based on different scenarios. *Chem Eng Res Design* 2008;86:488–498.

GOH C S, LEE KT. Second-generation biofuel (SGB) in Southeast Asia via lignocellulosic biorefinery: Penny-foolish but pound-wise. *Renew Sust Energ Rev* 2011;15(6):2714-2718.

Goldemberg J, Coelho ST, Guardabassi P. The sustainability of ethanol production from sugarcane. *Energy Policy* 2008;36(6):2086-2097.

GONG, Bih. Components of *Chlorella pyrenoidosa*, Gong Bih Enterprise Limited Company. [scan de certificado de caracterización]. [consultado Octubre 15, 2012]. Disponible en <http://www.gongbih.com/webc/html/chlorella/ch402.htm>.

GONZÁLEZ AD, AMAYA A, SARMIENTO R, KAFAROV V. Development of a methodology for microalgae oil extraction using thermal and chemical cell disruption. In: Proceedings of the XXIX Latin American Chemistry Congress – CLAQ 2010: Cartagena, Colombia; September 2010.

GONZÁLEZ AD, KAFAROV V. Design of a multifunctional reactor for third generation biofuels production. *Chem Eng Transact* 2010;21(1):1297-1302.

GONZÁLEZ-DELGADO AD, KAFAROV V. Design and adjustment of coupled microalgae oil extraction methods for the development of a topology of biorefinery. *Prospectiva* 2012;10(1):113-123.

GONZÁLEZ-DELGADO AD, KAFAROV V. Microalgae Based Biorefinery: Evaluation of several routes for joint production of biodiesel, chlorophylls, phycobiliproteins, crude oil and reducing sugars. *Chem Eng Transact* 2012;29(1)607-612.

GREENWELL HC, LAURENS LML, SHIELDS RJ, LOVITT RW, FLYNN KJ. Placing microalgae on the biofuels priority list: a review of the technological challenges. *J Am Oil Chem Soc* 2010;7:703–26.

GRIMA EM, FERNANDEZ FGA, CAMACHO FG, RUBIO FC, CHISTI Y. Scale-up of tubular photobioreactors. *J Appl Phycol* 2000;12:355–368.

GRIMA ME, BELARBI EH, FERNANDEZ FGA, MEDINA AR, CHISTI Y,. Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics. *Biotechnology Advances*. 2003; 20 (7-8):491–515.

GUDIN C, Therpenier C. Bioconversion of solar energy into organic chemicals by microalgae. *Adv Biotechnol Processes* 1986;6:73– 110.

HAMELINCK, C., HOOIJDONK, G. and Faaij, A. 2003. Prospects for ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance as development progresses. Utrecht, Netherlands. Utrecht University.

HARITH ZT, YUSOFF FM, MOHAMED MS, Din MSM, Ariff AB. Effect of different flocculants on the flocculation performance of microalgae, *Chaetoceros calcitrans*, cells. *Afr J Biotechnol* 2009;8:5971–5978.

HARUN R, JASON WSY, CHERRINGTON T, DANQUAH MK. Exploring alkaline pretreatment of microalgal biomass for bioethanol production. *Appl Energy* 2011;88(10):3464–3467.

HARUN, R. and DANQUAH, M. 2011. Influence of acid pre-treatment on microalgal biomass for bioethanol production. En: *Process Biochemistry*, 46: 304-309.

HARUN, R., et al. 2010. Microalgal biomass as a cellulosic fermentation feedstock for, bioethanol production. En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.

HEE-MOCK O, LEE SJ, PARK MH, KIM HS, KIM HC, YOON JH, et al. Harvesting of *Chlorella vulgaris* using a bioflocculant from *Paenibacillus* sp. AM49. *Biotechnol Lett* 2001;23:1229– 34.

HENRIQUES M, SILVA A, ROCHA J. Extraction and quantification of pigments from a marine: A simple and reproducible method. *Communicating Current Research and Educational Topics and Trends in Applied Microbiology* 2007;1(1):586-593.

