



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DOCTORAL EN INGENIERÍA QUÍMICA

DISEÑO ÓPTIMO DE BIORREFINERÍAS
INTEGRADAS BASADAS EN MICROALGAS

Carla V. García Prieto

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2018

PREFACIO

Esta tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de *Doctora en Ingeniería Química*, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en la *Planta Piloto de Ingeniería Química*, dependiente del Departamento de *Ingeniería Química* durante el período comprendido entre el *01/04/2012* y el *15/02/2018*, bajo la dirección de la *Dra. María Soledad Díaz, Investigadora Principal de CONICET y Profesora Asociada del Departamento de Ingeniería Química* y la codirección de la *Dra. Vanina Estrada, Investigadora Adjunta de CONICET y Profesora Adjunta del Departamento de Ingeniería Química*.

Departamento de Ingeniería Química

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el/...../..... ,
mereciendo la calificación de(.....)

AGRADECIMIENTOS

A mis directoras, Soledad y Vanina por su acompañamiento a lo largo de estos años, tanto desde lo profesional como personal. Por el apoyo incondicional en los momentos vividos y por las enseñanzas impartidas respecto al mundo de la investigación.

A la Planta Piloto de Ingeniería Química, por ser el soporte institucional de la presente tesis. Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y a la Universidad Nacional del Sur por proveer los medios necesarios para llevar a cabo este trabajo.

Al Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva por la beca otorgada bajo el marco del Programa BEC.AR, la cual me permitió expandir mis conocimientos gracias a la estadía en la Universidad de Salamanca, España. Gracias Mariano.

A Nora, Any, Elsa, Vivi, Aldi y Silvia R. por hacer más fácil la ejecución de tareas administrativas y por esas charlas compartidas.

A Jerónimo, Pipi, Pachu, Romi, Clau, Fer y Ami por ser unos grandes compañeros de oficina, por los mates cebados y los consejos dados. A Sandro por su amplia colaboración artística.

A Fer por los trabajos compartidos, por ser tan cálido como persona y un gran complemento a lo largo de esta tesis.

A las amigas que me dio el paso por PLAPIQUI: Pipi, Yami, Yane, Mari y Mechi.

A mis amigas de siempre: Maiu, Emi, Florchu, Berti y Cele.

A mi mamá que me enseñó a seguir siempre adelante y que acompañó con amor cada paso que recorrí hasta hoy. Gracias ma.

A mi abuela por enseñarme a diferenciar las cosas que importan de las que no.

A mis hermanos porque sin ellos nada sería igual. A Ceci por su motivación, porque me entiende, me escucha y acepta. A Marce por ser un gran inspirador, por enseñarme a ver que la vida es hoy y solo depende de nosotros como la queremos vivir.

A Martín, mi gran compañero de vida. Con el que aprendo a recorrer cada nuevo desafío que se nos presenta. Por ser incondicional y por esa fe que tiene en mí, que hace que todo parezca más fácil.

A mis hijos, Olivia y Tomás. Los amo.

RESUMEN

La producción de biocombustibles a partir de microalgas ha recibido gran interés en las últimas décadas, en respuesta a la creciente crisis energética y el cambio climático. La factibilidad económica para el desarrollo de biocombustibles a partir de microalgas se ve comprometida por los altos costos y consumos energéticos que las correspondientes operaciones requieren. Debido a esto, la producción de coproductos de alto valor agregado resulta atractivo para mejorar la economía y viabilidad de una biorrefinería basada en microalgas.

En la presente tesis se propone la formulación de modelos de programación matemática avanzada para el diseño óptimo y la optimización de plantas completas para la producción de biodiesel y otros productos de alto valor.

En primer lugar, se propone un modelo de programación no lineal para la optimización de una biorrefinería basada en microalgas para producción de biodiesel, en la que se incluyen unidades de generación de energía a partir de corrientes residuales. En este sentido, el modelo propuesto incorpora restricciones de operación de digestores anaeróbicos, ya que los mismos presentan resultados viables solo bajo ciertas condiciones. Los resultados obtenidos permiten visualizar la factibilidad en cuanto a la reducción de consumo de energía a partir de fuentes fósiles y de suministro de nutrientes de manera externa, con la implementación de unidades de biodigestión anaeróbica y posterior transformación del biogás producido.

A continuación, se formulan problemas de programación mixto entera no lineal para la determinación de la configuración óptima de una biorrefinería para la producción de biodiesel a partir de microalgas bajo criterios de optimización económica (maximización del valor presente neto de la biorrefinería propuesta).

Asimismo, se lleva a cabo un estudio de riesgo tecnológico sobre las diferentes alternativas de proceso analizadas.

La incorporación de coproductos de alto valor agregado en biorrefinerías integradas, supone una mejora en la factibilidad económica para la producción de biocombustibles de tercera generación. En ese marco, se formula un modelo de diseño óptimo de una biorrefinería en base algal para la producción de biodiesel y coproductos de alto valor (biopolímeros y nutraceúticos) como un problema de programación mixto entera no lineal. Los resultados numéricos permiten determinar la viabilidad económica del proceso. Un estudio de sensibilidad posterior revela los principales factores que afectan el valor presente neto del proyecto.

Por último, se formula un problema de diseño óptimo para una biorrefinería integrada para la producción de astaxantina, un nutracéutico de alto valor. La idea es implementar procesos “verdes”, que colaboren en mitigar las problemáticas actuales en cuanto a la escasez de recursos hídricos, la necesidad de producción de alimentos y el alto consumo energético a partir de fuentes fósiles. Estos factores son tenidos en cuenta como restricciones del problema de diseño. A su vez, se lleva a cabo un estudio de la implementación de la biorrefinería a nivel local. En síntesis, bajo el concepto de “Nexo agua-alimentos-energía”, el modelo desarrollado para la producción de astaxantina permite el diseño de procesos amigables con el medio ambiente, autoabastecidos y económicamente atractivos.

ABSTRACT

Biofuels production from microalgae has attracted attention in recent decades, in response to the growing energy crisis and climate change. The economic feasibility for the development of microalgae biofuels is compromised by high investment and operational costs as well as energy consumption. The production of value added co-products results an attractive alternative to improve the microalgae-based biorefinery economy and viability.

Advanced mathematical programming strategies are applied in this thesis for the optimal design and optimization of facilities for the production of biodiesel and high added-value products.

A nonlinear programming model is proposed for the optimization of a microalgae-based biorefinery for biodiesel production, with the inclusion of energy generation units from waste streams. In this sense, the proposed model includes operating constraints of anaerobic digesters, since they present viable results only under certain conditions. Numerical results show the feasibility of reducing energy consumption from fossil sources and the supply of nutrients externally, through the implementation of anaerobic biodigestion units and the subsequent transformation of the produced biogas.

Mixed integer nonlinear programming models are formulated to determine the optimal configuration of a biorefinery for the production of biodiesel from microalgae under economic optimization criteria (net present value maximization). Likewise, a technological risk study is carried out on different process alternatives.

The incorporation of high added-value co-products within integrated biorefineries implies an economic feasibility improvement for the production of third generation

biofuels. In this framework, a mixed integer nonlinear problem for the optimal design of an algae-based biorefinery is formulated. Not only biodiesel production is considered but also high added-value co-products (biopolymers and nutraceuticals). Numerical results show the economic viability of the process. Subsequent sensitivity analysis determines relevant parameters affecting net present value.

Finally, an optimal design problem is formulated for an integrated biorefinery for the production of the high value nutraceutical astaxanthin, under the concept of "green" processes. Issues like scarcity of water resources, food production and high energy consumption from fossil sources are taken into account as constraints within the proposed model. Also, a study on the implementation of the integrated biorefinery at local level is carried out. Results allow the design of environmentally friendly processes, self-sufficient and economically attractive, under the concept of "Water-Food-Energy Nexus".

