

**EVALUACIÓN DE LAS CONDICIONES Y PROCESOS NECESARIOS PARA LA
CAPTACIÓN Y/O ALMACENAMIENTO DE CO₂ EN LA INDUSTRIA COMO UNA
MEDIDA DE LA REDUCCIÓN AL IMPACTO AMBIENTAL**

**EMERSON ALBEIRO SIERRA CASTELLANOS
LIZBETH ALEJANDRA BARAJAS HERNANDEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2017

**EVALUACIÓN DE LAS CONDICIONES Y PROCESOS NECESARIOS PARA LA
CAPTACIÓN Y/O ALMACENAMIENTO DE CO₂ EN LA INDUSTRIA COMO UNA
MEDIDA DE LA REDUCCIÓN AL IMPACTO AMBIENTAL**

**EMERSON ALBEIRO SIERRA CASTELLANOS
LIZBETH ALEJANDRA BARAJAS HERNANDEZ**

**Trabajo de grado presentado como requisito para
optar al título de Ingeniero de Petróleos**

Director

**JORGE MARIO PALMA BUSTAMANTE
Magíster en Ingeniería de Hidrocarburos**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FÍSICO-QUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2017

DEDICATORIA

A Dios por ser el principal eje en el camino.

A mi abuela por cada uno de sus consejos, enseñanzas, y ejemplo.

A mi mamita por siempre estar para mí, por su apoyo y cariño incondicional.

A mis tías Nancy, Clara, Blanca, Lilitiana, Julia, por sus palabras de aliento, y su ayuda permanente.

A aquellos hermanos quienes estuvieron pendientes en esta etapa, Yizz, Paola, Anggie, Juli, Leo, Richar, Dannyl, Frank, gracias por aportar con sus granitos de arena.

Alejandra Barajas

DEDICATORIA

Quiero dar gracias a Dios primeramente porque él ha sido no solo mi guía sino también mi fortaleza para seguir siempre adelante; a mi familia que también fue partícipe y testigo de todo este proceso y por eso doy gracias por estar siempre conmigo apoyándome en todo y brindándome las mejores energías del mundo para alcanzar cada una de las metas ya logradas en mi vida y ser un ejemplo de superación para todos ellos.

A mis amigos: Cristian E, Luis H, Yair A, Camilo L y David S por estar siempre presentes con esa voz de apoyo en esos pequeños momentos en los cuales uno pierde las energías... Y aquellos y no menos importantes colegas y amigos de lucha que se van encontrando a lo largo de la carrera y llegan a compartir cada uno de sus conocimientos con el único fin de hacernos mejor persona y profesional, Laura V, Dána F, Jessica A, Felipe N, Lizbeth B y Angela A. A todos y cada uno de los que estuvieron presentes a lo largo de este proceso y que sus nombres se escapan en este momento...

Solo me resta decir "Gracias" a todos ustedes por todo lo vivido y lo que falta por vivir, Dios los bendiga...

Albeiro Sierra

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Ingeniero JORGE MARIO PALMA BUSTAMANTE por ayudarnos desde el inicio del proceso a la realización de este proyecto que con su paciencia y colaboración se pudo realizar.

Al Biólogo ANDRES BARAJAS que nos brindó sus conocimientos respecto al tema y que siempre estuvo presente desde el inicio de la ejecución del proyecto hasta su terminación brindándonos la asesoría necesaria para su correcta elaboración.

A la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER por formarnos como profesionales íntegros y haberse convertido en nuestro segundo hogar.

A la UNIVERSIDAD DE SANTANDER por abrirnos las puertas de sus laboratorios para la realización de este proyecto

A Dios nuevamente, a nuestra familia, amigos, compañeros y en general a todas las personas que con su pequeño o gran aporte contribuyeron a la realización de este proyecto y nuestra formación como “Ingenieros de Petróleos”.

TABLA DE CONTENIDO

| | Pág. |
|--|-------------|
| INTRODUCCIÓN | 14 |
| 1. MÉTODOS DE CAPTURA Y REDUCCIÓN DE CO ₂ | 15 |
| 1.1 TECNOLOGÍAS DE CAPTURA DE CO ₂ | 15 |
| 1.1.1 Captura en precombustión | 15 |
| 1.1.2 Captura de CO ₂ en oxi-combustión. | 18 |
| 1.1.3 Captura de CO ₂ en post-combustión | 20 |
| 1.2 ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO | 25 |
| 1.2.1 Opciones de almacenamiento geológico | 30 |
| 2. MARCO CONTEXTUAL CONCEPTOS BÁSICOS | 33 |
| 2.1 MICROALGAS | 33 |
| 2.1.1 Constitución | 33 |
| 2.1.2 Características Generales | 34 |
| 2.1.3 Utilidad de las microalgas | 34 |
| 2.2 SECUESTRO DE CO ₂ MEDIANTE MICROALGAS | 35 |
| 2.3 CULTIVOS DE MICROALGAS | 40 |
| 2.3.1 Macronutrientes | 40 |
| 2.3.2 Micronutrientes | 42 |
| 3. METODOLOGÍA | 43 |
| 3.1 DISEÑO EXPERIMENTAL | 43 |
| 3.2 MICROORGANISMO | 43 |
| 3.3 DENSIDAD ÓPTICA | 46 |
| 3.4 PESO SECO | 47 |
| 3.5 DETERMINACIÓN DE CENIZAS | 47 |
| 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 50 |
| 4.1 PRODUCCIÓN DE BIOMASA | 50 |
| 4.2 CAPACIDAD DE CAPTURA DE CO ₂ | 51 |

| | |
|--|----|
| 4.3 DATOS ESTADÍSTICOS | 52 |
| 4.3.1 Pareto de la producción de biomasa | 52 |
| 4.3.2 Producción de biomasa | 53 |
| 4.4 ESTIMACIÓN PRELIMINAR DE LA CAPTACIÓN DE CO ₂ , BAJO CONDICIONES REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA. | 55 |
| 5. CONCLUSIONES | 59 |
| 6. RECOMENDACIONES | 60 |
| BIBLIOGRAFIA | 61 |

LISTA DE TABLAS

| | Pág. |
|---|-------------|
| Tabla 1. Concentraciones de Macro y Micronutrientes | 44 |
| Tabla 2. Variables para el diseño de experimentos | 45 |
| Tabla 3. Diseño de experimentos para el cultivo de <i>C. vulgaris</i> UTEX 1803. | 45 |
| Tabla 4. Cantidad de CO ₂ secuestrado | 52 |
| Tabla 5. Variables open pond | 55 |

LISTA DE GRÁFICAS

Pág.

| | |
|--|----|
| Figura 1. Diseño de una planta con tecnología de captura en pre combustión..... | 17 |
| Figura 2. Esquema básico de una central de carbón con separación de CO ₂ por oxi-combustión con recirculación de gases..... | 20 |
| Figura 3. Esquema de la captura en post-combustión..... | 21 |
| Figura 4. Proceso típico de absorción química de gases ácidos | 23 |
| Figura 5. Migración de CO ₂ | 27 |
| Figura 6. Atrapamiento residual de CO ₂ | 28 |
| Figura 7. Ejemplo de trampas geológicas..... | 29 |
| Figura 8. Estructura celular de las microalgas | 34 |
| Figura 9. Reactores con mezcla entre microorganismos, agua destilada, corriente de aire..... | 45 |
| Figura 10. Espectrofotómetro (DR 1900, HACH) y espectrofotómetro listo para tomar datos de densidad óptica. | 46 |
| Figura 11. Procedimiento de pruebas de vacío, para su posterior cálculo de peso seco. | 48 |
| Figura 12. Fibras de vidrio con su respectivo filtro, silicagel y muestra. | 48 |
| Figura 13. Filtros con muestra antes de ser introducidos en la mufla. | 49 |
| Figura 14. Producción de biomasa <i>C. vulgaris</i> vs tiempo, bajo diferentes concentraciones de micro y macronutrientes..... | 50 |
| Figura 15. Resultados de Cenizas. | 51 |
| Figura 16. Diagrama de Pareto estandarizado para la producción de biomasa..... | 53 |
| Figura 17. Resultados de la producción de biomasa, con relación a las concentraciones de KNO ₃ , K ₂ PO ₄ , KH ₂ PO ₄ | 54 |
| Figura 18. Resultados de la producción de biomasa, con relación a las concentraciones de KNO ₃ , K ₂ HPO ₄ , KH ₂ PO ₄ | 54 |
| Figura 19. Costo de producción total y venta de biomasa. | 56 |
| Figura 20. Porcentaje de valor de cada uno de los elementos en la producción ... | 56 |
| Figura 21. Efecto de la producción (kg/Eur) sobre el tiempo. | 57 |

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DE LAS CONDICIONES Y PROCESOS NECESARIOS PARA LA CAPTACIÓN Y/O ALMACENAMIENTO DE CO₂ EN LA INDUSTRIA COMO UNA MEDIDA DE LA REDUCCIÓN AL IMPACTO AMBIENTAL*

AUTORES: EMERSON ALBEIRO SIERRA CASTELLANOS
LIZBETH ALEJANDRA BARAJAS HERNANDEZ **

PALABRAS CLAVES: MICROALGAS, DIOXIDO DE CARBONO (CO₂), FÓSFORO, CARBONO, NITRÓGENO.

DESCRIPCIÓN

La captura de CO₂ se ha convertido en un reto, sin embargo existen diferentes métodos que conllevan a minimizar la cantidad de emisión de dióxido de carbono al medio ambiente y son amigables con el mismo. Haciendo alusión a los métodos existen diferentes tipos, desde físicos, químicos, hasta biológicos; dentro de estos encontramos los “cultivos de microalgas”. Las microalgas son microorganismos que crecen muy rápido y se caracterizan por tener facilidad para fijar dióxido de carbono con mayor rapidez que otros sistemas biológicos. Por lo tanto es necesaria la optimización de un ambiente que sea apto para el desarrollo de estos microorganismos.

El objetivo con este proyecto es evaluar el comportamiento de los microorganismos en la captura de CO₂, variando las concentraciones de nutrientes como el fósforo y/o el nitrógeno bajo determinadas condiciones, para establecer cuál es la concentración óptima para una eficaz captura de CO₂. Por medio del software statistica versión 7, el cual nos brinda una aproximación de las concentraciones de estos nutrientes, junto con estimados estadísticos, graficas, tablas, resaltando cuál de los nutrientes tendrá una mayor incidencia en el microorganismo. Así como la producción de biomasa y a partir de resultados diferenciar este de los métodos de captura geológica enfocado en consumo de agua y de energía. Finalmente generar un análisis de costo – beneficio para determinar la viabilidad del proyecto e incentivar su aplicación en la industria como una medida de mitigación al impacto ambiental.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Jorge Mario Palma Bustamante.

ABSTRACT

TITLE: ASSESSMENT OF CONDITIONS AND NECESSARY PROCESSES FOR THE CAPTURE AND STORAGE OF CO₂ IN THE INDUSTRY AS A MEASURE OF REDUCTION OF THE ENVIRONMENTAL IMPACT.

AUTHORS: EMERSON ALBEIRO SIERRA CASTELLANOS
LIZBETH ALEJANDRA BARAJAS HERNANDEZ**

KEY WORDS: MICRO-ALGAE, CARBON DIOXIDE CO₂, PHOSPHORUS, CARBON, NITROGEN.

DESCRIPTION

The capture of CO₂ has been a challenge through time; however, there are different methods which contribute to minimize the emission of carbon dioxide to the environment. There are different kinds of these methods: physical, chemical and biological. One of the biological methods is the “culture of micro-algae”. The micro-algae are microorganisms of rapid growth that can fix carbon dioxide easier than any others biological systems, but is necessary an optimal environment for the development of these microorganisms.

The purpose of the project is to evaluate the behavior of micro-algae in the capture of CO₂, with different conditions and concentrations of nutrients as phosphorus and nitrogen for each experiment. This process allows establishing the optimal concentration for the capture of CO₂ By means of statistical software version 7, which gives us an approximation of the concentrations of these nutrients, together with statistical estimates, charts, tables, highlighting which of the nutrients will have a higher incidence in the microorganism, and the production of biomass. With the analysis of the results, it is possible to make a difference of this method with other methods of geological capture, which are focused in energy and water consumption. Finally, with the analysis of cost-benefit, it will determine the viability of the project and stimulate the application in the industry as a measure of mitigation of the environmental impact.

* Undergraduated Project

** Physiochemical Engineerings Faculty. Petroleum Engineering School. Director: Jorge Mario Palma Bustamante.

INTRODUCCIÓN

En la búsqueda de soluciones y/o estrategias para mitigar el impacto ambiental que en la actualidad se manifiesta de manera progresiva, se plantean diferentes alternativas entre las cuales se encuentran las biotecnologías que implican la utilización de especies terrestres, las acuáticas, las bacterias y microorganismos fotosintéticos como lo son las microalgas.

La alternativa con microorganismos fotosintéticos está generando un gran interés tanto nacional como internacionalmente, no solo por su capacidad de capturar y fijación de CO₂. Sino también por su utilidad debido a que la producción de biomasa se puede emplear como base de muchos productos industriales, por otra parte encontramos su fácil adaptación al medio en donde se aplique, también de su capacidad de crecimiento en aguas de baja calidad (aguas residuales) o agua de mar, manteniendo su equilibrio de crecimiento y desarrollo. Este método tiene algunas desventajas que pueden perturbar el libre desarrollo del proyecto y retrasar los resultados, por ejemplo las dificultades en el control de las condiciones del cultivo, la minimización de la cantidad de luz al aumentar la profundidad, no contar con una buena fuente de suministro de CO₂.

Dicho esto, la mejor alternativa de realizar esta evaluación es utilizando el software estadístico versión 7 el cual nos permite hacer una comparación de la cantidad necesaria de nutrientes que necesitan las microalgas para su triple rendimiento en captura, almacenamiento y producción de CO₂ sea el más apto para las condiciones y/o necesidades de la industria presente.

1. MÉTODOS DE CAPTURA Y REDUCCIÓN DE CO₂

La captura y almacenamiento de dióxido de carbono (CAC), se considera una de las estrategias más favorables para mitigar el impacto ambiental que el CO₂ genera hoy en día por actividades humana.

La CAC, abarca el uso de tecnologías para recolectar el CO₂ producido en las fuentes industriales, transportarlo a un lugar de almacenamiento adecuado, y por ultimo almacenarlo lejos de la atmosfera, por un buen tiempo.

1.1 TECNOLOGÍAS DE CAPTURA DE CO₂

El propósito de la captura es reducir las emisiones de CO₂ al medio ambiente, ya que el combustible que se quema presenta un contenido de Carbono (C) que luego por procesos químicos o naturales se convierte en CO₂; para esto, existen diferentes tecnologías cuyos nombres están basados dependiendo de dónde se actué dentro de un proceso de combustión convencional, es decir si el CO₂ se captura en la chimenea después de la finalización del proceso de combustión es denominado una tecnología post-combustión, en el caso en el que se elimina el carbono antes de la combustión se denomina pre-combustión pero si se actúa en plena combustión se habla de oxi-combustión.