HERRERO M, IBÁÑEZ E, SEÑORÁNS FJ, CIFUENTES A. Accelerated solvent extracts from *Spirulina platensis* microalgae: determination of their antioxidant activity and analysis by Micellar Electrokinetic Chromatography. *J Chromatogr* 2006;1047(2):195–203.

HO, S., et al. 2012. Bioethanol production using carbohydrate-rich microalgae biomass as feedstock. En: Bioresource Technology.

HUANG C, ZONG MH, HONG W, LIU QP. Microbial oil production from rice straw hydrolysate by *Trichosporon fermentans*. *Bioresour Technol* 2009;100:4535-4538.

JIANG J.-Q., GRAHAM NJD, HARWARD C. Comparison of polyferric sulphate with other coagulants for the removal of algae and algae-derived organic matter. *Water Sci Technol* 1993;27:221– 30.

JORQUERA O, KIPERSTOK A, SALES EA, EMBIRUC, u M, GHIRARDI ML. Comparative energy life-cycle analyses of microalgal biomass production in open ponds and photobioreactors. *Bioresour Technol* 2010;101:1406–413.

KAEPINTONG K, SHOTIPRUK A, POWTONGSOOK S, PAVASANT P. Photoautotrophic high-density cultivation of vegetative cells of *Haematococcus pluvialis* in airlift bioreactor. *Bioresour Technol* 2007;98:288–295.

KAY RA. Microalgae as food and supplement. *Crit Rev Food Sci Nutr* 1991;30:555–73.

KING J. Advances in critical fluid technology for food processing. *Food Sci Tech Today* 2000;14(4): 186–191.

KNUCKEY RM, BROWN MR, ROBERT R, Frampton DMF. Production of microalgal concentrates by flocculation and their assessment as aquaculture feeds. *Aquacult Eng* 2006;35:303–313.

KOOPMAN B, LINCOLN EP. Autoflotation harvesting of algae from high rate pond effluents. *Agric Wastes* 1983;5:231– 46.

LAM MK, LEE KT. Microalgae biofuels: A critical review of issues, problems and the way forward. *Biot Adv* 2012;30(3):673-690.

LAVOIE A, DE LA NOUE J. Harvesting microalgae with chitosan. *J World Maricult Soc* 1983;14:685– 94.

LEE JY, YOO C, JUN SY, AHN CY, OH HM. Comparison of several methods for effective lipid extraction from microalgae. *Bioresour Technol* 2010;101(1):575–577.

LEE S , SHAH YT. *Biofuels and Bioenergy: Processes and Technologies*. CRC Press Inc. 2012.

LEE SJ, YOON BD, OH HM. Rapid method for the determination of lipid from the green alga *Botryococcus braunii*. *Biotechnol Tech* 1998;12(7):553–556.

LEE, S., et al. 2011. Converting carbohydrates extracted from marine algae into ethanol using various ethanolic *Escherichia coli* strains. En: *Biochem Biotechnol*, 164: 878-888.

LEE, S.J., KIM, S.B., KIM, J.E., KWON, G.S., YOON, B.D. & OH, H.M. (1998) Effects of harvesting method and growth stage on the flocculation of the green alga *Botryococcusbraunii*, *Lett. Appl. Microbiol.*, 27, 14–18.

LI X, XU H, WU Q. Large-scale biodiesel production from microalga *Chlorella protothecoides* through heterotrophic cultivation in bioreactors. *Biotechnol Bioeng* 2007;98(4):764–771.

LI YQ, HORSMAN M, WANG B, WU N, LAN CQ. Effects of nitrogen sources on cell growth and lipid accumulation of green alga *Neochloris oleoabundans*. *Appl Microbiol Biotechnol* 2008;81(4):629–636.

LIANG Y, SARKANY N, CUI Y, YESUF J, TRUSHENSKI J, BLACKBURN JW. Use of sweet sorghum juice for lipid production by *Schizochytrium limacinum* SR21. *Bioresour Technol* 2010;101:3623–3627.

MA, F. R. & HANNA, M.A. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresour. Technol.*, 70 (1), 1-15.