ÍNDICE

Índice de Figuras vi

Índice de Tablas xvii

Índice de Contenidos

Capítulo 1

Introducción general

1.1 Introducción 1

1.2 Biorrefinerías 6

1.2.1 Biorrefinerías en base a microalgas 10

1.3 Ingeniería de Sistemas de Procesos 15

1.4 Objetivos de la tesis 18

1.4.1 Objetivo general 18

1.4.2 Objetivos específicos 18

1.5 Estructura de la tesis 19

Capítulo 2

Biorrefinería basada en microalgas para la producción de biodiesel

2.1 Introducción 23

2.2 Descripción del proceso 25

2.2.1 Proceso de producción de biodiesel a partir de microalgas 26

2.2.1.1 Selección de la microalga y tipo de cultivo 27

2.2.1.2 Cosecha y secado 32

2.2.1.3 Extracción de lípidos 35

2.2.1.4 Transesterificación 37

2.2.2 Manejo de residuos, generación de energía y recirculación de nutrientes 39

2.2.2.1 Digestión Anaeróbica	39
2.2.2.2 Depuración de CO ₂	41
2.2.2.3 Generación de energía térmica y eléctrica	41
2.3 Modelo Matemático	42
2.4 Resultados y Discusión	63
2.5 Conclusiones	68

Capítulo 3

Aspectos económicos, energéticos y de seguridad en el diseño óptimo de biorrefinerías para la producción de biodiesel

3.1 Introducción	69
3.2 Metodología	72
3.2.1 Descripción del proceso	73
3.2.1.1 Selección de la microalga y tipo de cultivo (A)	74
3.2.1.2 Cosecha y secado (B)	75
3.2.1.3 Extracción de lípidos (C)	76
3.2.1.4 Transesterificación (D)	76
3.2.1.5 Generación de energía, manejo de residuos y recirculación de nutrientes (E)	77
3.3 Modelado y diseño de la biorrefinería	79
3.3.1 Balances de masa	82
3.3.2 Balances de energía	103
3.3.3 Variables Binarias	106
3.3.4 Diseño y cálculo de costos de equipamiento	106
3.3.5 Restricciones de desigualdad	106
3.3.6 Función objetivo	107

3.4	Evaluación de riesgo	111
	3.4.1 Cálculos de consecuencias y estimación de frecuencias	112
3.5	Resultados y discusión	113
	3.5.1 Diseño óptimo	113
	3.5.2 Consideración de aspectos de seguridad	116
3.6	Conclusiones	118

Capítulo 4

Biorrefinería integrada en base a microalgas para la producción de biodiesel y productos de alto valor agregado

4.1	Introducción	121
4.2	Descripción del proceso	125
	4.2.1 Proceso de producción de biodiesel	126
	4.2.2 Generación de energía, manejo de residuos y recirculación de nutrientes	127
	4.2.3 Proceso de producción de PHB	127
	4.2.3.1 Biosíntesis de PHB	128
	4.2.3.2 Extracción de PHB	128
	4.2.4 Proceso de producción de astaxantina	130
4.3	Modelo Matemático	132
	4.3.1 Balances de masa	132
	4.3.1.1 Proceso de producción de astaxantina	134
	4.3.1.2 Proceso de producción de PHB	135
	4.3.2 Balances de energía	135
	4.3.3 Variables binarias	136
	4.3.4 Diseño y cálculo de costos de los equipos involucrados	137

4.3.5 Restricciones de desigualdad	139
4.3.6 Función objetivo	140
4.3.7 Análisis de sensibilidad	141
4.4 Resultados y discusión	142
4.5 Conclusiones	153

Capítulo 5

Producción de nutraceuticos a partir de microalgas bajo el concepto integral de “Nexo agua-energía-alimentos”

5.1 Introducción	155
5.2 Descripción del proceso	159
5.2.1 Proceso de producción de astaxantina	160
5.2.2 Energía, agua y manejo de residuos	160
5.2.3 Combustible para transporte y <i>packaging</i>	162
5.2.4 Portfolio de productos	163
5.3 Modelo matemático	163
5.3.1 Balances de masa	164
5.3.2 Balances de energía	168
5.3.3 Diseño y cálculo de costos de los equipos involucrados	169
5.3.4 Restricciones del proceso	170
5.3.5 Función objetivo	172
5.3.6 Escenarios de producción de astaxantina	173
5.4 Resultados y discusión	173
5.5 Conclusiones	181

Capítulo 6

Conclusiones y Trabajos futuros

6.1	Conclusiones generales	183
6.2	Conclusiones particulares	185
6.3	Trabajos futuros	188
	Publicaciones y congresos	191
	Bibliografía	195
	Anexo A: Diseño y cálculo de costos de equipos para la producción de biodiesel	213
	Anexo B: Proceso de producción de PHB	218
	Anexo C: Extracción de PHB con enzimas	227

Índice de Figuras

Figura 1.1. Consumo energético anual para el periodo 1965-2016 en millones de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep) para Argentina y el Mundo	1
Figura 1.2. Variación de la demanda de energía primaria, 2016-2040 (Mtep). Fuente: IEA, 2017	2
Figura 1.3. Matriz energética para Argentina y el Mundo. Año de referencia: 2015	4
Figura 1.4. Emisiones globales de Gases de Efecto Invernadero (GEI) por tipo de gas y fuente. Línea negra punteada: emisiones totales excluyendo incendios forestales y cambio de uso de la tierra. Modificado de Olivier <i>et al.</i> (2017)	5
Figura 1.5. Emisiones totales de CO ₂ por país o región en el año 2004 y las perspectivas para el año 2030. Fuente: Saito (2010)	5
Figura 1.6. Principales características de las cuatro generaciones de biocombustibles. Modificado de: Vineet Singh <i>et al.</i> (2017)	7
Figura 1.7. Posibles configuraciones de vías bioenergéticas: desde la biomasa hasta el uso final de energía. Fuente: iea.com	8
Figura 1.8. Representación esquemática de la fotosíntesis en los cloroplastos. Se pueden observar los procesos involucrados en las reacciones dependientes de luz donde se produce a partir de la energía lumínica energía química en forma de (ATP) y poder reductor como NADPH que son utilizados por el ciclo de Calvin para fijar CO ₂ para sintetizar esqueletos carbonados que serán los precursores de los distintos componentes de la biomasa, de compuestos de almacenamiento, etc. G3P: Gliceraldehido-3-fosfato, P _i : fósforo inorgánico	11

Figura 1.9. Aplicaciones comerciales para las microalgas en diversos campos. Fuente: Dufossé <i>et al.</i> (2005)	13
Figura 2.1. Etapas del proceso de producción de biodiesel a partir de microalgas. Fuente: Arias Peñaranda <i>et al.</i> (2013)	26
Figura 2.2 (a-b) Esquemas de sistemas de estanques abiertos; (a) Estanque cilíndrico; (b) Estanque de canalización con agitación por medio de ruedas; (c-h) Sistemas de producción de microalgas y cianobacterias a escala comercial. (c) Estanque cilíndrico para el cultivo de <i>Chlorella</i> , Chlorella Industries, Japón; (d-f) Estanques de canalización para el cultivo de <i>Spirulina</i> (verde) y <i>Haematococcus</i> (rojo), Cyanotech Corporation, Hawaii; (g) Estanques para producción de <i>Spirulina</i> , Earthrise, California, EEUU y (h) Estanques para la producción de astaxantina a partir de <i>Haematococcus pluvialis</i> , Alimtec, Alemania	29
Figura 2.3 (a) Esquemas de los diferentes diseños de fotobiorreactores (PBR) Fuente: Schenk <i>et al.</i> (2008); (b-c) Sistemas de PBR de producción a escala comercial. (b) Sistema de PBR tubulares, Varicon Aqua Solutions Ltd, Reino Unido; (c) PBR tipo placa plana airlift para la producción de astaxantina a partir de <i>Haematococcus pluvialis</i> , Algamo, República Checa; (d) PBR tipo placa plana para la producción de biocombustibles, Joule Unlimited Co., Massachusetts, EEUU y (e) PBR tipo bolsa para producción de etanol a partir de cianobacterias, Algenol, Florida, EEUU	30
Figura 2.4. Reacciones de transesterificación	38
Figura 2.5. Diagrama de las principales etapas y procesos metabólicos de la digestión anaeróbica	40