1.1.1 Captura en precombustión. El procedimiento de captura de dióxido de carbono antes de la combustión hace referencia al cambio de combustible en una corriente de gases en donde sus componentes son dióxido de carbono (CO₂) e Hidrógeno (H₂) que pueden ser liberados de una manera simple. Existen tres pasos principales en el proceso de pre combustión:

- Reacción de producción de gas síntesis: en este proceso se genera una corriente compuesta principalmente por H₂ y monóxido de carbono (CO), a

partir del combustible primario. Estos procesos industriales se enfocan en procesos químicos o sus respectivas combinaciones, una de ellas es una reforma con vapor de agua, siendo una reacción endotérmica en donde el agua actúa como agente oxidante, otra de ellas es una reacción de oxígeno, en ella el combustible primario se oxida con una cantidad prudente de oxígeno dando como resultado un gas formado por CO e hidrógeno.

- Reacción gas –agua (shift): el objetivo de esta reacción es convertir el gas de síntesis (CO) en CO₂ teniendo gran cantidad de energía del CO en la corriente gaseosa producida.
- Separación del CO₂: el propósito de esta etapa es separar el dióxido de carbono que proviene del gas originado por CO₂ y H₂, la concentración de dióxido de carbono aquí puede estar entre un 15-60%, quedando éste en disposición para su almacenamiento.

Este tipo de captura (pre-combustión) básicamente se centra en la producción de gas natural o gas sintético (derivado del proceso de gasificación de algunos hidrocarburos), a su vez de crear hidrógeno componente en procesos muy importantes como: síntesis de amoníaco, hidroprocesos en refinería del petróleo, producción de fertilizantes, etc.

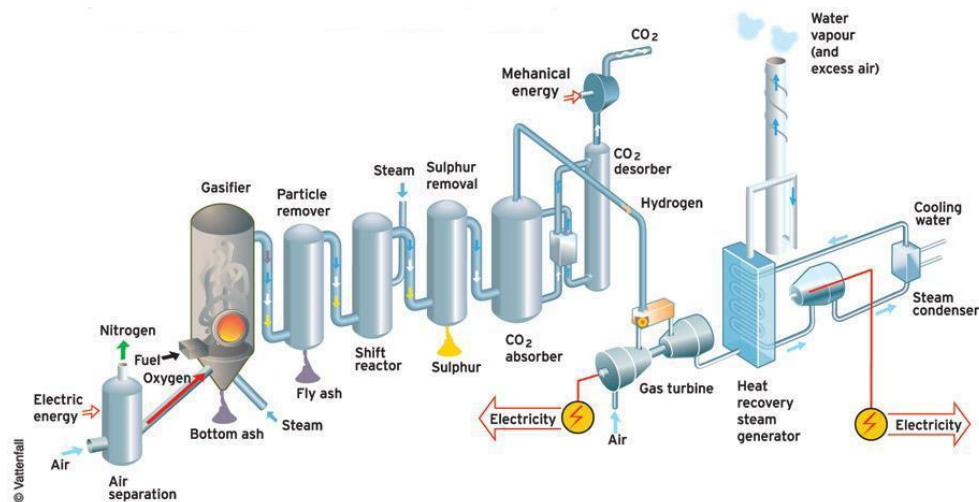
En la búsqueda de soluciones y/o estrategias para mitigar el impacto ambiental que en la actualidad se manifiesta de manera progresiva, se plantean diferentes alternativas entre las cuales se encuentran las biología que implican la utilización de especies terrestres, las acuáticas, las bacterias y microorganismos fotosintéticos como lo son las microalgas.

La alternativa con microorganismos fotosintéticos está generando un gran interés tanto nacional como internacionalmente, no solo por su capacidad de capturar y fijación de CO₂. Sino también por su utilidad debido a que la producción de biomasa se puede emplear como base de muchos productos industriales, por otra

parte encontramos su fácil adaptación al medio en donde se aplique, también de su capacidad de crecimiento en aguas de baja calidad (aguas residuales) o agua de mar, manteniendo su equilibrio de crecimiento y desarrollo. Este método tiene algunas desventajas que pueden perturbar el libre desarrollo del proyecto y retrasar los resultados, por ejemplo las dificultades en el control de las condiciones del cultivo, la minimización de la cantidad de luz al aumentar la profundidad, no contar con una buena fuente de suministro de CO₂.

Dicho esto, la mejor alternativa de realizar esta evaluación es utilizando el software estadística versión 7 el cual nos permite hacer una comparación de la cantidad necesaria de nutrientes que necesitan las microalgas para su triple rendimiento en captura, almacenamiento y producción de CO₂ sea el más apto para las condiciones y/o necesidades de la industria presente. En la figura 1 se muestra el diseño de una planta estructurada para este tipo de tecnología de captura¹.

Figura 1. Diseño de una planta con tecnología de captura en pre combustión



Fuente: Informe de captura y secuestro de CO₂

¹ MORALES, Hernán; TORRES, Cristian. Tecnologías de captura y secuestro de CO₂. PONTIFICIA Universidad Católica de Chile. Escuela de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Eléctrica. Mayo 2008.

Posterior a la disociación de los gases, los mecanismos de captura en pre combustión son:

- a. **Adsorción a cambio de presión:** En este proceso ocurre la selección para purificar el gas síntesis, utilizando hidrógeno de alta pureza; en su mayoría los adsorbentes que se usan son sólidos, por lo general Zeolitas cuya característica primordial es su capacidad de capturar CO₂ en superficie, el CO₂ se libera por cambios tanto en presión como en la temperatura²

- b. **Separación con membranas:** Esta tecnología tiene como mérito una mayor concentración de CO₂ en los gases y a su vez un bajo número de impurezas; es una alternativa de producción de hidrógeno sin embargo, solicita mayor desarrollo antes que las membranas tengan una utilidad a una escala considerable³.

- c. **Absorción Química:** En la absorción química son empleados compuestos químicos para eliminar el dióxido de carbono del gas de síntesis a presiones parciales menores a 1,5 MPa⁴, son compuestos usados también en post-combustión, como la metildietanolamina (MDEA) amina terciaria por sus ventajas en comparación a otros químicos. Esta tecnología es la que más se usa actualmente

1.1.2 Captura de CO₂ en oxi-combustión. Este procedimiento es ejecutado durante la combustión y posee un extenso tránsito como tecnología empleada; tiene como fundamento el oxígeno, ya que el aire es reemplazado por este gas

² CASTRO CASTAÑEDA, Luis Fernando. Inyección de CO₂ como método de recuperación mejorada. México: ciudad universitaria, 2013.

³ MORALES, Hernán; TORRES, Cristian. Tecnologías de captura y secuestro de CO₂. PONTIFICIA Universidad Católica de Chile. Escuela de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Eléctrica. Mayo 2008.

⁴ ASTARITA, Giovanni.; SAVAGE, David W., BISIO, Attilio. Gas Treating with Chemical Solvents, Chapter 9 Removal of Carbon Dioxide. *Wiley*, New York. 1983

para realizar el proceso de combustión. El oxígeno se inyecta en la cámara de combustión, junto con carbón pulverizado dando como resultado gas con gran concentración de CO_2 . Los gases de escape están compuestos principalmente por H_2O y CO_2 , disgregándose el dióxido de carbono, del vapor de agua mediante el mecanismo de condensación.

La característica principal de este sistema es el uso del oxígeno mencionado anteriormente, que se obtiene tras separarlo del aire, con presencia de una unidad de separación de aire; a su vez la separación del nitrógeno sucede por medio de técnicas criogénicas o con membranas. Con todo esto el oxígeno obtenido tendrá una pureza aproximada de 95 a 99%. Una desventaja de esta tecnología es que está en una etapa de prueba, estudio e investigación.

El oxígeno es una de las partes elementales en la captura por oxi-combustión, las cantidades muy altas requeridas en esta tecnología solo pueden ser producidas económicamente, por destilación criogénica⁵

Otra forma de conseguir oxígeno es por medio de membranas transportadoras de iones; en este caso membranas conductoras de oxígeno, fabricadas en forma de tubos lisos⁶

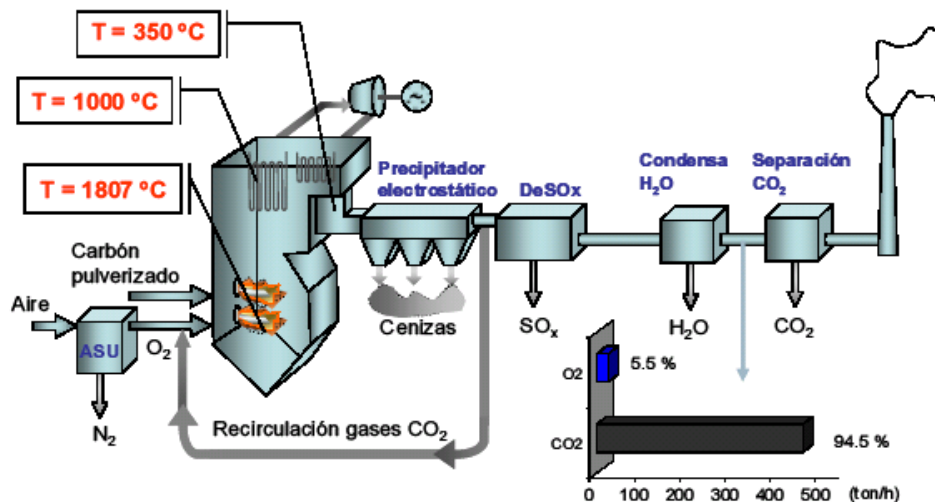
Existe una alternativa que consiste con recircular una fracción considerable de los gases de combustión, con el fin de prevenir temperaturas elevadas provocadas al quemar carbón con oxígeno solamente, y así evitar que se sobrepase la temperatura de equilibrio por encima de la cual el CO_2 se descompone en CO . Entonces en esta alternativa se recircula el CO_2 entre el 50 y el 60% hacia el

⁵ LATIMER, Robert. Distillation of air. *Chem Eng Progress*, 63(2), 35-59. 1967

⁶ ARMSTRONG, Philip A.; BENNETT, Douglas L.; FOSTER E.P. Ted, y STEIN VanEric E. Ceramic membrane development for oxygen supply to gasification applications. Proceedings of the Gasification Technologies Conference, San Francisco, CA, USA 2002.

compresor teniendo como propósito el control de la temperatura de combustión⁷. En la figura 1 se muestra un ejemplo de separación de CO₂ con recirculación de gases⁸

Figura 2. Esquema básico de una central de carbón con separación de CO₂ por oxi-combustión con recirculación de gases



Fuente: Buhre, B., Elliot, L y Wall, T. F, 2005

Este tipo de captura oxi-combustión debido a sus aun estudios y demostraciones es poco aplicada, mientras que la captura en post-combustión es muy aplicable por su economía en centrales eléctricas bajo condiciones específicas, mientras que para la fabricación de fertilizantes y producción de hidrógeno la mejor opción definitivamente es pre-combustión.

1.1.3 Captura de CO₂ en post-combustión. La captura de dióxido de carbono resultado de la combustión de combustibles fósiles en la atmósfera hace

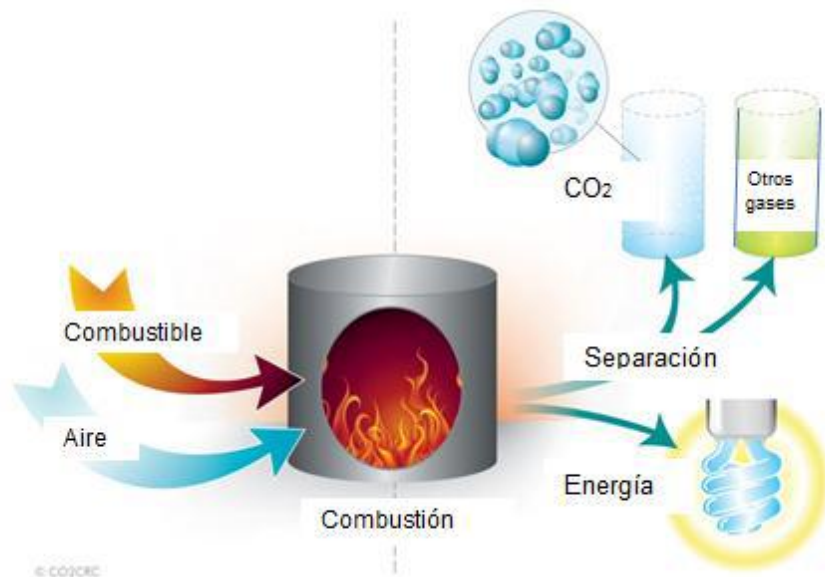
⁷ CASTRO CASTAÑEDA, Luis Fernando. Inyección de CO₂ como método de recuperación mejorada. México: ciudad universitaria, 2013.

⁸ WALL, Terry; BUHRE, B., ELLIOT, L. Oxy-fuel combustión technology for coal-fired power generation, Prog. Energy Comb. Sci. 2005

referencia al proceso de post-combustión (Ver figura 2), donde los gases no son descargados directamente a la atmósfera.

El objetivo primordial de esta tecnología es separar el CO_2 que se encuentra en los gases de salida al quemar junto con una corriente de aire un combustible fósil sin haber hecho un proceso antes de la combustión. Esta tecnología de separación es aplicada en procesos industriales tales como la obtención de amoníaco y en la industria del petróleo (proceso para purificar gas o petróleo). Comprende tres procesos que son: la adsorción, la absorción física o química y procesos de difusión a través de membranas.

Figura 3. Esquema de la captura en post-combustión



Fuente: CASTRO CASTAÑEDA, Luis Fernando. Inyección de CO_2 como método de recuperación mejorada. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Ingeniería. 2013, pág. 23

En un comienzo los procesos de captura post-combustión pueden ser aplicados a los gases producidos de la combustión de cualquier tipo de combustible, no obstante las impurezas en el combustible se deben tener en cuenta en el diseño y costo de la planta.

Se encuentran diferentes tecnologías disponibles para la captura de CO₂, pero según estudios comparativos se ha demostrado que la absorción realizada mediante solventes químicos es la alternativa más práctica para la captura en post-combustión⁹.

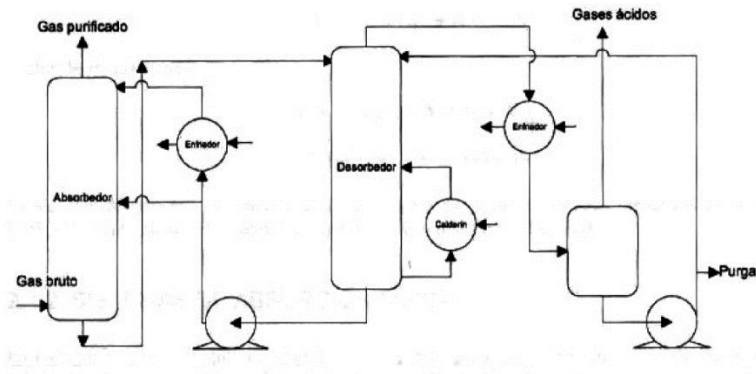
Dentro de los procesos aplicados a la captura están:

- Absorción química
- Adsorción física
- Separación con membranas

Absorción Química: El proceso de absorción química se fundamenta en el paso de los gases de escape a través de una columna de absorción en donde un disolvente reacciona con el dióxido de carbono permitiendo que se enlacen químicamente, debido a la afinidad de estos fluidos con compuestos ácidos como lo es el CO₂, posteriormente el disolvente se traslada para ser calentado y a su vez liberar el CO₂. Para realizar la absorción química se utilizan disoluciones acuosas de alcanolaminas, tales como monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) y trietanolamina (TEA) siendo el método más utilizado industrialmente para separar el CO₂ de un flujo de gases.