MAEDA K, OWADA M, KIMURA N, OMATA K, Karube I. CO<sub>2</sub> fixation from the flue gas on coal-fired thermal power plant by microalgae. *Energy Conversion and Management* 1995;36(6–9):717–20.

MANIRAKIZA P, COVACI A, SCHEPENS. Comparative study on total lipid determination using Soxhlet, Roese-Gottlieb, Bligh & Dyer, and modified Bligh & Dyer extraction methods. *J Food Acid Gas Anal* 2001;14(1):93–100.

MARCHETTI, J. M. & ERRAZU, A. F. (2008). Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. *Biomass Bioenergy*, 32 (9), 892–895.

MATA TM, MARTINS AA, CAETANO NS. Microalgae for biodiesel production and other applications: a review. *Renew Sustain Energy Rev* 2010;14(1):217–232.

MATA TM, MARTINS AA, CAETANO NS. Microalgae for biodiesel production and other applications: a review. *Renew Sustain Energy Rev* 2010;14:217–32.

McCLAUSLAND MA, BROWN MR, BARRETT SM, DIEMAR JA, HEASMAN MP. Evaluation of live microalgae and microbial pastes as supplementary food for juvenile Pacific oyster (*Crassostrea gigas*). *Aquaculture* 1999;174:323–42

McGARRY MG. Alga flocculation with aluminium sulfate and polyelectrolytes. *J Water Pollut Control Fed* 1970;42:R191– 201.

MEHER, L. C., SAGAR, D.V.& NAIK, S.N. (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review. *Renew. Sustain. Energ. Rev.*,10 (3),248-268.

MENDES RL, FERNANDES HL, COELHO JP, REIS EC, CABRAL JMS, NOVAIS JM. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of carotenoids and other lipids from *Chlorella vulgaris*. *Food Chem* 1995;53(1):99–103.

MENDES RL, NOBRE BP, CARDOSO MT, PEREIRA AP, PALABRA AF. Supercritical carbon dioxide extraction of compounds with pharmaceutical importance from microalgae. *Inorg Chim Acta* 2003;356(1):328–334.

MENDES-PINTO M, RAPOSO M, BOWEN J, YOUNG A, MORAIS R. Evaluation of different cell disruption processes on encysted cells of *Haematococcus pluvialis*: effects on astaxanthin recovery and implications for bio-availability. *J App Phycol* 2001;13(1):19-24.

MINOWA T, YOKOYAMA S, KISHIMOTO M, OKAKURAT T. Oil production from algal cells of *Dunaliella tertiolecta* by direct thermochemical liquefaction. *J Fuel* 1995;74(12):1735–1738.

MOLINA GRIMA E, BELARBI EH, ACIEN FERNANDEZ FG, ROBLES MEDINA A, CHISTI Y. Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics. *Biotechnol Adv* 2003;20(7-8):491-515.

MOLINA-GRIMA E, ROBLES-MEDINA A, GIMÉNEZ-GIMÉNEZ A, SÁNCHEZ-PÉREZ J, GARCÍA-CAMACHO F, GARCÍA-SÁNCHEZ J. Comparison between extraction of lipids and fatty acids from microalgal biomass. *J Am Oil Chem Soc* 1994;71(9):955-959.

MOLLAH, M.Y.A., MORKOVSKY, P., GOMES, J.A.G., KESMEZ, M., PARGA, J., COCKE, D.L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.* 2004; 114:199–210.

MORALES M, VERELST H, MESA L, GONZÁLEZ E. Simulation of furfural production process for revamping with ethanol technology from lignocellulosic residuals. *Chem Eng Trans* 2010;21:967–72.

MORTIMER N, ELSAYED M, HORNE R. Energy and greenhouse gas emissions for bioethanol production from wheat grain and sugar beet. Report for British Sugar, 2004.

MUELLER S, ANDERSON J, WALLINGTON T. Impact of biofuel production and other supply and demand factors on food price increases in 2008. *Biomass Bioenergy* 2011;35(5):1623-1632.

MYINT, L.L. & EI-HALWAGI, M.M. (2009). Process analysis and optimization of biodiesel production from soybean oil. *J. Clean Tech. Environ. Policy*,11 (3),263-276.