Figura 2.6. Esquema propuesto para el desarrollo del modelo	43
Figura 2.7. Distribución del consumo de energía eléctrica del sistema	43
Figura 2.8. Distribución del consumo de energía térmica del sistema	43
Figura 2.9. Resultados numéricos óptimos para el modelo propuesto. Los valores en naranja para la entrada de lodos de aguas residuales y papel de desecho, así como el valor en verde lima para el dióxido de carbono, corresponden a las cotas propuestas. Los valores en negro son los resultados de la optimización	67
Figura 3.1. Metodología del proceso para la optimización y posterior estimación del riesgo	73
Figura 3.2. Diagrama de flujo simplificado del proceso para la biorrefinería propuesta	74
Figura 3.3. Superestructura propuesta para la producción de biodiesel y generación de energía a partir de corrientes residuales	81
Figura 3.4. Resultados de optimización. En rojo se detallan las cotas al problema; en azul, los resultados de la optimización para los productos finales y en verde, el valor especificado para la producción de biodiesel	114
Figura 3.5. Distribución de costos de producción biodiesel	114
Figura 3.6. Distribución del consumo energético para la biorrefinería en base a microalgas propuesta	115
Figura 4.1. Estructura molecular de la astaxantina. Fuente: Clearsynth.com, 2018	124

Figura 4.2. Descripción de las principales etapas de procesamiento de la biorrefinería integrada basada en microalgas propuesta en el presente capítulo	125
Figura 4.3. Producción fotosintética de astaxantina y biodiesel en <i>H. pluvialis</i> . RE: retículo endoplasmático, ATP: adenosín trifosfato, NADPH: nicotinamida adenina dinucleótido fosfato reducida, TAG: triacilglicerol, vía MEP: vía del metileritrol fosfato	131
Figura 4.4. Superestructura de una biorrefinería integrada a partir de microalgas. Se destacan los sectores de cultivo y cosecha de microalgas, de producción de biocombustibles (biodiesel y biogás) y de productos de alto valor agregado (PHB y astaxantina)	133
Figura 4.5. Principales flujos y consumos en la biorrefinería integrada	143
Figura 4.6. Distribución de costos de producción	146
Figura 4.7. Análisis de sensibilidad correspondiente a la biorrefinería integrada a partir de microalgas propuesta en el presente capítulo	151
Figura 4.8. Comparación entre el caso de diseño empleando valores de costos internacionales y el caso local en Argentina para a) Valor presente neto y b) Distribución de costo de producción. Los ingresos para el caso de costos internacionales incluye ganancias por venta de PHB, astaxantina y fertilizante, así como también incentivos a la producción de biodiesel. Para el caso local no se consideran ingresos por incentivos a la producción de biodiesel	152

Figura 5.1. "Triángulo del nexo", el cual permite visualizar las interconexiones claves e impactos entre los tres sectores que forman parte del Nexo: agua (A), energía (E) y alimentos (A). Fuente: Keskinen <i>et al.</i> 2016	156
Figura 5.2. Procesos involucrados en el esquema de producción bajo el concepto Nexo agua-energía-alimentos	159
Figura 5.3. Cambios propuestos en la matriz energética para la Argentina por medio de la Ley 27.191 en los Decretos 531/2016 y 882/2016	161
Figura 5.4. Superestructura de una biorrefinería integrada para la producción de astaxantina (ax) como producto principal y aceite de algas, biodiesel (bds), glicerol purificado (glycs2), metanol (met), fertilizantes (fert) y PHB (phb) como co-productos	164
Figura 5.5. Configuración óptima, principales flujos y consumos para producción de astaxantina en biorrefinería integrada (Caso AstaGreen)	176
Figura 5.6. Energía anual consumida en el proceso (azul claro) y su distribución en los distintos procesos productivos (azul oscuro) en comparación a la energía anual producida en la biorrefinería integrada (línea punteada)	178
Figura 5.7. Energía térmica y eléctrica producida vs consumida	179
Figura 5.8. Resultados de la simulación para la producción de astaxantina como único producto a partir de microalgas y con energía en base a combustibles fósiles (Caso AstaPetro)	181

Índice de Tablas

Tabla 1.1. Listado de principales biorrefinerías. Fuente: Modificado de Amore <i>et al.</i> (2016)	9
Tabla 1.2. Composición química para algunas microalgas. Modificada de: Christaki <i>et al.</i> (2016) y Pleissner y Eriksen (2012)	13
Tabla 1.3. Producción mundial, origen y aplicaciones de las principales especies de microalgas a nivel biotecnológico. Fuente: Spolaore <i>et al.</i> (2016)	14
Tabla 2.1. Ventajas y desventajas de sistemas abiertos y cerrados. Modificada de Harun <i>et al.</i> (2010)	31
Tabla 2.2. Descripción de las variables consideradas en el modelo matemático propuesto	44
Tabla 2.3. Descripción de los parámetros considerados en el modelo matemático propuesto (Strømme, 2010)	47
Tabla 2.4. Resultados de la optimización	64
Tabla 3.1. Alternativas consideradas para el cultivo de algas y extracción de lípidos	78
Tabla 3.2. Parámetros utilizados en los balances de masa propuestos en el presente capítulo	99
Tabla 3.3. Factor de consumo energético para las etapas del proceso	104
Tabla 3.4. Parámetros utilizados para el cálculo de consumos de energía eléctrica por unidad de proceso	105

Tabla 3.5. Parámetros utilizados para el cálculo de consumos de energía térmica por unidad de proceso	106
Tabla 3.6. Restricciones al modelo	107
Tabla 3.7. Costos y precios utilizados en la resolución del modelo propuesto .	111
Tabla 4.1. Factor de consumo energético para las etapas de los procesos de producción de astaxantina y PHB	136
Tabla 4.2. Parámetros utilizados para el cálculo de costos de equipamiento a partir de la regla de los 6 decimos	138
Tabla 4.3. Parámetros utilizados para el cálculo de costos de los equipos en el proceso de producción de PHB	139
Tabla 4.4. Restricciones al modelo propuesto	140
Tabla 4.5. Costos y precios relacionados a la producción de productos de alto valor agregado (PHB y astaxantina)	141
Tabla 4.6. Distribución del consumo energético anual	148
Tabla 4.7. Distribución del costo de capital	149
Tabla 5.1. Factor de consumo energético para la etapa de extracción de lípidos y de PHB	169
Tabla 5.2. Parámetros utilizados para el cálculo de costos de equipamiento a partir de la regla de los 6 decimos	169

Tabla 5.3. Restricciones relevantes al modelo propuesto en el presente capítulo	170
Tabla 5.4. Costos y precios relacionados a la producción de Astaxantina bajo las alternativas propuestas en el marco de este capítulo	172
Tabla 5.5. Resultados numéricos relevantes para la optimización del modelo propuesto	174

Introducción general

1.1. Introducción

La demanda energética mundial incrementa año a año y sus proyecciones no son favorables. En la Figura 1.1 se observa la tendencia en aumento desde el año 1965 al 2016 tanto para el consumo de energía primaria mundial como en Argentina (aproximadamente 350% de aumento en 50 años) según el informe anual realizado por la compañía BP (BP Statistical Review of World Energy, 2017). Una fuente de energía primaria es toda forma de energía disponible en la naturaleza antes de ser convertida o transformada. La misma comprende la energía contenida en los combustibles crudos, la energía solar, la eólica, la geotérmica y otras formas de energía.