⁹ HENDRIKS, Chis., 1994: Carbon dioxide removal from coal-fired power plants, Dissertation, Utrecht University, Netherlands, 259 pp.

Figura 4. Proceso típico de absorción química de gases ácidos



Fuente: Meyers

El tipo y cantidad de químico a utilizar dependerá de la central en la cual se vaya a realizar el proceso, por ejemplo en las centrales eléctricas de carbón pulverizado (CP) o ciclo combinado de gas natural (CCGN), utilizarán la monoetilamina¹⁰

Un problema que se presenta con el uso de esta tecnología es que solicita gases de combustión casi libres de alguna impureza entre estas SO_x , NO_x , cenizas pues la presencia de ellos limita el funcionamiento del absorbente.

Esta técnica tiene dos periodos que son la absorción del dióxido de carbono y la regeneración del absorbente, ocurriendo una reacción química ácido-base entre una base que será la alcanolamina y un ácido que será el CO_2 formando una sal con capacidad de disolverse en agua.

Para obtener la desorción del CO_2 , el absorbente es bombeado a la parte superior del reactor, cuyo nombre se denomina regenerador, en donde la solución de MEA se regenera por medio del suministro de calor, liberando el CO_2 ; la regeneración

¹⁰ CASTRO CASTAÑEDA, Luis Fernando. Inyección de CO_2 como método de recuperación mejorada. México: ciudad universitaria, 2013.

del solvente se realiza a temperaturas altas aproximadamente 100-140°C y presiones no tan mayores a la atmosférica¹¹.

El gran reto con esta aplicación radica en una minimización del gasto de energía empleada al calentar el disolvente para que luego el dióxido de carbono sea separado, pues este proceso reduce significativamente la eficiencia de la planta eléctrica. Con esto se hace necesario el estudio y la investigación de nuevos disolventes teniendo como propósito un menor consumo de energía para la regeneración del disolvente¹²

Adsorción: La adsorción trata de la disociación y concentración de uno o más compuestos sobre una superficie. Es un proceso periódico en el cual se adsorbe CO₂ proveniente de una corriente de gas sobre la superficie de un sólido, en su mayor aplicación la Zeolita que realiza el papel de adsorbente. La corriente de gas acumulada (adsorbato), con la mayor parte del CO₂ eliminado, se emite a la atmósfera. Luego el sólido se purifica en etapas empleando las diferencias en la presión o temperatura para eliminar el CO₂ y comprimirlo para su almacenamiento.

Por lo general esta tecnología se encarga de usar materiales con capacidad de adsorber el CO₂ a temperaturas elevadas, con el propósito de recuperarlo por medio de cambios en la presión y la temperatura¹³

Entre los absorbentes más atractivos se encuentran los carbones activos por su versatilidad y costos bajos, se sigue investigando en el diseño de nuevos compuestos que permitan la exclusión efectiva de CO₂.

¹¹ PLAZA, M. PREVIDA, C. ARENILLAS, F. RUBIERA, J. PIS: CO₂ capture by adsorption with nitrogen enriched carbons, *Applied Thermal Engineering*, 2006

¹² CHAKMA, A. An Energy Efficient Mixed Solvent for the Separation of CO₂. *Energy Conversion and Management*, 36(6- 9), 427-430. 1995:

¹³ ISHIBASHI, M., K. OTAKE, S. KANAMORI, y A. YASUTAKE, Study on CO₂ Removal Technology from Flue Gas of Thermal Power Plant by Physical Adsorption Method, *Greenhouse Gas Control Technologies*. P. Riemer, B. Eliasson, and A. Wokaun (eds.), Elsevier Science, Ltd., United Kingdom, 95-100. 1999:

Para capturar grandes cantidades no es considerado el mejor ni adecuado método y por eso para la captura de CO₂ aún está en desarrollo por el gran volumen de gases a tratar y porque los adsorbentes deben presentar una estructura porosa.

Captura con Membranas: Se considera membrana a un agente que actúa como barrera semipermeable cuyo fundamento es la separación de dos fases fluidas impidiendo el contacto directo entre ellas. Las membranas intervienen como un filtro el cual permite el paso de algunos componentes de la mezcla. La rapidez de movimiento de un gas por la membrana es determinada dependiendo el tamaño de la molécula, la concentración de gas, también de la existencia de afinidad entre el gas y el material del cual esté hecha dicha membrana.

Una de las desventajas del uso de membranas en comparación con la absorción química es que presentan un mayor requerimiento de energía y el porcentaje de CO₂ removido es menor¹⁴. Es esto un indicativo que esta alternativa no está muy desarrollada además que no se han encontrado un tipo de membranas tan eficientes, debido a su baja capacidad de separación conllevando al requerimiento de varias etapas de recirculación de los gases, aumentando costos, consumo de energía y dificultad en el proceso.

1.2 ALMACENAMIENTO GEOLÓGICO

El almacenamiento geológico consiste en el atrapamiento del dióxido de carbono en una formación geológica adecuada. Luego a su captura el CO₂ debe ser transportado y almacenado; existen diferentes mecanismos o alternativas para el debido almacenamiento de este gas, en particular las formaciones geológicas sedimentarias recalando aquellas que ya han tenido presencia de fluidos hidrocarburos tales como petróleo, gas, agua salada y capas de carbón.

¹⁴ HERZOG, H., D. GOLOMB, S. ZEMBA, Feasibility, modeling and economics of sequestering power plant CO₂ emissions in the deep ocean, *Environmental Progress*, 10(1), 64-74. 1991:

El CO₂ es inyectado en los poros de la formación almacén que migrará a través de la roca, desplazando y sacando el fluido original presente en los mismos, esto se debe realizar con una presión que supere la presión de la formación. El suministro de CO₂ inyectado en formaciones geológicas se ha utilizado y aplicado en la industria petrolera, siendo una aplicación aceptada y demostrada por los proyectos en los que se ha realizado tales como EOR en el mar del norte y Weyburn en Canadá, con cantidad de inyección de 1Mt y 2Mt de dióxido de carbono respectivamente¹⁵.

Este almacenamiento se puede realizar tanto en el mar como en tierra, respetando los principios necesarios para la aplicación y el reglamento legal que cada país establezca en donde se vaya a implementar, a su vez teniendo en cuenta su respectivo estudio con detalle para poder seleccionar el sitio idóneo en donde se ejecutará, debido a que todas las cuencas sedimentarias no son aptas para esta aplicación, ya sea por sus características de capacidad de almacenamiento o la presencia de una roca sello que actué como zona de bloqueo al intento de escape del CO₂.

Se encuentran diferentes mecanismos de almacenamiento para retener el dióxido de carbono en el subsuelo con diferentes configuraciones, entre estos tenemos:

- **Atrapamiento Mineral:** Se trata del confinamiento del CO₂ por medio de una reacción química y creación de minerales en los espacios intergranulares vistos en la figura 5. El atrapamiento mineral ocurre por la precipitación de nuevos minerales carbonatados tras la reacción química del CO₂ inyectado, este atrapamiento es la forma más permanente de almacenamiento

¹⁵ CASTRO CASTAÑEDA, Luis Fernando. Inyección de CO₂ como método de recuperación mejorada. Trabajo de grado ingeniería de petróleo. México: ciudad universitaria, 2013.

geológico¹⁶, dependerá del tipo de mineral presente en la roca almacén, la presión, la temperatura y por supuesto la composición química del agua.

En la siguiente figura (5) se muestra la precipitación de minerales carbonatados en los bordes de los granos de la roca (color blanco) cuando el CO₂ denso migra hacia arriba (burbujas azul claro) disolviéndose y reaccionando con estos:

Figura 5. Migración de CO₂



Fuente: CASTRO CASTAÑEDA, Luis Fernando. Inyección de CO₂ como método de recuperación mejorada. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Ingeniería. 2013, pág. 60

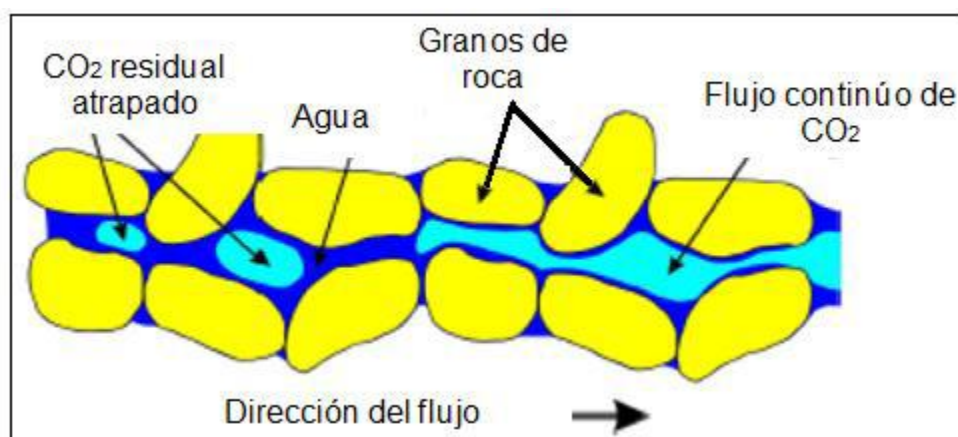
- Atrapamiento Hidrodinámico: Este tipo de atrapamiento puede ocurrir en formaciones salinas que carecen de una trampa cerrada en donde el dióxido de carbono es retenido por el flujo hidrogeológico natural en acuíferos salinos. Cuando el CO₂ es suministrado en la formación, es quien desplaza agua salina y posteriormente migra hacia arriba, por diferencia de densidades, este continua su paso como una fase sola hasta que se queda atrapado como la saturación de CO₂ o en alguna trampa residual o estratigráfica local dentro de

¹⁶ GUNTER, W.D., E.H. PERKINS AND T.J. MCCANN: Aquifer disposal of CO₂-rich gases: reaction design for added capacity. *Energy Conversion and Management*, 34, 941–948. 1993

la formación sello. En grandes ciclos, cantidades considerables de CO_2 se disuelven en el agua de formación y luego fluyen con el agua subterránea¹⁷

- Atrapamiento Residual: El atrapamiento residual (figura 6) ocurre cuando el CO_2 queda bloqueado en los poros de la roca por las fuerzas capilares, esto se produce al terminar la inyección del CO_2 , inmobilizando altas cantidades del mismo (20-25%).

Figura 6. Atrapamiento residual de CO_2



Fuente: (Kali y Poole, 2008).

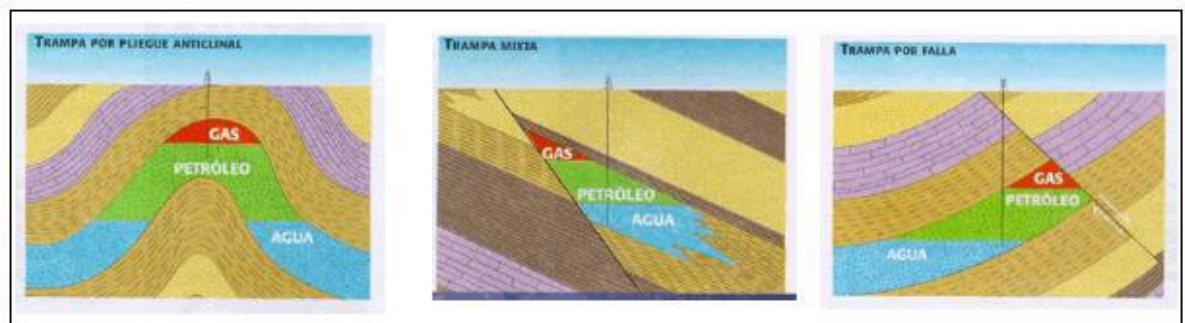
- Atrapamiento Estratigráfico/Estructural: El atrapamiento estructural aparece por diferencia de densidades entre el CO_2 y el agua ya que el gas es menos denso que el líquido, ascendiendo en primera instancia el dióxido de carbono, el movimiento es suspendido cuando el CO_2 localiza una capa de roca impermeable o roca sello; compuesta en su mayoría por arcilla o sal, la cual hace el papel de trampa (figura 7) impidiendo que el CO_2 ascienda más allá haciendo que éste se deposite por debajo de una trampa estructural o estratigráfica. Se encuentran varias configuraciones de trampas estratigráficas,

¹⁷ CASTRO CASTAÑEDA, Luis Fernando. Inyección de CO_2 como método de recuperación mejorada. Trabajo de grado ingeniería de petróleo. México: ciudad universitaria, 2013.

teniendo en cuenta también la combinación entre ellas (trampas mixtas), consideradas tales como trampas para almacenamiento estratigráfico.

Este tipo de trampas estratigráficas son provenientes de cambios pronunciados en las rocas causados por el súbito sedimentario aptas para el almacenamiento geológico de CO₂.

Figura 7. Ejemplo de trampas geológicas



Fuente: trampas geológicas google.com

- Atrapamiento por Solubilidad: El CO₂ al igual que otros fluidos se disuelve en otros ya sea en estado gaseoso o supercrítico. Este tipo de atrapamiento por solubilidad ocurre cuando el dióxido de carbono se disuelve en el agua de formación. La solubilidad del gas va aumentando a medida que aumenta la presión y disminuye al aumentar la temperatura y la salinidad del agua. El CO₂ tiene la capacidad de solubilizarse en el agua por los mecanismos de dispersión, difusión y convección; debido a esto el agua con el gas presente en forma de mezcla en ella tiende a ser más pesada y por lo tanto a moverse hacia abajo, al fondo de la roca almacén.

La cantidad de CO₂ que se puede disolver posee una limitación por una concentración máxima. La disolución del CO₂ en el agua dependerá principalmente del aumento de la superficie de contacto entre ambas. No obstante

debido al movimiento hacia arriba del CO₂ inyectado y hacia abajo del agua con CO₂ mezclado, ocurre una renovación continua del contacto salmuera y CO₂, incrementado así la cantidad que puede disolverse¹⁸

1.2.1 Opciones de almacenamiento geológico. El almacenamiento geológico puede ocurrir en diferentes ambientes geológicos, entre estos tenemos:

Yacimientos de hidrocarburos: De todos los aspirantes para el almacenamiento geológico de CO₂ es el más adecuado; hace referencia a yacimientos de hidrocarburos por dos motivos, el primero de ellos hace hincapié a que ya han sido probados con almacenamiento de aceite y han mostrado eficacia para el proceso, el segundo porque han tenido bastante investigación y análisis tanto en la roca, como en roca-fluido. El almacenamiento en yacimientos no tan profundos (profundidades inferiores a los 800 m) es técnica y económicamente viable.