NAIK SN, GOUD VV, ROUT PK, DALAI AK. Production of first and second generation biofuels: a comprehensive review. *Renew Sust Energ Rev* 2010;14(2):578-597.

National Renewable Energy Laboratory. 2011. Process design and economics for biochemical conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. U.S. Department of Energy.

NGUYEN MT, CHOI SP, LEE J, LEE JH, SIM SJ. Hydrothermal acid pretreatment of *Chlamydomonas reinhardtii* biomass for ethanol production. *J Microbiol Biotechnol* 2009;19(2):161–166.

NIGAM P, SINGH A. Production of liquid biofuels from renewable resources. *Prog Energy Combust Sci* 2011;37:52–68.

OFORI-BOATENG C, TEONG LK, JITKANG L. Feasibility study of microalgal and jatropha biodiesel production plants: Exergy analysis approach. *Appl Therm Eng* 2012;36:141-51.

OJEDA K, SANCHEZ E, EL-HALWAGI M, KAFAROV V. Exergy analysis and process integration of bioethanol production from acid pre-treated biomass: Comparison of SHF, SSF and SSCF pathways. *Chem Eng J* 2011;176:195-201.

OJEDA K. and KAFAROV V., 2009, Exergy analysis of enzymatic hydrolysis reactors for transformation of lignocellulosic biomass to bioethanol, *Chemical Engineering Journal* 154, 390-395

OLIVARES-CARRILLO P. QUESADA-MEDINA J, Synthesis of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol in a one-step catalyst-free process in batch reactor, *J. Supercritical Fluids* 2011;58:378–384.

OLSSON, L., et al. 2004. Bioethanol production from lignocellulosic material. En: *Polysaccharides: Structural diversity and functional versatility*. Second Ed. New York, United States. Marcel Dekker Inc.

PANDEY, A. 2009. Handbook of plant-based biofuels. Boca Raton, United States. CRC Press.

PARDO, Y., SÁNCHEZ, E. & KAFAROV, V. (2010). Life cycle assessment of third generation biofuels production. Chem. Eng. Transact., 21 (1), 1177-1182.

PEÑARANDA LA, SEPULVEDA K, ÁLVAREZ Y, GONZÁLEZ-DELGADO AD, KAFAROV V. Evaluation of lipid and monosaccharide obtaining routes of microalgae biomass under the biorefinery concept (In Spanish). ION 2011;24(2):13-22.

PERALTA Y, SANCHEZ E, KAFAROV V. Exergy analysis for third generation biofuel production from microalgae biomass. Chem Eng Transact 2010;21(1):1363-1368.

PERALTA-RUIZ, Y., GONZÁLEZ-DELGADO, A. and KAFAROV V. 2012. Evaluation of alternatives for microalgae oil extraction based on exergy analysis. En: Applied Energy.

PERNET F, TREMBLAY R. Effect of ultrasonication and grinding on the determination of lipid class content of microalgae harvested on filters. Lipids 2003;38(11):1191–1195.

PETKOV G, GARCIA G. Which are fatty acids of the green alga Chlorella? Biochem Syst Ecol 2007;35:281–5.

PHUKAN MM, CHUTIA RS, KONWAR BK, KATAKI R. Microalgae Chlorella as a potential bio-energy feedstock. Appl Energy 2011;88:3307-12.

POELMAN E, de PAUW N, JEURISSEN B (1997) Potential of electrolytic flocculation for recovery of micro-algae. *Res. Cons. Recyc.* 19: 1–10.

POELMAN E, DE PAUW N, JEURISSEN B. Potential of electrolytic flocculation for recovery of micro-algae. *Resour Conserv Recy* 1997;19:1–10.

POKOO-AIKINS, G., NADIM, A., MAHMOUD, M. & EI-HALWAGI, V. (2009). Design and analysis of biodiesel production from algae grown through carbon sequestration. *Clean Techn. Environ. Policy*, 12 (3), 239-254.

PUSHPARAJ, B., PELOSI, E., TORZILLO, G. & MATERASSI, R. (1993) Microbial biomass recovery using a synthetic cationic polymer. *Bioresour. Technol.*, 43, 59–62.