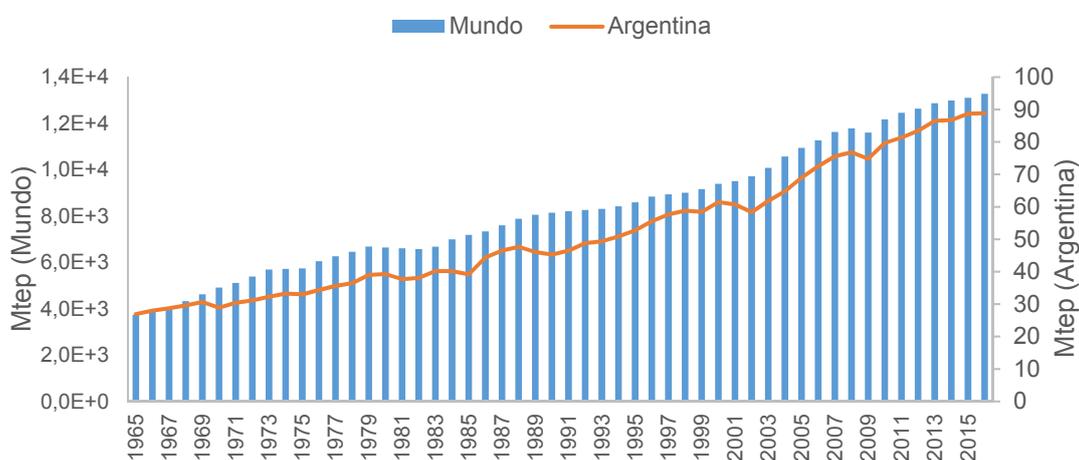


Figura 1.1. Consumo energético anual para el periodo 1965-2016 en millones de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep) para Argentina y el Mundo

A su vez, la Figura 1.2. muestra los cambios en la demanda de energía primaria proyectados desde 2016 a 2040, según la Agencia Internacional de Energía (“International Energy Agency”, IEA, 2017). La demanda de energía primaria

para el 2040 en India se prevé en 1005 Mtep por encima de la demanda presentada en el 2016, ubicando a este país en el primer puesto en cuanto al consumo de energía dentro de las proyecciones. China y África se encuentran en el segundo y tercer puesto, con un incremento de 790 Mtep y 490 Mtep, respectivamente. Por el contrario, se prevé que Europa, Japón y Estados Unidos tendrán una reducción en el consumo de energía primaria para el 2040 (-200 Mtep, -50 Mtep y -30 Mtep, respectivamente).



Figura 1.2. Variación de la demanda de energía primaria, 2016-2040 (Mtep). Fuente: IEA, 2017

El incremento en la demanda de energía primaria está asociado con el incremento de población. Según lo reportado por la Organización de las Naciones Unidas (ONU) en su publicación “United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division, 2015”, la población mundial en 2015 era de un total de 7.500 millones de personas y las estimaciones indican que en el año 2050 será de 9.700 millones, alcanzando un total de 11.200 millones en 2100. En 2015 China, India y Estados Unidos se ubicaban en los 3

primeros puestos en cuanto a la cantidad de habitantes. Se estima que en 2050 el mayor incremento poblacional se dará en Nigeria, ubicándose este país en el tercer puesto en cantidad de habitantes, detrás de India y China. Como se puede observar, los datos de aumento de la población coinciden con las proyecciones en el aumento de la demanda de energía primaria mencionado anteriormente.

La matriz energética es una representación cuantitativa de la totalidad de energía que se utiliza, e indica la incidencia relativa de las fuentes de las que procede. En la Figura 1.3 se observa la matriz energética mundial (BP Statistical Review of World Energy, 2017) en el año 2015, comparada con la matriz energética Argentina (iae.edu.ar). Según estos datos, entre un 88% (Mundial) y 86% (Argentina) de la energía necesaria, es suministrada por refinerías de petróleo, plantas de gas y quema de carbón, las cuales liberan en sus procesos altos contenidos de dióxido de carbono (CO_2) a la atmosfera. Aproximadamente, solo un 3% de la matriz energética mundial y 6% para el caso de Argentina, corresponde a energías renovables (Fig. 1.3). Además de las mencionadas, también forman parte de las fuentes de energía, las plantas nucleares y las provenientes del aprovechamiento de las energías cinética y potencial de la corriente del agua o los saltos de agua naturales (hidráulica). Sumadas corresponden a un 14 y un 12 % de la matriz energética mundial y Argentina, respectivamente.

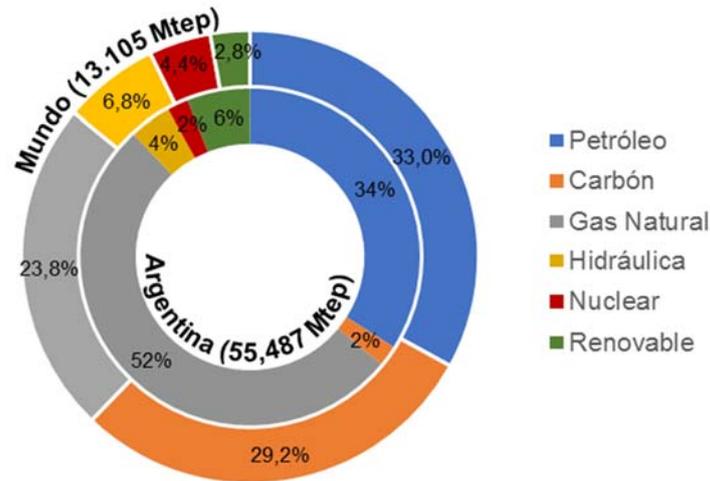


Figura 1.3. Matriz energética para Argentina y el Mundo. Año de referencia: 2015

La principal problemática ambiental relacionada al aumento del uso de energías no renovables es el aumento de las emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI). Estos gases absorben y emiten radiación dentro del rango infrarrojo calentando la superficie del planeta. Entre los GEI se encuentran vapor de agua (H_2O_v), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido de dinitrógeno (N_2O), ozono (O_3) y los clorofluorocarbonos (CFC). El más abundante es el vapor de agua, estrechamente relacionado con el clima del planeta. Excluyendo los CFC, el resto son gases que se encuentran naturalmente en la Tierra, aunque sus concentraciones atmosféricas se han visto incrementadas notablemente desde la revolución industrial de 1760. La Figura 1.4 muestra las principales actividades humanas responsables de las emisiones de GEI más importantes en equivalentes de CO_2 desde el año 1990 hasta la actualidad. Como se puede observar, el CO_2 constituye el GEI antropogénico más importante y su emisión anual creció más del 80 % desde el año 1970 (IPCC, 2007). En la Figura 1.4 se puede observar que la actividad que genera las mayores emisiones de CO_2 a la atmósfera es el uso de combustibles fósiles para producción de energía. (Oliver *et al.*, 2017; Milano *et al.*, 2016). La demanda global de energía debido al

aumento de la población y al crecimiento económico, sobre todo en países en vías de desarrollo como China e India, indican que las emisiones de CO₂ a la atmósfera seguirán incrementándose. La Figura 1.5 muestra una proyección para las emisiones de CO₂ para el año 2030 por país o región, para el que se espera un aumento de 1.6 veces con respecto al año 2004.