Tienen una capacidad de almacenamiento más concisa que los demás, ya que el suministro de CO₂ se puede realizar tanto en yacimientos que ya no son estudiados o que están abandonados como en yacimientos que están en etapa de producción. Existen casos en donde apenas se están haciendo estudios en una etapa no tan tardía del yacimiento y la capacidad de almacenamiento se calcula por medio de datos de producción y reservas. La presencia de una fuente de agua proveniente de un acuífero, por ejemplo es considerado como un bloqueo a la capacidad de almacenamiento debido a que el espacio poroso es invadido por el espacio poroso.

Para estimar esta capacidad de almacenamiento en Canadá, se basaron en la suposición de que el volumen total de yacimientos es suplantado por CO₂, calculando la cantidad de hidrocarburo recuperable final para cada campo. A partir

¹⁸ CASTRO CASTAÑEDA, Luis Fernando. Inyección de CO₂ como método de recuperación mejorada. Trabajo de grado ingeniería de petróleo. México: ciudad universitaria, 2013.

de esto se calculó la cantidad de CO₂ que podría quedarse atrapado en el espacio poroso bajo condiciones de yacimiento.

Formaciones salinas profundas: Las formaciones salinas profundas están conformadas por rocas sedimentarias porosas y permeables con contenido de agua salada. En el espacio poroso, son muy extensas marcando así diferencia entre los demás.

Deben tener ciertas condiciones para ser usados como almacenes geológicos de CO₂ entre estas: tener una porosidad y permeabilidad apropiadas, existencia de una capa suprayacente, y estar localizadas en áreas geológicamente estables, tener un tamaño apropiado para almacenar la cantidad de CO₂, estar a una profundidad suficiente, normalmente por debajo de 800 m¹⁹

Una de las aplicaciones de este tipo de almacenamiento fue el proyecto Sleipner en el Mar del Norte. En él se realizó la separación del dióxido de carbono del gas natural producido para luego introducirlo a la formación Sleipner en forma de pozos inyectores. Su capacidad de almacenamiento es tortuosa por diferentes razones, entre ellas:

No hay un solo método que tenga una amplia disposición para calcular la capacidad de almacenamiento de CO₂, existen varios medios de almacenamiento, como la captura por debajo de la roca sello, disolución y mineralización.

Para comprender las dificultades en el momento de determinar la capacidad de almacenamiento es fundamental entender las interacciones de los diferentes mecanismos de almacenamiento durante el desplazamiento del CO₂, por ejemplo La capacidad de almacenamiento de Europa se ha estimado en $5.24 \times 10^{14} - 1.00$

¹⁹ CASTRO CASTAÑEDA, Luis Fernando. Inyección de CO₂ como método de recuperación mejorada. Trabajo de grado ingeniería de petróleo. México: ciudad universitaria, 2013.

$\times 10^{16}$ pies cúbicos de CO_2 ²⁰, la incertidumbre primordial se basa en la eficiencia del almacenamiento, y aún más si no se conoce la presencia de un acuífero.

- Capas de carbón: Las capas de carbón poseen fisuras (poros muy grandes) aportando cierta permeabilidad al sistema, el carbón sólido está compuesto por una considerable cantidad de poros. El dióxido de carbono que se inyecta por medio de pozos se moverá en sistema a través de los poros del carbón, difundiéndose en la matriz del carbón y adsorbiéndose en el área de los poros más pequeños (microporos) liberando gases de menor relación con el carbono, tal como el metano (CH_4); generando una ventaja económica al producir este metano adicional.

Las pautas de selección propuestas para almacenamiento de CO_2 en capas de carbón que producen metano incluyen: estructuras geológicas simples, yacimientos de carbón homogéneos lateralmente continuos, profundidades adecuadas no mayores a los 1500 m, pues más profundas no han sido estudiadas²¹.

Sin embargo se considera que para almacenamiento mediante capas de carbón se deben realizar más investigaciones para establecer de una manera más certera pautas de selección, y teniendo en cuenta a su vez que mayores profundidades aumentará la presión y la temperatura llegando a sus puntos críticos lo cual no es comprendido con eficiencia hoy en día. Una desventaja de este tipo de almacenamiento es a causa de la adsorción del CO_2 pues se produce una reducción de la capacidad de inyección en el carbón de hasta un 30%, con ello el hinchamiento de este, minimizando también su permeabilidad²².

²⁰ HOLLOWAY, S. (ED.), The underground disposal of carbon dioxide. Final report of Joule 2 Project No. CT92-0031. British Geological Survey, Keyworth, Nottingham, UK, 1996 355 pp.

²¹ CASTRO CASTAÑEDA, Luis Fernando. Inyección de CO_2 como método de recuperación mejorada. Trabajo de grado ingeniería de petróleo. México: ciudad universitaria, 2013.

²² Ibíd.

2. MARCO CONTEXTUAL CONCEPTOS BÁSICOS

Se deben tener en cuenta algunos conceptos básicos con el fin de contextualizar el desarrollo del proyecto

2.1 MICROALGAS

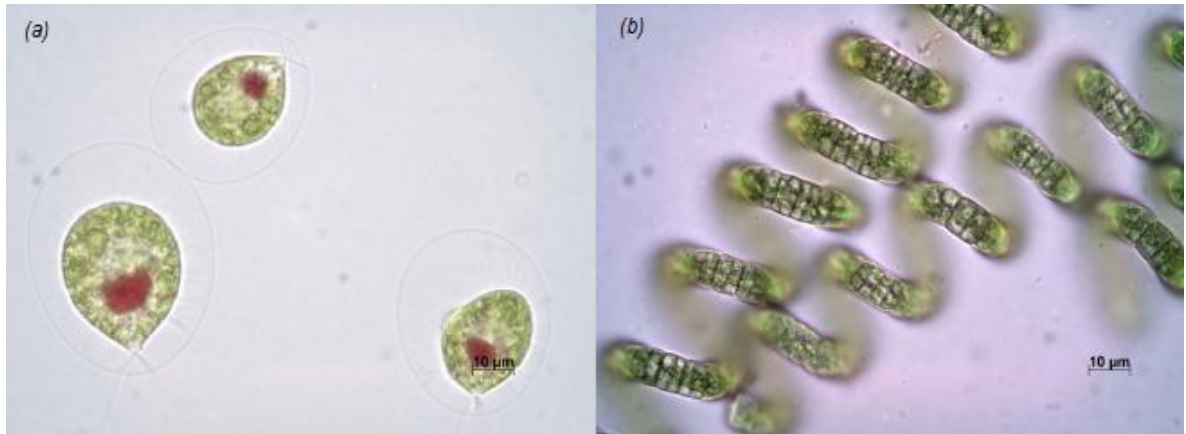
Las microalgas protagonizan a un grupo de microorganismos fotosintéticos, capaces de generar biomasa orgánica a partir de CO₂ y luz, representan alrededor de un 0,5% de la biomasa global, amigables con la disponibilidad de oxígeno del planeta, casi el 70%, caracterizadas principalmente por su alto crecimiento, siendo entre 10 y 50 veces más eficaces en fijación de CO₂ que las plantas terrestres. Se presentan con abundancia en ríos, océanos, lagos, formando en ocasiones matices de colores, y también el fitoplancton.

Su ciclo de vida es corto, su nutrición se basa en la absorción de forma iónica de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, fósforo, calcio, hierro, azufre, potasio, y magnesio.

En figura 8 encontramos la estructura celular de las microalgas siendo (a) Célula eucariota, 20131004-SP1-*Haematococcus pluvialis*. y (b) Célula procariota 20140219-SP1-*Spirulina máxima*.

2.1.1 Constitución: La variación del metabolismo, alto crecimiento, sus ventajas de capacidad de almacenamiento de CO₂, su aplicación en la industria como es el caso de lípidos, las hace sumamente atractivas en su estudio para muchas más aplicaciones, por ejemplo productos colorantes naturales, o como fuente de belleza presente en el mercado, además de su uso depurativo amigable con el medio ambiente, reduciendo así mismo la contaminación.

Figura 8. Estructura celular de las microalgas



Fuente: Captura de CO₂ con microalgas Proyecto SP1

2.1.2 Características Generales: La configuración esencial del sistema fotosintético de las microalgas son los cloroplastos, los cuales comprenden una sucesión de vesículas membranosas aplastadas llamadas tilacoides rodeados de una matriz llamada estroma, las tilacoides contienen la clorofila y es aquí donde se realizan las reacciones fotoquímicas, mientras que la fijación de CO₂ ocurre en el estroma; los tilacoides se ensamblan en grupos ya sea de tres, cinco o nueve (clorophyta). Los cloroplastos son apreciables y varían en su forma, ya sea de banda, estrella, red o copa. Por otro lado se encuentra el paranoide sienta este una región proteínica, que se encuentra dentro del cloroplasto y que tiene una mayor densidad que el estroma.

2.1.3 Utilidad de las microalgas: Las microalgas han comenzado a ser tema de investigación importante debido a sus numerosas utilidades como por ejemplo la biotecnología, la industria alimenticia, la industria química, la generación de biocombustibles por los lípidos presentes en ellas, también por su rápido crecimiento, y eficacia fotosintética²³

²³ CHISTI Y. Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances* 2007; 25: 294 – 306.

Las microalgas se visualizan como una opción viable para la reducción de los incidentes generados por el incremento de los niveles de dióxido de carbono, aportando positivamente al medio ambiente. El uso de estos microorganismos presenta algunas ventajas sobre otros métodos biológicos debido a su capacidad de fijación de CO₂ con una eficiencia de 10-50 veces mayor que las plantas terrestres, otra de sus ventajas es el aprovechamiento del CO₂ ya que este se convierte en energía química por la fotosíntesis, para sus posteriores usos.

2.2 SECUESTRO DE CO₂ MEDIANTE MICROALGAS

El secuestro biológico mediante microalgas ha llamado la atención durante los últimos años, pues poseen altas tasas de fijación de CO₂, y originan considerables cantidades de biomasa renovable para numerosas utilidades. Estos microorganismos pueden usar el 9 % de la energía solar para producir aproximadamente 280 toneladas de biomasa seca por hectárea por año, mientras que consume o absorbe alrededor de 513 toneladas de CO₂. No obstante el mérito de la mitigación de CO₂ prima en el hecho de que la biomasa generada durante el proceso de fijación de CO₂ puede ser transformada en biocombustibles para la producción de energía lo que haría viable su implementación²⁴, ya que de acuerdo con análisis químicos demuestra que la biomasa microalgal radica entre un 40 a un 50 % de carbón, esto indica que de 1,5 a 210 kg de CO₂ son necesarios para producir 1kg de biomasa²⁵

La fotosíntesis es un proceso por el cual el agua se descompone en oxígeno y un agente reductor necesario para la reducción de CO₂ a carbono orgánico. Sucede en dos fases, una de ellas comprende las reacciones de luz en donde ocurren las

²⁴ WANG B, LI Y, WU N, LAN CQ. CO₂ bio-mitigation using microalgae. *Appl Microbiol Biotechnol*. 2008; 79:707–718

²⁵ MAZZUCA SOBCZUK T, GARCIA CAMACHO F, CAMACHO RUBIO, ACIEN FERNANDEZ FG, MOLINA GRIMA E. Carbon dioxide uptake efficiency by outdoor microalgal cultures in tubular airlift photobioreactors. *Biotechnol Bioeng*. 2000; 67:465–475.

reacciones celulares, estas células convierten la energía lumínica en energía química que es aglomerada en compuestos bastante energéticos para luego ser utilizados en las reacciones de fijación de carbono²⁶, y la otra etapa hace referencia a las reacciones de fijación de carbono, las cuales se dan tanto en presencia como en ausencia de luz.

Las estructuras antenales en las microalgas son tan eficaces en el uso de la luz, tanto que pueden absorber todos los fotones que las golpean sin utilizarlos todos²⁷, alterando el contenido de pigmentos y a su vez la composición de la biomasa²⁸, entonces la tasa de crecimiento celular tendrá su límite máximo al aumentar la energía lumínica, restringiendo así la cantidad de energía a utilizar.

Para el caso particular de cultivos de microalgas, el CO₂ disuelto en el cultivo es disipado de forma continua por las células, una parte de este se escapa en forma de O₂ y la otra se transforma en biomasa; el oxígeno producido a través de la fotosíntesis es liberado inicialmente al cultivo para luego quedar atrapado en la atmosfera²⁹.

El dióxido de carbono además de ser una fuente de carbono, contribuye a la inspección del pH dentro del cultivo, de acuerdo con Mazzuca (2000) durante la inyección de CO₂ se pueden observar los siguientes fenómenos: uno de ellos es la inhibición al utilizar fracciones molares altas de CO₂, Estas concentraciones máximas (inhibidor) y mínimas (limitante) cambian de especie a especie, entonces la concentración de CO₂ no solo debe ser baja dependiendo del valor mínimo de

²⁶ IVERSON TM. Evolution and unique bioenergetic mechanisms in oxygenic photosynthesis, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2006; 10: 91–100.

²⁷ LEE CG. Calculation of Light Penetration Depth in Photobioreactors. *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 1999; 4, 78-81

²⁸ ERIKSEN NT, RIISGARD FK, GUNTHER WS, IVERSEN J. On-line estimation of O₂ production, CO₂ uptake, and growth kinetics of microalgal cultures in a gas-tight photobioreactor. *J Appl Phycol.* 2007; 19:161–174.

²⁹ CHENG L, ZHANG L, CHEN H, GAO C. Carbon dioxide removal from air by microalgae cultured in a membrane-photobioreactor. *Separ Purific Technol.* 2006; 50:324–9.

carbono que requiera el alga, sino que tampoco exceda un valor límite superior para así evitar una gran pérdida de CO₂, que no puede ser usado por el alga y liberado por el cultivo llevando esto a una polución innecesaria³⁰.

Algunos autores han examinado la fijación de CO₂ en la biomasa algal³¹ mientras otros han establecido tasas globales de secuestro de CO₂ por medio de balance de masa de los componentes de la fase líquida o gaseosa de dicho cultivo, estos autores no colocaron un valor fijo de CO₂ fue efectivamente fijado en la biomasa de la microalga³². Si cambia la composición de la biomasa producida, cambia la tasa particular de consumo de un sustrato y el producto obtenido, si son autótrofos el sustrato y producto aludirá a CO₂ y O₂; La relación entre la tasa de producción de O₂ y consumo de CO₂ (coeficiente fotosintético) depende de la composición de la biomasa producida y de los sustratos usados³³. Por otro lado si se presenta una reducción de nutrientes necesariamente no quiere decir que los microorganismos entren en un estado estacionario pero si modifica la composición de la biomasa³⁴, pues durante dicha reducción el almidón y otras formas de almacenamiento de energía pueden acumularse y dar como resultado la biomasa total producida³⁵. Haciendo particularidad en las emisiones de efecto invernadero generadas en refinería, compuestas principalmente de CO₂, CH₄, SO_x, Y NO_x de acuerdo con Szklo³⁶ entre el 7 y el 15 % de la entrada de crudo en estas refineries es usado en

³⁰ CHENG L, ZHANG L, CHEN H, GAO C. Carbon dioxide removal from air by microalgae cultured in a membrane-photobioreactor. *Separ Purific Technol.* 2006; 50:324–9.

³¹ KAJIWARA S, YAMADA H, NARUMASA O. Design of the bioreactor for carbon dioxide fixation by *Synechococcus* PCC7942. *Energy Convers Manage* 1997; 38:529–32.