PUTT R, SINGH M, CHINNASAMY S, DASA KC. An efficient system for carbonation of high-rate algae pond water to enhance CO<sub>2</sub> mass transfer. *Bioresour Technol* 2011;102(3):3240–3245.

RAMZAN N, ASHRAF A, NAVEED S, MALIK A. Simulation of hybrid biomass gasification using Aspen plus: a comparative performance analysis for food, municipal solid and poultry waste. *Biomass Bioenergy* 2011;35(9):3962–3969.

RAWAT I, KUMAR RR, MUTANDA T, BUX F. Dual role of microalgae: phycoremediation of domestic wastewater and biomass production for sustainable biofuels production. *Appl Energy* 2011;88:3411–24

Richmond, A. *Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology*. Ames, Iowa, United States: Blackwell Science, 2004.

ROBLES-MEDINA A, MOLINA-GRIMA E, GIMÉNEZ-GIMÉNEZ A, IBÁÑEZ-GONZÁLEZ MJ. Downstream processing of algal polyunsaturated fatty acids. *Biotech Adv* 1998;16(3):517-580.

ROSEN M. and DINCER I., 1999, Exergy analyses of waste emissions, *International Journal of Energy* 23(13), 1153-1163.

ROSEN M. and DINCER I., 2002, Energy and exergy analyses of thermal energy storage systems, *Exergy and International Journal* 1(1), 3-13.

ROSEN M. and DINCER I., 2003, Exergoeconomic analysis of power plants operating on various fuels, *Applied Thermal Engineering* 23(6), 643-658.

ROSEN M. and DINCER I., 2004, Effect of varying dead-state properties on energy and exergy analyses of thermal systems, *Int J Thermal Sci* 43(2), 121-133.

ROSEN M. and HORAZAK D., Eds., 1995, *Pressurized fluidized bed combustion*. Chapman and Hall, London, USA

ROSEN M., TANG R. and DINCER I., 2004, Effect of stratification on energy and exergy capacities in thermal storage systems, *Int J Energy Res.* 28, 177-193.

SÁNCHEZ, E., OJEDA, K., EL-HALWAGI, M. & KAFAROV, V. (2011). Biodiesel from microalgae oil production in two sequential esterification/transesterification reactors: Pinch analysis of heat integration. *Chem. Eng. J.*, 176-177:211-216.

SÁNCHEZ-TORO, O., GUTIÉRREZ-MOSQUERA, L. y CARDONA-ALZATE, C. 2009. *Diseño conceptual de procesos: Producción de biocombustibles*. Manizales, Colombia. Editorial Universidad Nacional de Colombia.

SANDER K, MURTHY G. Life cycle analysis of algae biodiesel. *Int J Life Cycle Assess* 2010;15(7):704-714.

SANTORI G, Di NICOLA G, MOGLIE M, POLONARA F. A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining. *Appl Energy* 2012;92:109–32.

SCIUBBA E, WALL G. A brief commented history of exergy from the beginnings to 2004. *Int J Thermodyn* 2007;10:1–26.

SCRAGG AH, ILLMAN AM, CARDEN A, SHALES SW. Growth of microalgae with increased calorific values in a tubular bioreactor. *Biomass Bioenergy* 2002;23:67–73.

SEARCHINGER T, HEIMLICH R, HOUGHTON, R. A., DONG, F., ELOBEID, A., FABIOSA, J., TOKGOZ, S., HAYS, D. & YU, T. H. (2008). Use of US croplands for biofuels increases greenhouse gases through emissions from land-use change. *Science*, 319(5867), 1238–1240.

SHI XM, ZHANG XW, CHEN F. Heterotrophic production of biomass and lutein by *Chlorella protothecoides* on various nitrogen sources. *Enzyme Microb Technol* 2000;27:312–318.

SHIGECHI H, KOH J, FUJITA Y, MATSUMOTO T, BITO Y, UEDA M. Direct production of ethanol from raw corn starch via fermentation by use of a novel surface-engineered yeast strain codisplaying glucoamylase and  $\alpha$ -amylase. *Appl Environ Microbiol* 2004;70(8):5037–5040.