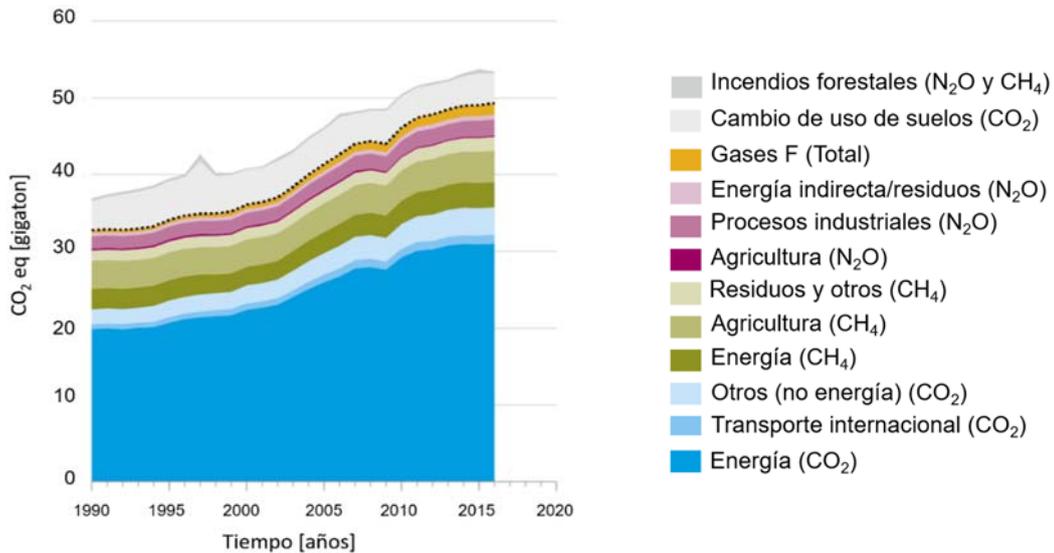


Figura 1.4. Emisiones globales de Gases de Efecto Invernadero (GEI) por tipo de gas y fuente. Línea negra punteada: emisiones totales excluyendo incendios forestales y cambio de uso de la tierra. Modificado de Olivier *et al.* (2017)

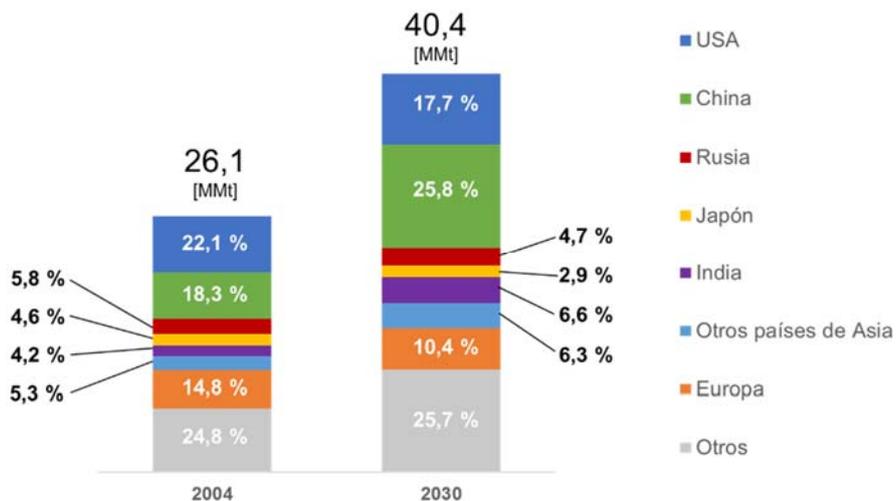


Figura 1.5. Emisiones totales de CO₂ por país o región en el año 2004 y las perspectivas para el año 2030. Fuente: Saito (2010)

Se conoce como cambio climático a un cambio en los patrones climáticos durante un período de tiempo prolongado y puede ser originado por varios factores naturales y también por el incremento de las emisiones de GEI provenientes de las actividades humanas antes discutidas. Si bien aún hoy hay controversias acerca del rol de las actividades humanas sobre el calentamiento global, existe mucha evidencia científica revisada y avalada (National Research Council, 2010) que indica que estas actividades tienen influencia en la variación climática del planeta.

La producción de biocombustibles ha sido un tema de intensa I+D en los últimos años, siendo los principales objetivos asegurar la seguridad energética y reducir los niveles de CO₂ emitidos a la atmósfera debido al uso de combustibles fósiles para mitigar el estimado aumento global de la temperatura y sus efectos sobre las poblaciones humanas y los ecosistemas de la Tierra. Alineado al Acuerdo de París, el desarrollo de energías renovables resulta de vital interés. Dentro de las energías renovables, bajo el marco de esta tesis, se estudia la factibilidad de la producción de biocombustibles y otros productos de interés comercial con un enfoque de biorrefinerías.

1.2. Biorrefinerías

Se define como biorrefinería a aquella que, mediante procesos y equipos, transforma biomasa en energía, combustibles y productos químicos. Los biocombustibles suelen clasificarse por tipo de generación, la cual depende del tipo de materia prima empleada (Figura 1.6). Los biocombustibles de primera generación son aquellos cuya materia prima puede ser también utilizada como producto alimenticio, mientras que los de segunda generación emplean un grupo de materias primas derivadas de cultivos energéticos y/o residuos de la

agroindustria, municipales, de la industria forestal y de otras industrias. Los biocombustibles de tercera y cuarta generación utilizan macro o microalgas, cuya fuente de carbono puede ser directamente dióxido de carbono de corrientes residuales. Estos organismos fotosintéticos poseen un rápido crecimiento en comparación con los cultivos terrestres y no requieren el empleo de suelos cultivables. La producción de etanol por fermentación de la biomasa algal y la producción de biodiesel a través de transesterificación del aceite algal tienen como desventaja los costosos procesos aguas abajo. Aunque se encuentra aún en la etapa de investigación, la producción de biocombustibles a partir de biomasa y microorganismos genéticamente modificados, con altas tasas de captación de CO₂, rendimientos y productividades resulta más que promisorio (Lasry Testa *et al.*, 2017).

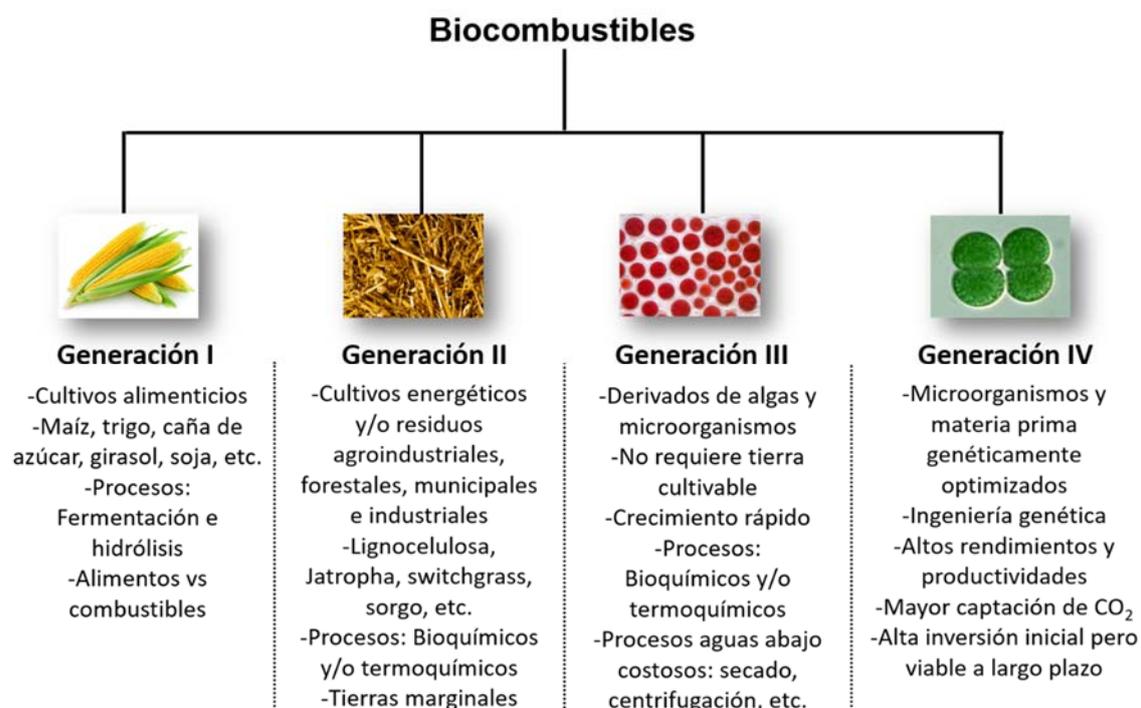


Figura 1.6. Principales características de las cuatro generaciones de biocombustibles. Modificado de: Vineet Singh *et al.* (2017).