³² JACOB-LOPES E, SCOPARO CH, FRANCO TT. Rates of CO₂ removal by *Aphanothece microscopica* Nägeli in tubular photobioreactors. *Chem Eng Process* 2008b; 47:1365–73.

³³ ERIKSEN NT, RIISGARD FK, GUNTHER WS, IVERSEN JLL. On-line estimation of O₂ production, CO₂ uptake, and growth kinetics of microalgal cultures in a gas-tight photobioreactor. *J Appl Phycol.* 2007; 19:161–174.

³⁴ *Ibíd.*

³⁵ RIGANO VDM, VONA V, CARGAGNA S, ESPOSITO S, CARILLO P, RIGANO C. Effects of sulfate-starvation and resupply on growth, NH₄ + uptake and starch metabolism in *Chlorella sorokiniana*. *Aust J Plant Physiol.* 2000; 27:335–342

³⁶ SZKLO A, SCHAEFFER R. Fuel specification, energy consumption and CO₂ emission in oil refineries. *Ener.* 2007; 32:1075–92.

procesos de refinación. Petrobras reporto para el 2004 por un total de 44,4 millones de toneladas de CO₂, 98,8% son emisiones de CO₂³⁷; Buena parte de estas emisiones pueden ser minimizadas mediante la implementación de tecnologías biológicas, como el uso de microalgas tolerantes a altas concentraciones de CO₂ y SO_x, debido a que a concentraciones en el aire de 50 ppm de SO_x estas tienden a inhibirse³⁸

El sistema preferido para la producción de organismos fotoautótrofos es denominado sistema abierto (open ponds) y los sistemas cerrados, entre estos los fotobiorreactores en sus dos configuraciones ya sea plana o tubular. Entre los parámetros importantes para la producción de microalgas la luz es uno de los factores más influyentes en cultivos en fotobiorreactores³⁹; Teniendo en cuenta a estos autores la luz es un elemento limitante en estos sistemas, los cuales están perjudicados por regiones luz-oscuridad sujetos a la configuración, agitación, y mezclado en el reactor. Anexando a su vez la concentración celular determinante en el traspaso de energía lumínica dentro del reactor, económicamente hablando una disminución en los costos hace alusión a minimizar la columna de agua a unos cuantos milímetros, beneficiando la frecuencia de los ciclos luz-oscuridad, sin embargo una desventaja de estas tecnologías es debida a la ausencia de luz durante un periodo de 24 horas⁴⁰, ya que a diferencia de los cultivos

³⁷ PETROBRAS. Management of atmospheric emissions. Technical Report. Rio de Janeiro; 2005. 35p.

³⁸ WATANABE, Y., OHMURA, N., SAIKI, H.. Isolation and determination of cultural characteristics of microalgae which Cuncions under CO₂ enriched atmosphere. Energy Conversion Management. 1992; 33 (5-S):545-52. 1992

³⁹ JANSSEN M, KUIJPERS TC, VELDHOEN B, TERNBACH MB, TRAMPER J, MUR LR, WIJFFELS RH. Specific growth rate of Chlamydomonas reinhardtii and Chlorella sorokiniana under medium duration light: dark cycles: 13–87s, J. Biotechnol. 1999; 70: 323–33.

⁴⁰ JACOB-LOPES E, SCOPARO CH, FERREIRA LM, TEIXEIRA TF. Effect of light cycles (night/day) on CO₂ fixation and biomass production by microalgae in photobioreactors. Chem Eng Process. 2009; 48:306–10

heterotróficos, los cultivos fotoautotróficos están limitados por el fotobiorreactor el cual debe de utilizar eficientemente la luz⁴¹.

La eficacia de la captura o fijación de CO₂ en cultivos cerrados depende de tres cosas: la especie de microalga, la concentración de CO₂, y del fotobiorreactor usado⁴². El tema primordial a considerar con el consumo del CO₂ es que por un lado el dióxido de carbono dentro del reactor no debe lograr concentraciones altas, que darían lugar a una inhibición, por otro lado, no debe caer mucho, o limitará el crecimiento⁴³. Estas concentraciones máximas y mínimas cambian de especie en especie, y todavía no se conocen adecuadamente⁴⁴. En un fotobiorreactor serial de 3 tubos, 27-38% y 7-13% de CO₂ fueron fijados respectivamente por *Spirulina* sp. y *Scenedesmus obliquus* en cultivos aireados con 6% de CO₂. En tratamientos aireados con 12% de CO₂, la eficiencia de fijación fue solo de 7-17% para *Spirulina* sp. y 4-9% para *S. obliquus*⁴⁵). La dependencia de las especies en la eficiencia en la captura o fijación de CO₂ puede deberse a condiciones fisiológicas de la microalga, como potenciales de crecimiento celular y la habilidad de metabolizar el CO₂⁴⁶.

⁴¹ HU Q, ZARMI B, RICHMOND A. A combined effects of light intensity, light-path and culture density on output rate of *Spirulina platensis* (Cyanobacteria). *Eur. J. Phycol.* 1998; 33: 165-171.

⁴² CHENG L, ZHANG L, CHEN H, GAO C. Carbon dioxide removal from air by microalgae cultured in a membrane-photobioreactor. *Separ Purific Technol.* 2006; 50:324–9.

⁴³ RADOS S, VACLAV B, FRANTISEK D. CO₂ balance in industrial cultivation of algae. *Arch Hydrobiol.* 1975; 46(suppl):297 –310

⁴⁴ LEE YK, HING HK. Supplying CO₂ to photosynthetic algal cultures by diffusion through gas-permeable membranes. *Appl Microbiol Biotechnol.* 1989; 31:298–31.

⁴⁵ DE-MORAIS MG, & COSTA JAV. Isolation and selection of microalgae from coal fired thermoelectric power plant for biofixation of carbon dioxide. *Energy Convers Manage.* 2007; 48: 2169-73

⁴⁶ CHIU SY., KAO CY, CHEN CH, KUAN TC, ONG SC, LIN, CS. Reduction of CO₂ by a high-density culture of *Chlorella* sp. in a semicontinuous photobioreactor. *Biores. Technol.* 2008 ; 99 : 3389–96.

2.3 CULTIVOS DE MICROALGAS

El cultivo de microalgas tiene mínimos requerimientos para su subsistencia tanto nutricionales como físicos. En los primeros se encuentra la composición del cultivo, y de él depende la producción de biomasa y de metabolitos, mientras que del físico se tienen parámetros como intensidad de la luz, la temperatura, el pH, el fotoperiodo que pueden perjudicar el estado y comportamiento de la microalga⁴⁷.

La presencia de nutrientes en el medio al igual que la fuente de energía son puntos importantes a tener en cuenta para la reproducción, el mantenimiento celular, y la biosíntesis de compuestos necesarios para el crecimiento, dichas necesidades están familiarizadas con la disponibilidad de macronutrientes como: fósforo, nitrógeno, magnesio, azufre, calcio, y micronutrientes como: cobre, hierro, sodio, cobalto, vanadio, y en otros casos parámetros de crecimiento como vitaminas de complejo B⁴⁸.

2.3.1 Macronutrientes: Los macronutrientes son fundamentales para las microalgas, medidos en gramos por litro (g/l). Tienen como propósito la síntesis de compuestos celulares que hacen parte de la configuración algal. Para el cálculo de los requerimientos mínimos de estos nutrientes se puede realizar por medio de la fórmula aproximada de la biomasa $CH_{1,83}O_{0,48}N_{0,11}P_{0,01}$ ⁴⁹.

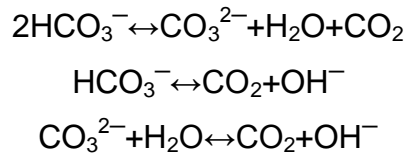
Fuente de carbono: Este es el macronutriente más importante, se aporta al cultivo de forma inorgánica u orgánica, el contenido de este carbono se encuentra en el dióxido de carbono usado para el crecimiento celular; el CO₂ es aplicado al medio junto con aire, este tiene funciones tales como nutrición microalgal, y controlar y mantener los niveles de pH.

⁴⁷ QIN J. BIO - Hidrocarbons from microalgae Impacts of temperature, light and salinity on the algae growth. A report for the rural industries research and development corporation 2005; Australian Government.

⁴⁸ ZABORSKY RO, MITSUI A, CLANTON C, BLACK Jr Handbook of biosolar resources. CRC Press, Inc, Florida, USA. 1983 p. 657.

⁴⁹ CHISTI Y. Biodiesel from microalgae. Biotechnology Advances 2007; 25: 294 – 306.

Las reacciones que a continuación se escriben dan acceso a que durante la fijación fotosintética de CO_2 se acumule OH^- dando lugar así a un incremento del pH.



Fuente de nitrógeno: Luego del carbono el nitrógeno es el macronutriente en orden de importancia cooperando con la formación de biomasa. La respuesta más común a la limitación de este nutriente es la decoloración celular y la acumulación de compuestos orgánicos como polisacáridos y ciertos aceites⁵⁰.

La entrega de este macronutriente puede ser en forma de nitrato, amoníaco o úrea, también el nitrito pero con este se debe tener un cuidado especial pues en altas concentraciones puede generar toxicidad en los microorganismos⁵¹. *Chlorella* sp. Tiene la capacidad de crecer bajo cualquier fuente de nitrógeno.

El nitrógeno tiene mucho que ver con la formación de ácidos nucleicos y proteínas, el asimilar nitrógeno inorgánico lo realizan los microorganismos y las plantas superiores, siendo esto aspecto fundamental en el ciclo de nitrógeno en la biosfera.

El nitrógeno y su respectiva aceptación en los microorganismos posee tres procesos esenciales:

⁵⁰ CONVERTI A, LODI A, DEL BORGHI A, SOLISIO C. Cultivation of *Spirulina platensis* in a combined airlift-tubular reactor system. *Biochemical Engineering Journal* 2006;32(1):13–8

⁵¹ KAPLAN, D., RICHMOND, A. DUBISKY, Z. Y ARONSON, J. Algal nutrition. En: *Handbook of Microalgal Mass Culture*. A.E. Richmond (Ed.). CRC Press, Boca Raton, Florida. 1986 147-198 p.

1. Transporte de nitrógeno al interior de la célula, que es dependiente de la energía metabólica⁵².
2. Reducción de nitrato hasta amonio, que se consigue por la acción consecutiva de la nitrato reductasa (NiR), es independiente de ATP y requiere ocho electrones⁵³.

Incorporación de amonio a esqueletos carbonados, como grupo α -amino del glutamato, es un proceso catalizado por el ciclo glutamina sintetasa (GS)- glutamato sintasa (GOGAT), el cual sintetiza una molécula neta de glutamato con el concurso de 1 ATP y 2 electrones.

Fuente de fósforo: El fósforo es necesario para el crecimiento microalgal y la formación de ADN y el ARN, el fósforo es distribuido en exceso en forma de fosfatos, pues estos forman complejos con los iones metálicos, generando que **no todo el fósforo** esté en disposición para la producción de biomasa⁵⁴.

Es el nutriente fundamental para los procesos celulares donde se metabolizan los carbohidratos y ocurre la transformación y transferencia de energía⁵⁵.

2.3.2 Micronutrientes: Los micronutrientes son requeridos por las microalgas en cantidades de miligramos por litro (mg/L). su principal función es el debido funcionamiento de las células

También hacen parte de enzimas necesarias para el transporte de electrones, la fijación y transporte de nitrógeno, CO₂, entre otras⁵⁶

⁵² FLORENCIO FJ, VEGA JM Utilization of nitrate, nitrite and ammonium by *Chlamydomonas reinhardtii*. Photoproduction of ammonium. *Planta* 158, 288-293 1983

⁵³ GUERRERO MG, VEGA JM, LOSADA M () The assimilatory nitrate-reducing system and its regulation. *Annu Rev Plant Physiol* 32, 169-204 1981

⁵⁴ CHISTI Y. Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances* 2007; 25: 294 – 306.

⁵⁵ WAITES MJ, MORGAN NL, ROCKEY JS, HIGTON G *Industrial Microbiology: An introduction*. Blackwell Science Ltd., 2001 p. 288.

3. METODOLOGÍA

Para llevar a cabo este proceso de medición se utilizó *Chlorella vulgaris* UTEX 1803 la cual fue aplicada a nueve experimentos (simulación de fotobiorreactores) bajo diferentes concentraciones de las fuentes de fósforo, potasio y nitrógeno, para con ello evaluar el comportamiento de esta especie, su crecimiento y producción de biomasa de la misma.

3.1 DISEÑO EXPERIMENTAL

Para determinar el efecto que posee la concentración de las fuentes de Nitrógeno (KNO_3), fósforo y potasio (K_2HPO_4 , KH_2PO_4) sobre la producción de biomasa y subsecuente captura de carbono se empleó un diseño de experimentos central no factorial 2^3 (2 factores y 3 niveles) empleando el software STATISTICA 7.0⁵⁷ (Tabla 2 y 3). Para cada una de los experimentos se emplearon reactores de vidrio de 1L con 0,5L de medio de cultivo con las respectivas modificaciones en las concentraciones de nitrógeno, fósforo y potasio; cada uno de los reactores se acopló a un sistema de agitación mediante la adición de aire por burbujeo a $0,6\text{L}_{\text{aire}}/\text{L}_{\text{medio}}$.

3.2 MICROORGANISMO

Chlorella vulgaris UTEX 1803 fue adquirida de la colección de cepas proveniente de la Universidad de Texas (Austin, Texas, USA). El alga se mantuvo en el medio de cultivo Bold Basal modificado⁵⁸, donde cada litro de medio de cultivo está compuesto por:

⁵⁶ WATANABE, Y.; OHMURA, N., Saiki, H. Isolation and determination of cultural characteristics of microalgae which functions under CO_2 enriched atmosphere. Energy Conversion Management. 1992; 33 (5-S):545-52.

⁵⁷ STATSOFT, INC. (2004). STATISTICA (data analysis software system), version 7.

⁵⁸ ANDERSEN, R.A; BERGES, J.A; HARRISON, P.J. Y WATANABE, M.M. (2005). Appendix A—

Tabla 1. Concentraciones de Macro y Micronutrientes

| COMPUESTO | CONCENTRACIÓN FINAL EN EL MEDIO (Moles) |
|--|---|
| <i>Macronutrientes</i> | |
| KNO ₃ | 2,94 X 10 ⁻³ |
| MgSO ₄ .7H ₂ O | 3,04 X 10 ⁻⁴ |
| NaCl | 4,28 X 10 ⁻⁴ |
| K ₂ HPO ₄ | 4,31 X 10 ⁻⁴ |
| KH ₂ PO ₄ | 1,29 X 10 ⁻³ |
| CaCl ₂ .2H ₂ O | 1,70 X 10 ⁻⁴ |
| <i>Micronutrientes</i> | |
| ZnSO ₄ .7H ₂ O | 3,07 X 10 ⁻⁵ |
| MnCl ₂ .4H ₂ O | 7,28 X 10 ⁻⁶ |
| MoO ₃ | 4,93 X 10 ⁻⁶ |
| CuSO ₄ .5H ₂ O | 6,29 X 10 ⁻⁶ |
| Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O | 1,68 X 10 ⁻⁶ |
| H ₃ BO ₃ | 1,85 X 10 ⁻⁴ |
| EDTA | 1,71 X 10 ⁻⁴ |
| KOH | 5,53 X 10 ⁻⁴ |
| FeSO ₄ .7H ₂ O | 1,79 X 10 ⁻⁵ |

Los cultivos se llevaron a cabo en reactores rectangulares de 30 cm de altura y 10 cm ancho con un volumen del cultivo de 0,35 L. Los reactores se acoplaron a un sistema de aireación por burbujeo para la inyección de aire con un flujo de 0,6 L/min, como se muestra en la figura 9.