SILVA LORA EE, ESCOBAR PALACIO JC, ROCHA MH, GRILLO RENÓ ML, VENTURINI OJ, ALMAZÁN DEL OLMO O. Issues to consider, existing tools and constraints in biofuels sustainability assessments. *Energy* 2011;36:2097–110.

SINGH J, GU S. Commercialization potential of microalgae for biofuels production. *Renew Sustain Energy Rev* 2010;14:2596–2610.

SINGH SP, SINGH D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review. *Renew Sustain Energy Rev* 2010;14(1):200–216.

SORGUVEN E. and OZILGEN M., 2010, Thermodynamic assessment of algal biodiesel utilization, *Renewable Energy* 9, 1956-1966.

SUALI E, SARBATLY R. Conversion of microalgae to biofuel. *Renew Sustain Energy Rev* 2012;16(1):4316-4342.

SUH, H.H., KWON, G.S., LEE, C.H., KIM, H.S., OH, H.M., & YOON, B.D. (1997) Characterization of bioflocculant produced by *Bacillus* sp. DP-152, *J. Ferment. Bioeng.*, 84, 108–12.

TALENS L. VILLALBA G. GABARRELL X. Exergy analysis applied to biodiesel production. *Resources, Conservation and Recycling* 51(2007) 397-407.

TAPASVI, D., WIESENBORN, D. & GUSTAFSON, C. (2005). Process model for biodiesel production from various feedstocks. *Am. Soc. Agric. Eng.*, 48 (6), 2215-2221.

TVERBERG GE. Oil supply limits and the continuing financial crisis. *Energy* 2012;37(1): 27-34.

UEDA R, HIRAYAMA S, SUGATA K, NAKAYAMA H. Process for the production of ethanol from microalgae. US Patent No. 5,578,472; 1996.

VAN GERPEN J., SCHUMACER L. and ADAMS, B., 2004, Encyclopedia of Energy. Elsevier. Amsterdam, the Netherlands.

VANDAMME D, FOUBERT I, MEESSCHAERT B, MUYLAERT K. Flocculation of microalgae using cationic starch. J Appl Phycol 2009;22(4):525–530.

VERVERIS C, GEORGHIOU K, DANIELIDIS D, HATZINIKOLAOU DG, SANTAS P, SANTAS R, et al. Cellulose–hemicellulose, lignin and ash content of some organic materials and their suitability for use as paper supplements. Bioresour Technol 2007;98:296–301.

VUNJAK-NOVAKOVIC G, KIM Y, WU X, BERZIN I, MERCHUK JC. Air-lift bioreactors for algal growth on flue gas: mathematical modeling and pilot-plant studies. Ind Eng Chem Res 2005;44:6154–6163.

WARD OP, SINGH A. Omega-3/6 fatty acids: Alternative sources of production. Process Biochem 2005;40(12):3627-3652.

WOOLEY, R. and PUTSCHE V. 1996. Development of Aspen Plus physical property database for biofuels components. U.S. Department of Energy.

WU ST, YU ST, LIN LP. Effect of culture conditions on docosahexaenoic acid production by Schizochytrium sp. S31. Process Biochem 2005;40:3103–3108.

YANG C, JIA L, CHEN C, LIU G, FANG W. Bio oil from hydro-liquefaction of Dunaliella salina over Ni/REHY catalyst. Bioresour Technol 2011;102:4580–4584.

YANG Y, FENG CP, INAMORI Y, MAEKAWA T. Analysis of energy conversion characteristics in liquefaction of algae. *Resour Conserv Recy* 2004;43(1):21–33.

ZHANG Y., DUBE M., McLEAN D. and KATES M., 2003, Biodiesel production from waste cooking oil. 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology* 89:1–16.

ZHOU, N., et al. 2011. Hydrolysis of Chlorella biomass for fermentable sugars in the presence of HCl and MgCl<sub>2</sub>. *En: Bioresouce Technology*, 102: 10158-10161.