En la Figura 1.7 se detallan las distintas rutas de producción de energía a partir de fuentes renovables dentro del marco de las biorrefinerías. El concepto de biorrefinería no es completamente nuevo, siendo muchas de las tecnologías de conversión de biomasa tradicionales (industria del azúcar, almidón y pulpa de papel) consideradas parcialmente como biorrefinerías. Sin embargo, varios aspectos económicos y ambientales como el calentamiento global, la conservación de la energía y la seguridad en el suministro, han impulsado la implementación de mejoras en dichas industrias dando lugar al desarrollo e implementación de aspectos de integración y optimización (Jong y Jungmeier, 2015).

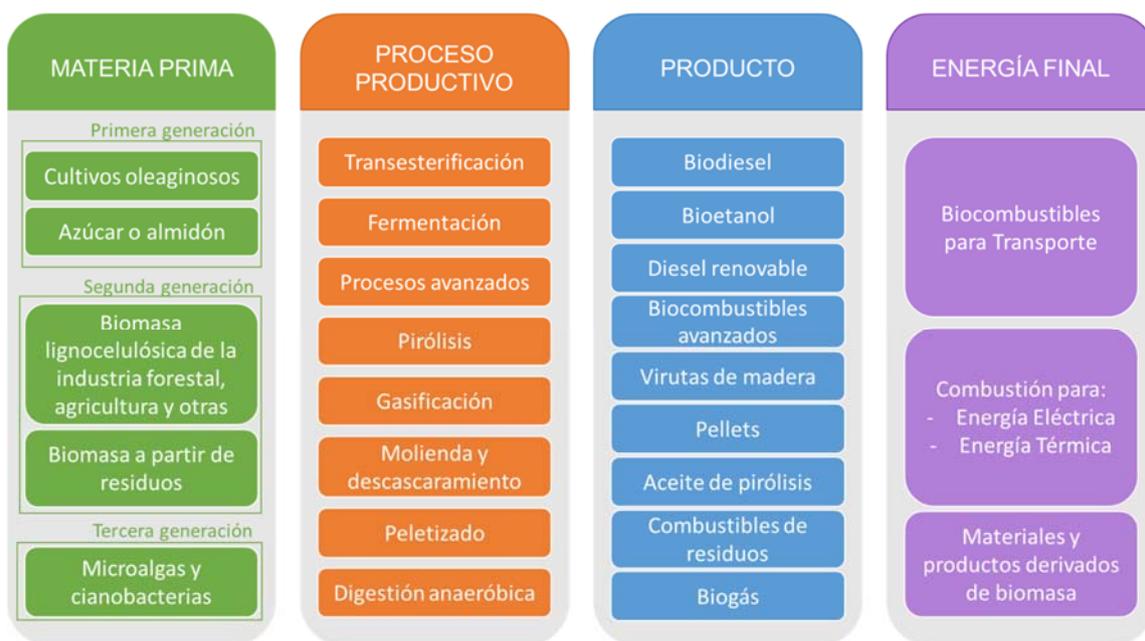


Figura 1.7. Posibles configuraciones de vías bioenergéticas: desde la biomasa hasta el uso final de energía. Fuente: IEA.com.

En la Tabla 1.1. se describen algunas de las compañías existentes que operan bajo el concepto de biorrefinería, detallando la materia prima y productos correspondientes.

Tabla 1.1. Listado de principales biorrefinerías. Fuente: Modificado de Amore *et al.* (2016)

Compañía	Locación	Materia Prima	Productos
Les Sohettes' Complex	Francia	Remolacha azucarera, trigo	Etanol, papel a base de paja, ácido succínico
Cargill Inc.	Estados Unidos	Cultivo de maíz	Aceite de maíz, azúcar, etanol, ácido láctico, ácido poli láctico
DuPont Tate & Lyle Bioproducts	Estados Unidos	Maíz	1,3-propanodiol
BALI Biorefinery	Noruega	Bagazo, abeto, eucaliptos y paja de trigo	Etanol, vainillina, lignosulfonatos
GranBio	Brasil	Paja de caña de azúcar y bagazo	Etanol, se espera producir otros productos
Abengoa's Biorefinery	Estados Unidos	Rastrojo de maíz, paja de trigo	Etanol y energía eléctrica
Beta Renewables Biorefinery	Italia	<i>Arundo donax</i> (caña gigante)	Etanol y energía eléctrica
CIMV built	Francia	Subproductos de la agricultura (paja de cereal, bagazo de caña de azúcar y de sorgo); residuos forestales; cultivos de plantas (<i>Miscanthus</i> , Cáñamo, Lino)	Lignina, jarabe de azúcar, pulpa de papel, bioetanol
Finnish energy company St1	Finlandia	Residuos biológicos y residuos de proceso de panaderías locales	Etanol
Lanzatech	1. Nueva Zelanda, China 2. Georgia 3. India	1. Gases de salida de planta de acero 2. Gas de síntesis de biomasa 3. Residuos sólidos urbanos	Etanol, ácido láctico, isobutileno, 1,4-butanodiol

Novamont	Italia	Almidón de maíz	Biopolímeros
Roquette site	Francia	Granos de cereal	Almidón modificado, proteínas y derivados, ciclodextrina, ácidos orgánicos y resinas
Süd-Chemie	Alemania	Residuos agrícolas	Bioetanol
ZeaChem	Estados Unidos	Madera	Se espera produzca biocomustibles y químicos como ácido acético, acetato de etilo, etanol, etileno, ácido propiónico, propanol y propileno.
SP Processum	Suecia	Residuos agrícolas	Energía, químicos y materiales
POET	Estados Unidos	Granos de maíz	Etanol, alimento para animales
West Fraser	Canadá	Madera de forestación	Paneles, pulpa, energía, papel prensa y chips de madera

1.2.1. Biorrefinerías en base a microalgas

Las microalgas son microorganismos unicelulares que tienen la capacidad de convertir la energía solar en energía química a través del proceso de fotosíntesis la cual puede ser descrita por la siguiente ecuación general:



La energía lumínica absorbida por la célula desencadena una serie de reacciones de óxido-reducción en una cadena transportadora de electrones que se llevan a cabo en los tilacoides del cloroplasto (Figura 1.8). El agua es utilizada como principal donador de electrones y su ruptura produce la liberación de O_2 y es por esto por lo que la fotosíntesis que realizan las microalgas se denomina

oxigénica y es el mismo proceso que se lleva a cabo en las plantas superiores y las cianobacterias. El transporte de electrones en la fotosíntesis está acoplado a la generación de un gradiente electroquímico a través de la membrana tilacoidal que es utilizado para sintetizar adenosín trifosfato (ATP) a través de la enzima ATP sintetasa. La forma oxidada de la nicotinamida adenina dinucleótido fosfato (NADP^+) actúa como aceptor final de electrones para dar lugar a su forma reducida NADPH. El ATP y el NADPH formados son utilizados en el ciclo de Calvin para la fijación de carbono inorgánico en forma de CO_2 en compuestos orgánicos que finalmente serán parte de la biomasa. Además de CO_2 y luz, los organismos fotosintéticos necesitan otros elementos tales como nitrógeno (N), fósforo (P), azufre (S) y otros elementos trazas. La fórmula molecular promedio de la biomasa algal es $\text{CO}_{0.48}\text{H}_{1.83}\text{N}_{0.11}\text{P}_{0.01}$ (Grobbelaar, 2004) aunque esta proporción en los elementos puede variar con la especie y las condiciones de cultivo.