Figura 9. Reactores con mezcla entre microorganismos, agua destilada, corriente de aire.



Tabla 2. Variables para el diseño de experimentos

| KNO₃ (mL stock/L Medio de cultivo) | K₂HPO₄/ KH₂PO₄ (mL stock/L Medio de cultivo) |
|--|---|
| 10 | 10 |
| 20 | 20 |
| 30 | 30 |

Tabla 3. Diseño de experimentos para el cultivo de *C. vulgaris* UTEX 1803.

| Reactor | KNO₃ (mL stock/L Medio de cultivo) | K₂HPO₄ (mL stock/L Medio de cultivo) | KH₂PO₄ (mL stock/L Medio de cultivo) |
|----------------|--|---|---|
| 1 | 10 | 10 | 10 |
| 2 | 10 | 30 | 30 |
| 3 | 30 | 10 | 10 |
| 4 | 30 | 30 | 30 |
| 5 (c) | 20 | 20 | 20 |
| 6 | 5,8 | 20 | 20 |
| 7 | 34 | 20 | 20 |
| 8 | 20 | 5,8 | 5,8 |
| 9 | 20 | 34 | 34 |

3.3 DENSIDAD ÓPTICA

Para las mediciones de concentración de biomasa se tomó una muestra de 1 mL de cultivo cada tres días. Posteriormente se diluyó a una relación muestra/agua destilada de 1:9. Luego se midió la densidad óptica de cada muestra a 550 nm (los valores típicos de medición están entre (0,1 - 0,9) usando un espectrofotómetro (DR 1900, HACH), Figura 10.

Figura 10. Espectrofotómetro (DR 1900, HACH) y espectrofotómetro listo para tomar datos de densidad óptica.



La densidad óptica (DO) se relacionó con la cantidad de biomasa (g/L) de acuerdo con la ecuación 1:

$$CB = (DO_{550} - 0,1734)/1,3161 \quad (1)$$

3.4 PESO SECO

El peso seco es la variable de cuantificación de biomasa producida en el sistema, la cual es necesaria para realizar el cálculo de cenizas y concentración de carbono capturado, y fue determinado de la siguiente manera:

Después de 15 días se tomaron 20mL de medio de cultivo los cuales se filtraron utilizando filtros Whatman GF/C pre-combustionados durante 1 hora a 100°C. Una vez terminado el proceso los filtros fueron llevados a horno durante 1 hora a 100°C seguido por 12 horas en desecador hasta alcanzar peso constante.

Después de 15 días se tomaron 20mL de medio de cultivo los cuales se filtraron utilizando filtros Whatman GF/C pre-combustionados durante 1 hora a 100°C. Una vez terminado el proceso los filtros fueron llevados a horno durante 1 hora a 100°C seguido por 12 horas en desecador hasta alcanzar peso constante.

3.5 DETERMINACIÓN DE CENIZAS

En las figuras 11 y 12, se observa la manera como se inician las pruebas de vacío, como primer procedimiento para su posterior determinación de cenizas.

Figura 11. Procedimiento de pruebas de vacío, para su posterior cálculo de peso seco.



Figura 12. Fibras de vidrio con su respectivo filtro, silicagel y muestra.



Una vez pesados los filtros con biomasa (figura 13) se llevaron a la mufla durante 5 horas a 450°C. Una vez terminado el proceso los filtros fueron dejados en cámara desecadora durante 8 horas hasta alcanzar peso constante, el cálculo de biomasa libre de cenizas se realizó empleando la ecuación 2:

Peso seco libre de cenizas (AFDW) = Peso seco - Peso seco después de mufla
(2)

Figura 13. Filtros con muestra antes de ser introducidos en la mufla.

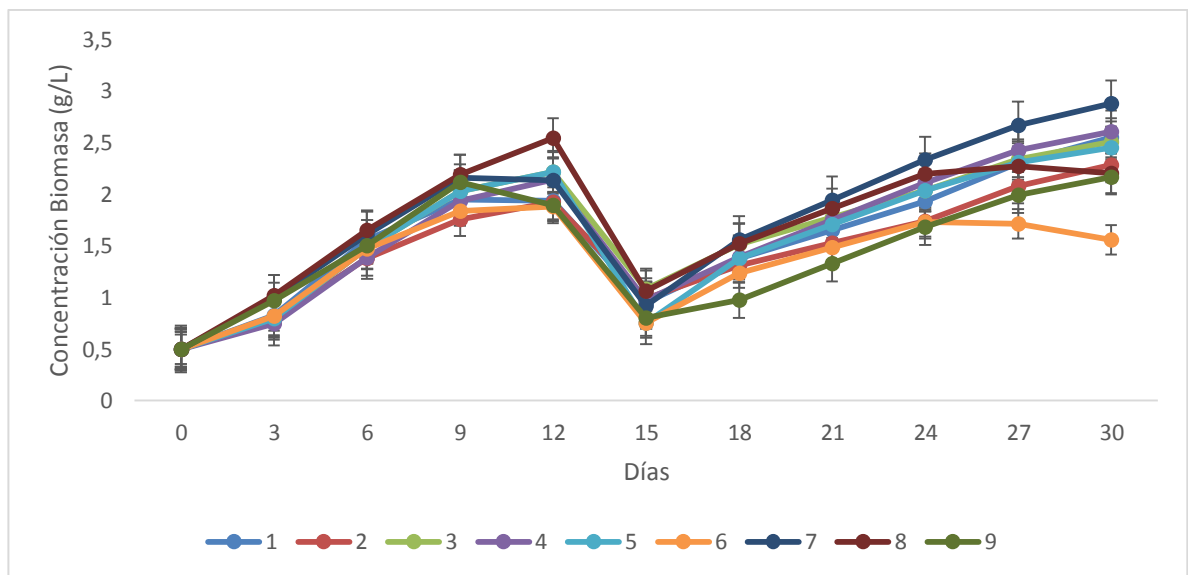


4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 PRODUCCIÓN DE BIOMASA

En la figura 14 en donde cada color representa los reactores con su respectiva muestra de microorganismos (figura 9), se presentan los datos de concentración de biomasa durante los dos ciclos de cultivo donde se puede observar que para el primer ciclo el experimento N°2 es quien presenta mayor producción de biomasa, teniendo un valor de 2,54g/L. Para el segundo ciclo se realizó el mismo procedimiento y se observó que quien tuvo una mayor producción significativa de biomasa fue el experimento N°7, estos resultados dependen principalmente de como el microorganismo para cada experimento asimile las fuentes de nitrógeno, potasio y fósforo suministrados.

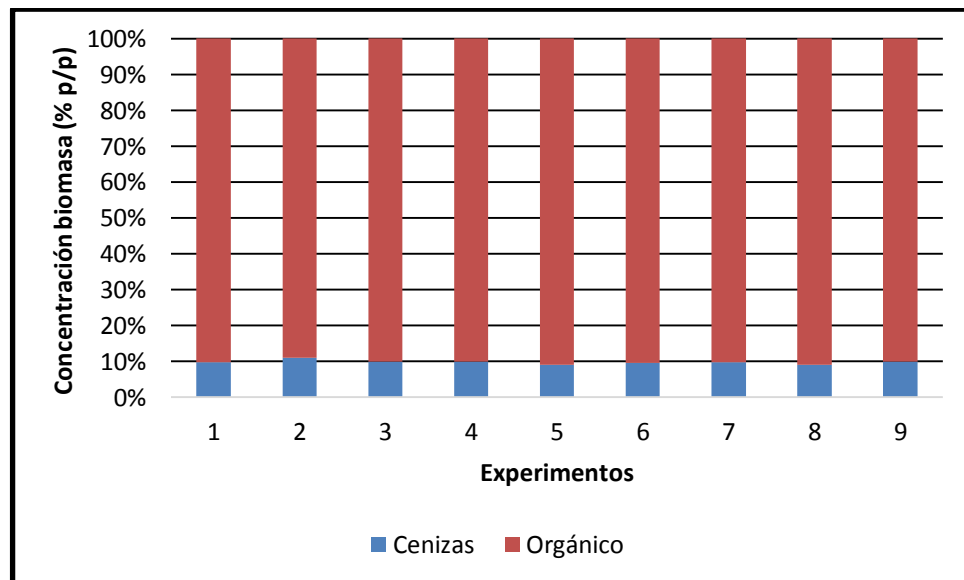
Figura 14. Producción de biomasa *C. vulgaris* vs tiempo, bajo diferentes concentraciones de micro y macronutrientes.



4.2 CAPACIDAD DE CAPTURA DE CO₂

De acuerdo con los resultados, el experimento con mayor producción de biomasa después de 30 días fue el experimento 7 con 3,58 g/L, por otra parte la Figura 15 muestra que cerca del 10% de la biomasa está compuesta por cenizas, mientras que el 90% de esta es materia orgánica. Este resultado del 10% es obtenido de la diferencia de los filtros antes y después de haber sido introducidos en la mufla y dividido entre la cantidad de muestra proporcionada en el filtro (3mL) al momento de realizar la prueba de vacío, a estos valores se les realiza un promedio para finalmente dividirlo entre el último dato de biomasa obtenido.

Figura 15. Resultados de Cenizas.



Diferentes estudios han encontrado que la biomasa está compuesta en cerca de un 50% (p/p) por carbono, quitando las cenizas se obtiene el carbono total para este caso 1,61 g (tabla 4); sin embargo es necesario considerar con este carbono final se calcula una cantidad de CO₂ representado el 100% que es 5,98 g, no obstante este CO₂ no es el real inyectado ya que el proceso de fijación por medio

de la fotosíntesis no es 100% eficiente debido a barreras fisiológicas de las células y fisicoquímicas del medio (con valores cercanos al 70% de eficiencia). Con el dato anterior es posible determinar que la cantidad de CO₂ que se inyectó al medio para producir 3.59 g/L fueron 8.54 g, con una tasa de fijación de 0.2 gCO₂/L*d⁻¹, por lo cual para capturar 1 ton/día de carbono se requieren 5000 m³ de medio de cultivo

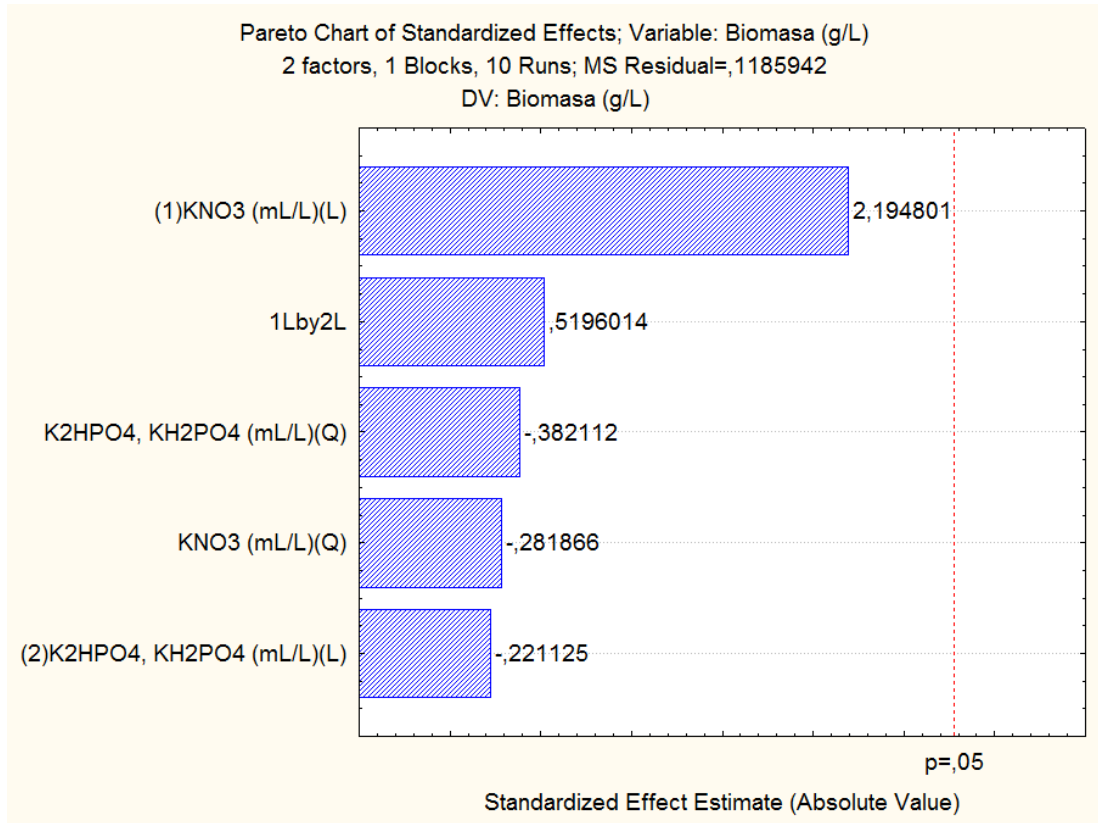
Tabla 4. Cantidad de CO₂ secuestrado

| Componente | Valor |
|---|--------------|
| Biomasa obtenida (g/L) | 3,59 |
| Cantidad carbono en Biomasa (g/L) | 1,61 |
| CO ₂ Inyectado | 8,54 |
| CO ₂ Fijado | 5,98 |
| Tasa de fijación (gCO ₂ /L*d ⁻¹) | 0,20 |

4.3 DATOS ESTADÍSTICOS

4.3.1 Pareto de la producción de biomasa: El diagrama Pareto (Figura16) muestra que los valores de K₂PO₄, KH₂PO₄ que se tomaron, no fueron significativos en la producción de biomasa, mientras que el valor para la concentración de KNO₃ es más cercano para obtener una mayor producción de biomasa final, estos resultados se pueden deber a que los valores empleados son suficientes para producir una cantidad significativa de biomasa, por lo tanto si se desea obtener una mayor cantidad de biomasa en el cultivo, es necesario suministrar concentraciones mayores de KNO₃, de igual manera, se puede observar la poca incidencia que tiene la presencia de fósforo para la producción de biomasa, mostrando entonces la tolerancia del microorganismo a la composición regularmente pequeña de K₂PO₄, y KH₂PO₄.

Figura 16. Diagrama de Pareto estandarizado para la producción de biomasa



4.3.2 Producción de biomasa: La relación de producción de biomasa con respecto a las presencias de Nitrógeno y fósforo en el cultivo están representadas en las figuras 19 y 20, el color vino tinto describe que con 35 ml de KNO_3/L (de medio de cultivo) y 20 ml de K_2HPO_4 , y KH_2PO_4 (color amarillo) respectivamente, si es posible obtener la mayor cantidad de biomasa, es decir para lograr una alta producción de biomasa es recomendable aumentar la cantidad de la fuente de nitrógeno.