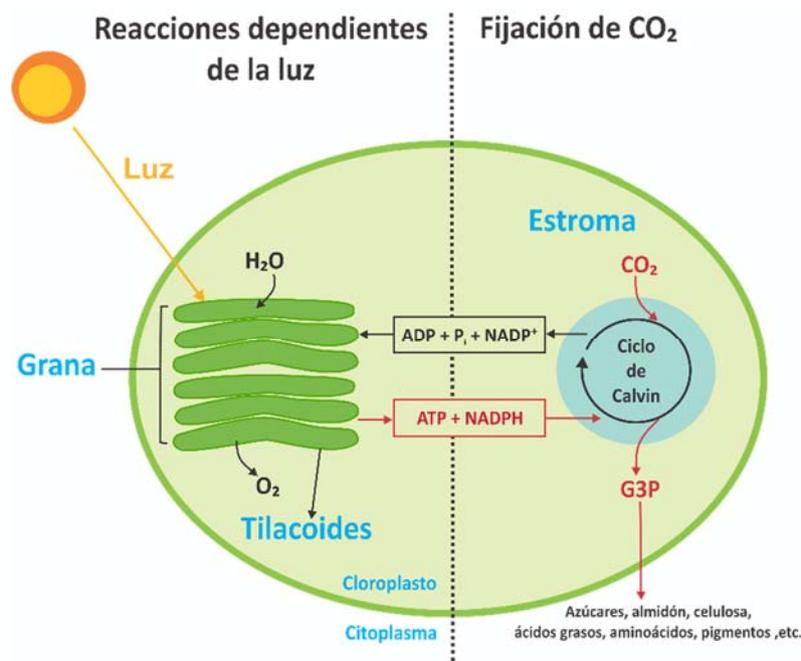


Figura 1.8. Representación esquemática de la fotosíntesis en los cloroplastos. Se pueden observar los procesos involucrados en las reacciones dependientes de luz

donde se produce a partir de la energía lumínica energía química en forma de (ATP) y poder reductor como NADPH que son utilizados por el ciclo de Calvin para fijar CO₂ para sintetizar esqueletos carbonados que serán los precursores de los distintos componentes de la biomasa, de compuestos de almacenamiento, etc. G3P: Gliceraldehido-3-fosfato, P_i: fósforo inorgánico

Las microalgas son de gran importancia ambiental ya que fijan más del 40% del carbono de la Tierra, además de ofrecer a la biósfera una considerable proporción de oxígeno. Su importancia ecológica radica en su abundancia, su extrema biodiversidad y la habilidad de sobrevivir en una variedad de ambientes, desde los muy extremos hasta moderados, como lagos de agua dulce y océanos (Norton *et al.*, 1996). A su vez, las microalgas son capaces de ajustar su composición metabólica en función de las condiciones de cultivo haciendo a éstas muy atractivas para el propósito de producir varios compuestos de interés comercial, sumado a la no competencia con tierras de cultivo y la posibilidad de uso de residuos como fuente de nutrientes. Los productos de alto valor comercial presentes en las microalgas incluyen ácidos grasos poliinsaturados, proteínas, pigmentos, antioxidantes, vitaminas y minerales. También, estudios más recientes indican que las microalgas pueden ser utilizadas para producir biocombustibles (Mata *et al.*, 2010) e hidrógeno (Dutta *et al.*, 2005). La Tabla 1.2 presenta datos sobre composición química de algunas especies de microalgas utilizadas industrialmente. A su vez, las principales aplicaciones comerciales para las microalgas se detallan en la Figura 1.9.

Tabla 1.2. Composición química para algunas microalgas. Modificada de: Christaki *et al.* (2016) y Pleissner y Eriksen (2012)

Microalga	Proteínas (%)	Lípidos (%)	Carbohidratos (%)
<i>Spirulina maxima</i>	60-70	4-9	8-14
<i>Chlorella vulgaris</i>	51-58	14-22	12-17
<i>Dunaliella salina</i>	39-61	14-20	14-18
<i>Aphanizomenon flos-aquae</i>	62	3	23
<i>Haematococcus pluvialis</i>	48	15	27
<i>Cryptheconidium cohnii</i>	12-15	12-15	70-76

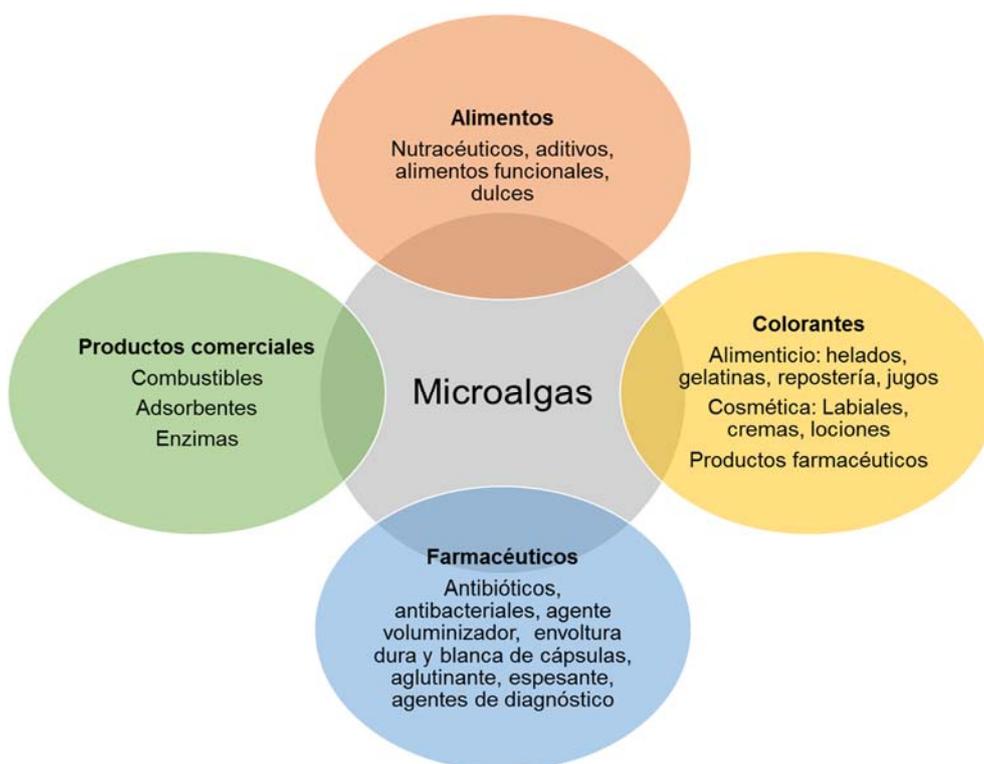


Figura 1.9. Aplicaciones comerciales para las microalgas en diversos campos. Fuente: Dufossé *et al.* (2005)

La biotecnología de las microalgas es un campo dinámico en el cual la producción de biomasa de microalgas es la principal aplicación en términos de mercado y volumen, seguida por la producción de colorantes, antioxidantes y otros compuestos. En la Tabla 1.3 se presenta un detalle sobre la producción mundial de las principales microalgas de uso industrial.