Figura 17. Resultados de la producción de biomasa, con relación a las concentraciones de KNO_3 , K_2PO_4 , KH_2PO_4 .

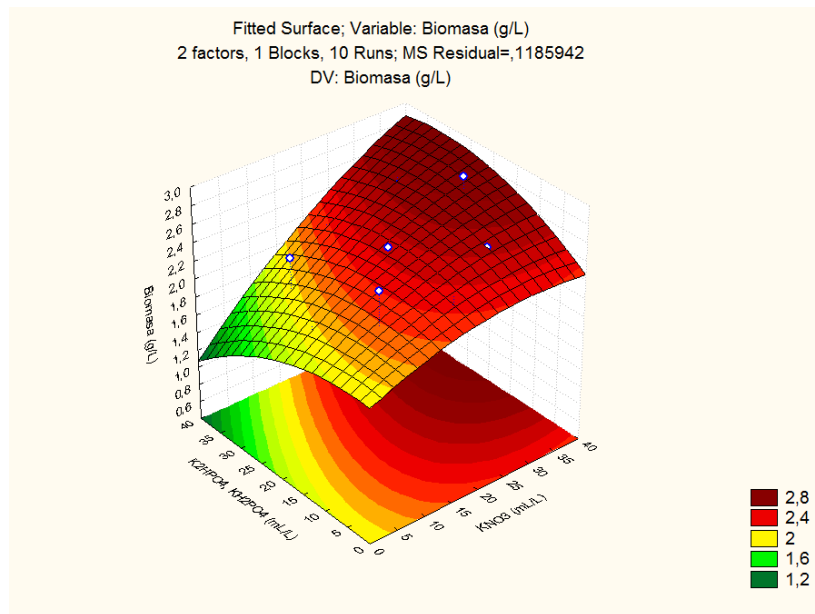
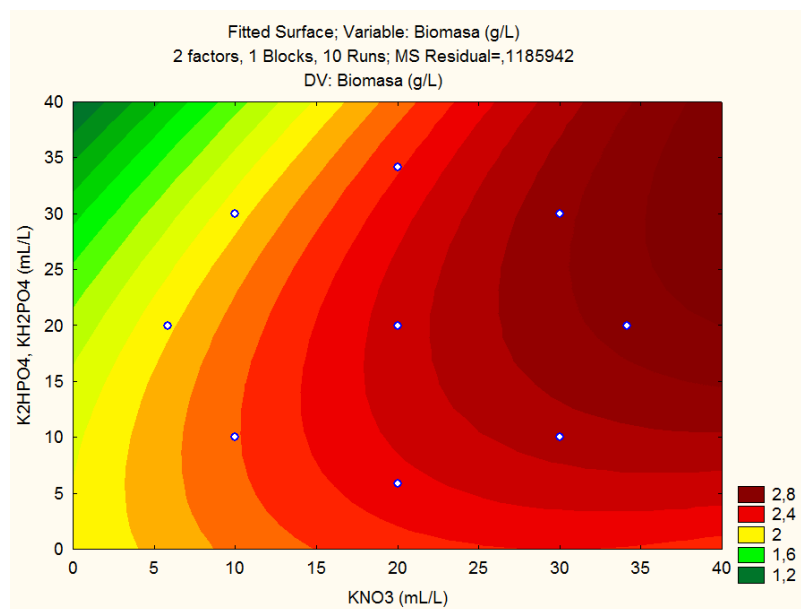


Figura 18. Resultados de la producción de biomasa, con relación a las concentraciones de KNO_3 , K_2HPO_4 , KH_2PO_4 .



4.4 ESTIMACIÓN PRELIMINAR DE LA CAPTACIÓN DE CO₂, BAJO CONDICIONES REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA

Basados en los diferentes resultados obtenidos en este estudio se evaluará la producción de *C. vulgaris* implementando la calculadora EnAlgae Open Pond. Para desarrollar esta aproximación académica se tendrán en cuenta variables climáticas de Barrancabermeja al igual que los valores promedio de irradiación solar anual, evaporación anual, temperatura promedio anual (mínimos y máximos), presencia de fuentes hídricas (natural y aguas residuales), tierra, fertilizantes, energía (Kwh) y producción (en peso seco).

Haciendo un aproximado de precio de venta de biomasa de 4 €/Kg el precio de esta sería de 4'088.739 para un cultivo de 5000 m³ de acuerdo con la información en la tabla 5, la tasa de retorno para este sistema está en 1,5 años

Tabla 5. Variables open pond

| Retorno | Cantidad | Precio de venta | Retorno total |
|-----------------------|----------------------|-------------------|--------------------------|
| Biomasa de alga | 1022185 kg ds | 4 €/kg | € 4.088.739 |
| Costos variables | Cantida d | Precio por Unidad | Costos variables totales |
| Uso del agua | 41618 m ³ | 0,000478 €/m3 | € 20 |
| Electricidad | 1537968 kWh | 0,032 €/kWh | € 492,150 |
| CO ₂ | 2023926 kg | 0 €/kg | € 0 |
| Recuperacion de calor | 259 kWh | 0 €/kWh | € 0 |
| Labor LQ | 10809 hr | 11,53 €/hr | € 124.627 |
| Labor HQ | 490 hr | 25,57 €/hr | € 12.522 |
| Digerido | 0 m3 | -20 €/m3 | € 0 |
| Fertilizante (N) | 90848 kg N | 1,08 kg N | € 98.116 |
| Fertilizante (P) | 2888 kg P | 2,22 kg P | € 6.425 |
| Aguas residuales | 35825 m3 | 0,1 €/m3 | € 3.583 |
| Total | | | € 737,443 |

Figura 19. Costo de producción total y venta de biomasa.

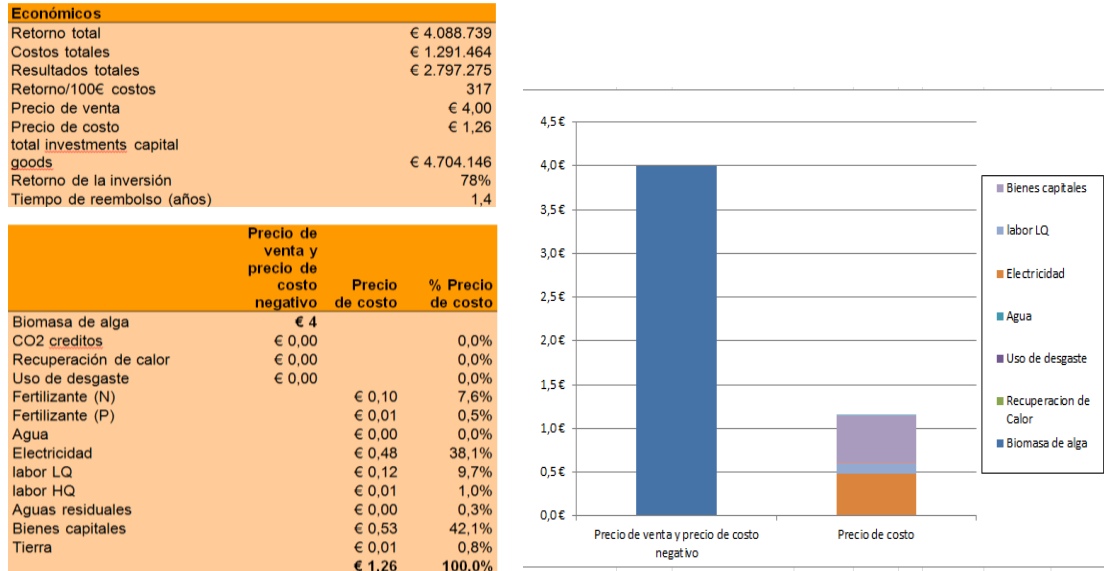
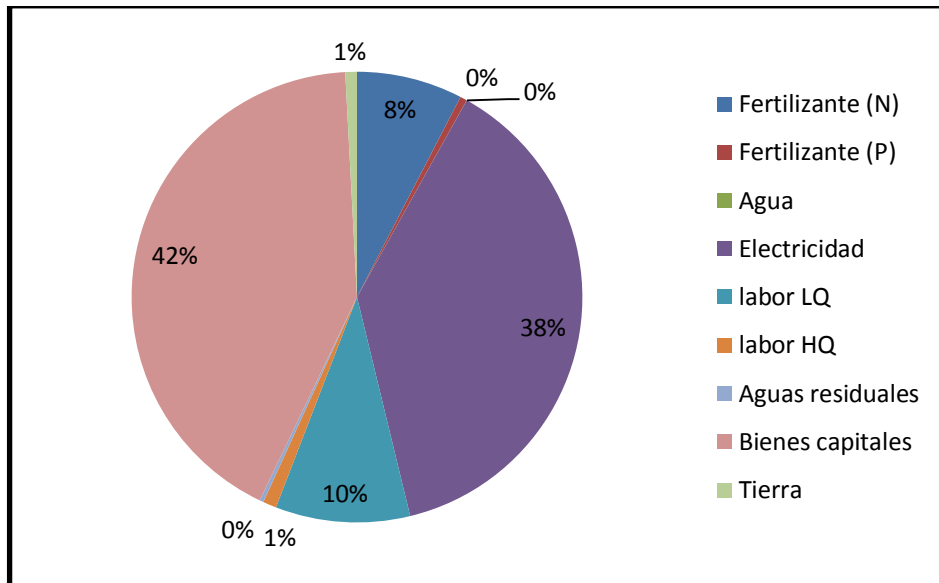


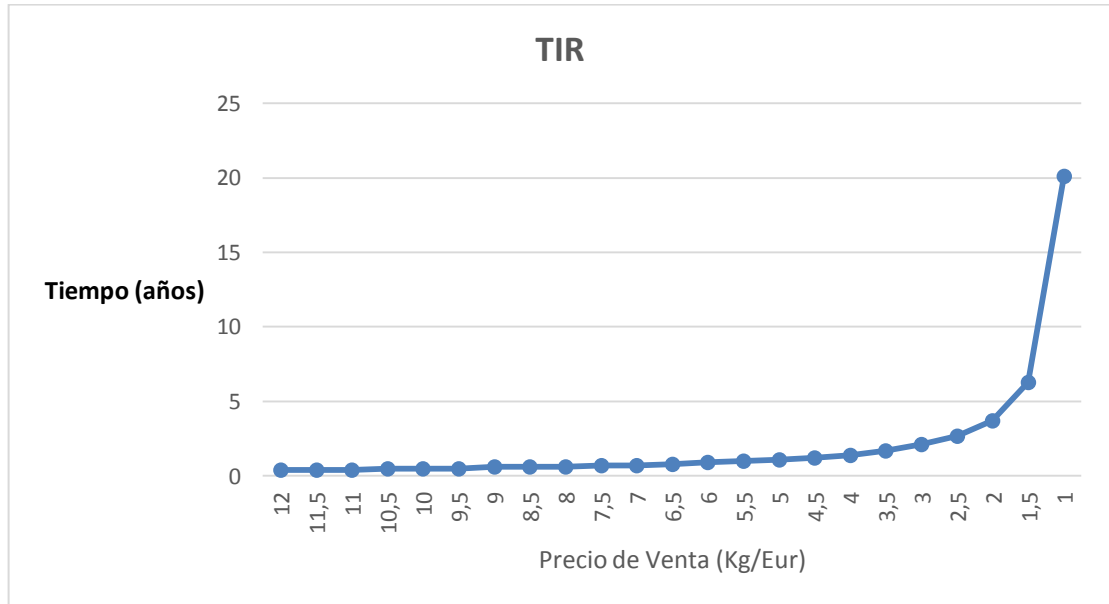
Figura 20. Porcentaje de valor de cada uno de los elementos en la producción



Como se puede observar en la gráfica 20 el mayor costo para la producción de biomasa es el uso de todos los equipos con una participación del 42%, mientras que la electricidad y el agua observamos que su participación es del 38% y 1%

respectivamente; este bajo costo se debe a que el agua en refinería es captado y su costo parte de unos permisos especiales que se dan al uso de este recurso.

Figura 21. Efecto de la producción (kg/Eur) sobre el tiempo.



Una característica o ventaja que tiene esta calculadora es la facilidad que presenta el poder modificar ciertas variables y así conocer o identificar cuál de estas representan una mayor importancia para el uso en la producción de biomasa con el precio de venta (Figura 21) como se puede observar entre menor sea el precio de venta de la biomasa mayor será su tiempo de retorno para recuperar su inversión inicial y empezar a notar ganancias; si se vende la biomasa a un precio de de **3 Eur/Kg** el TIR será de 2,1 años pero si solo lo duplicamos a **6 Eur/Kg** el tiempo se reduce a 0,9 años; por lo tanto después de un precio mayor o igual de **11 Eur/kg** el TIR se mantendrá constante en **0,4 años ó 4,8 meses**.

Los datos presentados anteriormente permiten dilucidar que esta alternativa de captura y reciclaje de carbono presenta una viabilidad interesante, ya que durante los últimos años la producción de biomasa de microalgas como una fuente

alternativa de productos de valor agregado se ha posicionado en diferentes mercados mundiales, por otra parte si se acoplara este proceso y se usaran aguas residuales de la refinería sería posible obtener un doble beneficio para la empresa (reducción en las emisiones de gases de efecto de invernadero y reducción en la emisión de contaminantes líquidos) siempre y cuando la biomasa sea explotada de forma sostenible tanto económica como ambiental (producción de fertilizantes de bajo costo, colorantes, etc.).

5. CONCLUSIONES

- Se analizó el crecimiento de la *Clorella Vulgaris* en nueve sistemas cerrados con diferentes concentraciones de micro y macro nutrientes, en un periodo de 30 días fraccionado en dos ciclos. Los resultados obtenidos muestran que al aumentar la concentración de KNO_3 existe una relación directamente proporcional en cuanto a la mayor producción de biomasa, mientras que si se aumentan las fuentes de fósforo (K_2PO_4 , KH_2PO_4), esta producción no tiende a ser tan significativa.
- Los datos alcanzados mediante la aplicación de la calculadora EnAlgae open pond permiten conocer el aproximado costo de la implementación y operación de sistemas abiertos para el cultivo de *Clorella Vulgaris* a condiciones de **Barrancabermeja**, además se resalta que a mayor costo de venta de biomasa, menor será la tasa de retorno de dicha inversión.
- Los resultados de la capacidad de captura de dióxido de carbono, con base en los resultados de laboratorio, muestran que la cantidad de captura de CO_2 es amplia a comparación de la cantidad de agua que se necesita para esta captura, ya que para una aproximación de captura de 1 tonelada se necesitan 694 m^3 de agua.

6. RECOMENDACIONES

- Variar las concentraciones de macronutrientes para este experimento, aumentando el suministro en la fuente de nitrógeno como es el KNO_3 , y disminuyendo las concentraciones de fuentes de fósforo.
- Debido a la escasez de agua que presenta el planeta se recomienda realizar los experimentos con aguas residuales. La buena adaptabilidad del microorganismo aplicado a ambientes pesados puede ser aprovechado con el fin de ahorrar el agua potable.
- Realizar los experimentos a nivel macroscópico, es decir en una refinería en donde haya una gran emisión de dióxido de carbono, y evaluar que tan rentable puede ser la implementación de esta metodología.
- Realizar una evaluación de financiera detalla de los costos iniciales, su utilidad neta e inversión así como sus criterios de evaluación como el payback, la tasa interna de retorno con el fin de determinar la factibilidad económica de este método de captura de CO_2 .
- Hacer una comparación con otros tipos de microalgas bajo las mismas condiciones de laboratorio para hacer un análisis de que tipo de microalgas es la más apta para los procesos de captura de CO_2 y producción de biomasa.

BIBLIOGRAFIA

ANDERSEN, R.A; BERGES, J.A; HARRISON, P.J. Y WATANABE, M.M. Appendix A—Recipes for Freshwater and Seawater Media In Andersen, R.A.(Ed). *Algal Culturing Techniques* (pp 429-538). Burlington, MA: Elsevier Academic Press. 2005

ARMSTRONG, P.A., D.L. BENNETT, E.P. FOSTER, Y V.E. STEIN Ceramic membrane development for oxygen supply to gasification applications. *Proceedings of the Gasification Technologies Conference*, San Francisco, CA, USA 2002

ASTARITA, G., D.W. SAVAGE, Y A. BISIO: *Gas Treating with Chemical Solvents*, Chapter 9 Removal of Carbon Dioxide. *Wiley*, New York. 1983

BARSANTI, LAURA Y GUALTIERI, PAOLO., *Algae. Anatomy, Biochemistry, and Biotechnology*. Taylor & Francis group. 301 páginas. 2006

BENEMAN JR, Hughes E. Biological fossil CO₂ mitigation. *En Conv. Man.* 1997; 38: 467–73.

BOROWITZKA MA. Commercial production of Microalgae: Ponds, Tanks, Tubes and Fermenters. *Journ Biotech.* 1999; 70: 313-321.

CASTRO CASTAÑEDA, Luis Fernando. Inyección de CO₂ como método de recuperación mejorada. Trabajo de grado ingeniería de petróleo. México: ciudad universitaria, 2013.

CHAE SR, HWANG EJ, SHIN HS. Single cell protein production of *Euglena gracilis* and carbon dioxide fixation in an innovative photo-bioreactor. *Bioresour Technol.* 2006; 97:322–9.

CHAKMA, A.,: An Energy Efficient Mixed Solvent for the Separation of CO₂. *Energy Conversion and Management*, 36(6- 9), 427-430. 1995

CHENG L, ZHANG L, CHEN H, GAO C. Carbon dioxide removal from air by microalgae cultured in a membrane-photobioreactor. *Separ Purific Technol.* 2006; 50:324–9.

CHINI ZITTELLI G, RODOLFI L, BIONDI N, & TREDICI MR. Productivity and photosynthetic efficiency of outdoor cultures of *Tetraselmis suecica* in annular columns. *Aquaculture* 2006;261: 932–943.

CHISTI Y. Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances* 2007; 25: 294 – 306.

CHIU SY., KAO CY, CHEN CH, KUAN TC, ONG SC, LIN, CS. Reduction of CO₂ by a high-density culture of *Chlorella sp.* in a semicontinuous photobioreactor. *Biores. Technol.* 2008 ; 99 : 3389–96.

CONVERTI A, LODI A, DEL BORGHI A, SOLISIO C. Cultivation of *Spirulina platensis* in a combined airlift-tubular reactor system. *Biochemical Engineering Journal* 2006; 32(1):13–8

CULLINANE, J.T. G. T. ROCHELLE: Carbon Dioxide Absorption with Aqueous Potassium Carbonate Promoted by Piperazine, *Greenhouse Gas Control Technologies*, Vol. II, J. Gale, Y. Kaya, *Elsevier Science, Ltd.*, United Kingdom, 2003 1603-1606.

DE-MORAIS MG, & COSTA JAV. Isolation and selection of microalgae from coal fired thermoelectric power plant for biofixation of carbon dioxide. *Energy Convers Manage.* 2007; 48: 2169-73

ERIKSEN NT, RIISGARD FK, GUNTHER WS, IVERSEN JLL. On-line estimation of O₂ production, CO₂ uptake, and growth kinetics of microalgal cultures in a gas-tight photobioreactor. *J Appl Phycol.* 2007; 19:161–174.

FAN L, ZHANG Y, CHENG L, ZHANG L, TANG D, CHEN H. Optimization of carbon dioxide fixation by *Chlorella vulgaris* cultivated in a membrane photobioreactor. *Chem. Eng. Technol.* 2007; 8:1094–9.

FERON, P.H.M. Membranes for carbon dioxide recovery from power plants. In Carbon Dioxide Chemistry: Environmental Issues. J. Paul, C.M. Pradier (eds.), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom, 1994 236-249.

FLORENCIO FJ, VEGA JM Utilization of nitrate, nitrite and ammonium by *Chlamydomonas reinhardtii*. Photoproduction of ammonium. *Planta* 158, 1983 288-293

GARCIA-SANCHEZ JL, BERENGUEL M, RODRIGUEZ F, FERNANDEZ-SEVILLA JM. Brindley-Alias C. Acien Fernandez FG. Minimization of Carbon Losses in Pilot-Scale Outdoor Photobioreactors by Model-Based Predictive Control. *Biotechnol Bioeng.* 2003; 84(5): 533-543

GUERRERO MG, VEGA JM, LOSADA M The assimilatory nitrate-reducing system and its regulation. *Annu Rev Plant Physiol* 32, 169-204 1981

GUNTER, W.D., E.H. PERKINS AND T.J. MCCANN, Aquifer disposal of CO₂-rich gases: reaction design for added capacity. *Energy Conversion and Management*, 34, 941–948. 1993

HENDRIKS, C. Carbon dioxide removal from coal-fired power plants, Dissertation, Utrecht University, Netherlands, 259 pp. 1994

HERZOG, H., D. GOLOMB, S. ZEMBA,: Feasibility, modeling and economics of sequestering power plant CO₂ emissions in the deep ocean, *Environmental Progress*, 1991 10(1), 64-74.

HOLLOWAY, S. (ed.), The underground disposal of carbon dioxide. Final report of Joule 2 Project No. CT92-0031. British Geological Survey, Keyworth, Nottingham, UK, 355 pp. 1996

HU Q, ZARMI B, RICHMOND A. A combined effects of light intensity, light-path and culture density on output rate of *Spirulina platensis* (Cyanobacteria). *Eur. J. Phycol.* 1998; 33: 165-171.

IPCC,. Intergovernmental Panel on Climate Change. Special Report on Carbon Capture and Storage 2005. Disponible en: www.ipcc.ch. 2005

ISHIBASHI, M., K. OTAKE, S. KANAMORI, Y A. YASUTAKE,: Study on CO₂ Removal Technology from Flue Gas of Thermal Power Plant by Physical Adsorption Method, Greenhouse Gas Control Technologies. P. Riemer, B. Eliasson, and A. Wokaun (eds.), Elsevier Science, Ltd., United Kingdom, 95-100. 1999

IVERSON TM. Evolution and unique bioenergetic mechanisms in oxygenic photosynthesis, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2006; 10: 91–100.

JACOB-LOPES E, LACERDA LM, FRANCO TT. Biomass production and carbon dioxide fixation by *Aphanothece microscopica Nägeli* in a bubble column photobioreactor. *Biochem Eng J.* 2008a; 40:27–34.

JACOB-LOPES E, SCOPARO CH, FERREIRA LM, TEIXEIRA TF. Effect of light cycles (night/day) on CO₂ fixation and biomass production by microalgae in photobioreactors. *Chem Eng Process.* 2009; 48:306–10

JACOB-LOPES E, SCOPARO CH, FRANCO TT. Rates of CO₂ removal by *Aphanothece microscopica Nägeli* in tubular photobioreactors. *Chem Eng Process* 2008b; 47:1365–73.

JACOME-PILCO CR, CRISTIANI-URBINA E, FLORES-COTERA LB, VELASCO-GARCIA R, PONCE-NOYOLA T, CANIZARES-VILLANUEVA RO. Continuous Cr (VI) removal by *Scenedesmus incrassatulus* in an airlift photobioreactor. *Bioresour Technol* 2009; 100: 2388–91.

JANSSEN M, KUIJPERS TC, VELDHOEN B, TERNBACH MB, TRAMPER J, MUR LR, WIJFFELS RH. Specific growth rate of *Chlamydomonas reinhardtii* and *Chlorella sorokiniana* under medium duration light: dark cycles: 13–87s, *J. Biotechnol.* 1999; 70: 323–33.

JANSSEN M, SLENDERS P, WINTER M, TRAMPER J, MUR LR, WIJFFELS RH., Photosynthetic efficiency of *Dunaliella tertiolecta* under short light/dark cycles, *Enzyme Microb. Technol.* 2001; 29:298–305.

JANSSEN M, WINTER M, TRAMPER J, MUR LR, SNEL J, WIJFFELS RH. Efficiency of light utilization of *Chlamydomonas reinhardtii* under medium-duration light: dark cycles, *J. Biotechnol.* 2000; 78:123–137.

KAJIWARA S, YAMADA H, NARUMASA O. Design of the bioreactor for carbon dioxide fixation by *Synechococcus* PCC7942. *Energy Convers Manage* 1997; 38:529–32.

KALI, J.G. & GIBSON-POOLE, C.M. Storage Capacity Estimation, Site Selection and Characterisation for CO₂ Storage Projects, *CO₂CRC Report N°*: RPT08-1001. 2008

KAPLAN, D., RICHMOND, A. DUBISKY, Z. Y ARONSON, J. Algal nutrition. En: *Handbook of Microalgal Mass Culture*. A.E. Richmond (Ed.). CRC Press, Boca Raton, Florida. 147-198 p. 1986

KURANO N, IKEMOTO H, MIYASHITA H, HASEGAWA H, HATA T, MIYACHI S. Fixation and utilization of carbon dioxide by microalgal photosynthesis. *Ener Conver Manag*. 1995; 36 (6): 689-692

LATIMER, Robert.: Distillation of air. *Chem Eng Progress*, 63(2), 35-59. 1967

LEE CG. Calculation of Light Penetration Depth in Photobioreactors. *Biotechnol. Bioprocess Eng*. 1999; 4, 78-81

LEE YK, HING HK. Supplying CO₂ to photosynthetic algal cultures by diffusion through gas-permeable membranes. *Appl Microbiol Biotechnol*. 1989; 31:298–31.

LI Y. HORSMAN M., WU N, LAN CQ AND DUBOIS-CALERO N (): Biofuels from microalgae. *Biotech Prog* (in press) ASAP Article, DOI 10.1021/bp070371kS8756-7938(07)00371-22008

MAZZUCA SOBCZUK T, GARCIA CAMACHO F, CAMACHO RUBIO, ACIEN FERNANDEZ FG, MOLINA GRIMA E. Carbon dioxide uptake efficiency by outdoor

microalgal cultures in tubular airlift photobioreactors. *Biotechnol Bioeng.* 2000; 67:465–475.

MOHEIMANI NR, BOROWITZKA MA, ISDEPSKY A, FON SING S Standard methods for measuring growth of algae and their composition. In: Borowitzka MA, Moheimani NR (eds) *Algae for biofuels and energy*. Springer, Dordrecht, pp 265–284 2013.

OLAIZOLA M, DUERR EO, FREEMAN DW. Effect of CO₂ enhancement in an outdoor algal production system using *Tetraselmis*. *J Appl Phycol.* 1991; 3:363–366.

PETROBRAS. Management of atmospheric emissions. Technical Report. Rio de Janeiro; 2005. 35p.
http://www2.petrobras.com.br/meio_ambiente/portugues/pdf/131205VersaoFinalPetrobrasInternet.pdf>. Viewed November 2007 [in Portuguese].

PIGNOLET, O., JUBEAU, S., VACA-GARCIA, C., & MICHAUD, P. (). Highly valuable microalgae: Biochemical and topological aspects. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 40(8), 781–796. doi:10.1007/s10295-013-1281-7 2013

PLAZA, M. PREVIDA, C. ARENILLAS, F. RUBIERA, J. PIS: CO₂ capture by adsorption with nitrogen enriched carbons, *Applied Thermal Engineering.* 2006

QIN J. Bio - Hydrocarbons from microalgae Impacts of temperature, light and salinity on the algae growth. A report for the rural industries research and development corporation 2005; Australian Government.

RADOS S, VACLAV B, FRANTISEK D. CO₂ balance in industrial cultivation of algae. *Arch Hydrobiol.* 1975; 46(suppl):297 –310

RAO, A.B. Y E.S. RUBIN, A technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control. *Environmental Science and Technology*, 36, 4467-4475. 2002

RIEMER, P.W.F. y W.G. ORMEROD, International perspectives and the results of carbon dioxide capture disposal and utilization studies, *Energy Conversion and Management*, 36(6-9), 813-818. 1995

RIGANO VDM, VONA V, CARGAGNA S, ESPOSITO S, CARILLO P, RIGANO C. Effects of sulfate-starvation and resupply on growth, NH₄⁺ uptake and starch metabolism in *Chlorella sorokiniana*. *Aust J Plant Physiol.* 2000; 27:335–342

SPREITZER RJ, SALVACCI ME RUBISCO: structure, regulatory interaction and possibilities for a better enzyme. *Annu. Rev. Plant Biol.* 53:449–75. 2002

STATSOFT, INC. STATISTICA (data analysis software system), version 7. Disponible en: www.statsoft.com . 2004

SZKLO A, SCHAEFFER R. Fuel specification, energy consumption and CO₂ emission in oil refineries. *Ener.* 2007; 32:1075–92.

VAN HARMELEN T, OONK H. *Microalgae Biofixation Processes: Applications and Potential Contributions to Greenhouse Gas Mitigation Options*. Report, International Network on Biofixation of CO₂ and Greenhouse Gas Abatement, The Netherlands. 2006.

WAITES MJ, MORGAN NL, ROCKEY JS, HIGTON G Industrial Microbiology: An introduction. Blackwell Science Ltd., p. 288. 2001

WALL, Terry; BUHRE, B., ELLIOT, L. Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation, Prog. Energy Comb. Sci. 2005

WANG B, LI Y, WU N, LAN CQ. CO₂ bio-mitigation using microalgae. Appl Microbiol Biotechnol. 2008; 79:707–718

WATANABE, Y., OHMURA, N., SAIKI, H.,. Isolation and determination of cultural characteristics of microalgae which flourish under CO₂ enriched atmosphere. Energy Conversion Management. 1992; 33 (5-S):545-52. 1992

WILDENBORG, T., J. GALE, C. Hendriks, S. HOLLOWAY, R. BRANDSMA, E. KREFT and A. LOKHORST,: Cost curves for CO₂ storage: European sector. Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-7), September 5–9, 2004, Vancouver, Canada, v.1, 603-610. 2005b

YOKOYAMA, T. Japanese R&D on CO₂ Capture. Greenhouse Gas Control Technologies, Proc. of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-6), 1-4 Oct. 2002, Kyoto, Japan, J. Gale and Y. Kaya (eds.), Elsevier Science Ltd, Oxford, UK. 13-18. 2003

ZABORSKY RO, MITSUI A, CLANTON C, BLACK Jr () Handbook of biosolar resources. CRC Press, Inc, Florida, USA. p. 657. 1983