Tabla 1.3. Producción mundial, origen y aplicaciones de las principales especies de microalgas a nivel biotecnológico. Fuente: Spolaore *et al.* (2016)

Microalga	Producción (peso seco)	País	Aplicación y productos
<i>Spirulina</i>	3000 tn/año	China, India, USA, Myanmar, Japón	Nutrición, cosméticos, ficobiliprotínas,
<i>Chlorella</i>	2000 tn/año	Taiwán, Alemania, Japón	Nutrición, acuicultura, cosméticos
<i>Dunaliella salina</i>	1200 tn/año	Australia, Israel, USA, China	Nutrición, cosméticos; beta-caroteno
<i>Aphanizomenon flos-aquae</i>	500 tn/año	USA	Nutrición
<i>Haematococcus pluvialis</i>	300 tn/año	USA, India, Israel	Acuicultura; astaxantina
<i>Cryptheconidium cohnii</i>	240 tn DHA*	USA	DHA
<i>Schyzochytrium</i>	10 tn DHA*	USA	DHA

* DHA: ácido docosahexaenoico (ácido graso poliinsaturado)

Debido a la gran capacidad que las microalgas poseen en producir diversos productos en función de variaciones en las condiciones de cultivo, es que se piensa a éstas como base para el desarrollo de biorrefinerías integradas con el objetivo de producir biocombustibles, energía y productos de alto valor agregado. En el marco de esta tesis se considera el empleo de diversas especies de microalgas (*Chlorella vulgaris* y *Haematococcus pluvialis*) como base principal para la implementación y desarrollo de modelos para biorrefinerías integradas. El diseño e implementación de biorrefinerías requiere de la selección correcta de escala, ubicación, porfolio de productos, así como de la tecnología que será utilizada. Para cultivar, tratar y transformar la biomasa algal se requiere el desarrollo de nuevas tecnologías, siendo la logística un gran desafío para este tipo de industrias (Daoutidis *et al.*, 2013).

1.3. Ingeniería de Sistemas de Procesos

El término ingeniería en sistema de procesos (PSE) es relativamente reciente, sin embargo, la aplicación de los conocimientos de la ingeniería a los procesos industriales es casi tan antigua como el comienzo de la ingeniería química (Grossmann y Westerberg, 2010; Stephanopoulos y Reklaitis, 2011). Los desafíos actuales en PSE abarcan el diseño, operación y control de sistemas biológicos (células procariotas y eucariotas), redes complejas de reacciones químicas, procesos de auto ensamblaje y sistemas que integran procesos de ingeniería con procesos de micro y nano escala. Además, incluyen el modelado y optimización de biorrefinerías con el fin de aumentar la productividad y reducir el consumo energético, determinar el diseño de planta más económico, examinar opciones de re-diseño y mejoras de los procesos. En la transición de la biología y la química a la ingeniería, se encuentra el diseño y análisis de las unidades productivas, las cuales integran un proceso que a su vez se convierte en parte de un sitio con múltiples procesos. Finalmente, dicho sitio es parte de una empresa, impulsada por consideraciones comerciales. Grossmann y Westerberg (2010) enfatizan la importancia de la Ingeniería de Sistemas de Procesos como herramienta fundamental en los procesos de toma de decisiones, mediante el descubrimiento, diseño, fabricación y distribución de productos químicos en el contexto de numerosos objetivos contrapuestos.

Específicamente, en el diseño de biorrefinerías, Sammons *et al.* (2008) proponen un marco sistemático con el objetivo de optimizar el portfolio de productos y la configuración de procesos en biorrefinerías integradas. En su trabajo, determinan los costos variables y fijos de cada unidad de proceso mediante el uso de parámetros de rendimiento, conversión y uso de energía. El modelo de

optimización desarrollado permite seleccionar si un producto debe o no venderse y que ruta de procesamiento debe seguirse, en caso de haber distintas alternativas. Sharma *et al.* (2013) presentan un modelo de optimización estratégica para una biorrefinería con multiproductos a partir de la toma de decisiones respecto de la mezcla de materias primas, configuración de procesos, selección de productos y de la estructura de capital para dicho financiamiento. Čuček *et al.* (2014) desarrollaron un modelo multiperiodo de síntesis y optimización para maximizar la utilización sostenible de los recursos, teniendo en cuenta la competencia entre los combustibles y la producción de alimentos. Consideran la producción de bioetanol, biodiesel, FT-diesel, hidrógeno o gasolina verde de cultivos obtenidos a partir de alimentos (grano de maíz, trigo), residuos agrícolas (rastreo de maíz, paja de trigo), cultivos energéticos (“switchgrass”) y residuos de maderas, así como el aceite de cocina usado y microalgas. Sus resultados muestran que el “switchgrass” y las microalgas son materias primas prometedoras para la producción de biocombustibles. Bertran *et al.* (2015) proponen resolver el diseño óptimo de una biorrefinería para la producción de biodiesel a través de tres etapas diferentes: (i) etapa de síntesis, (ii) etapa de diseño y (iii) etapa de innovación. En la etapa de síntesis, las alternativas consideradas se representan en una superestructura, a partir de la cual se deriva y resuelve un problema de programación mixto entero lineal o no lineal (MILP o MINLP) para encontrar la red de procesamiento óptima para una función objetivo predeterminada. En la etapa de diseño, se simula y analiza la configuración de procesamiento seleccionada y se identifican los objetivos de mejora. Finalmente, se logra un diseño más sostenible en la etapa de innovación mediante la generación de soluciones innovadoras que satisfacen los objetivos

desde la etapa de diseño. Rabaçal *et al.* (2017) introducen una metodología sistemática para diseñar biorrefinerías integradas usando herramientas de ingeniería de sistemas de procesos que incluyen análisis de mercado, evaluación técnico-económica, análisis de costos e integración energética, evaluación de ciclo de vida, análisis de cadena de suministro, con el objetivo de satisfacer las necesidades de la industria forestal mediante la optimización multiobjetivo. Martín y Grossmann (2017) desarrollan un diseño conceptual para una biorrefinería integrada para la producción de biodiesel a partir de microalgas. El metanol necesario para la transesterificación del aceite de microalgas, se sintetiza a partir de dióxido de carbono e hidrógeno electrolítico. La electricidad necesaria para operar la instalación propuesta, se produce utilizando paneles solares o turbinas eólicas. El diagrama de flujo es formulado como un problema de programación mixto entero no lineal y la solución proporciona la fuente de energía óptima y las condiciones de operación durante un año para una producción promedio de 60 Mgal/año de biodiesel. La instalación requiere una inversión de aproximadamente 147 US\$MM para un costo de producción de 0,31 US\$/kg. Por su parte Gong y You (2017) aplican a la producción de diésel a partir de microalgas un estudio basado en la optimización de ciclo de vida (LCO, del acrónimo en inglés: *Life Cycle Optimization*). Este enfoque tiene en cuenta las consecuencias medioambientales que surgen a partir de cambios en el mercado (LCO consecuencial). La resolución del modelo no convexo propuesto bajo la optimización de ciclo de vida, arroja resultados significativamente menores para el caso consecuencial respecto al atribucional (donde la magnitud de la unidad funcional no afecta a los resultados, ya que están vinculados linealmente y donde

se supone no hay límites en cuanto a la demanda y capacidad de producción de bienes) .

En el marco de esta tesis se propone abordar el diseño óptimo de biorrefinerías desde la ingeniería de sistemas de procesos.

1.4. Objetivos de la tesis

1.4.1. Objetivo general

Desarrollo de modelos integrados de optimización para la obtención de biocombustibles y subproductos, para identificar esquemas y estrategias óptimas de producción económicamente viables y amigables con el medioambiente.

1.4.2. Objetivos específicos

- Desarrollar un modelo matemático para la optimización de la producción de biodiesel a partir de microalgas teniendo en cuenta la incorporación de un biodigestor anaeróbico y posterior ciclo combinado de calor y potencia con el objetivo de minimizar el consumo externo de energía y nutrientes.
- Formular un modelo de diseño óptimo para la producción de biodiesel a partir de microalgas, considerando tecnologías alternativas tanto para el cultivo microalgal como para la extracción de los lípidos correspondientes con el objetivo de maximizar los resultados económicos, así como analizar aspectos de seguridad para todas las alternativas propuestas.
- Formular un modelo de diseño óptimo para una biorrefinería integrada, cuyo producto principal es biodiesel, incluyendo la posibilidad de producción de otros productos de alto valor agregado a partir de microalgas y analizar la correspondiente factibilidad económica.

- Desarrollar un modelo de diseño óptimo para la producción de productos de alto valor agregado en base a microalgas, considerando restricciones operativas en pos de procesos verdes y sostenibles.
- Implementar balances de masa y energía, así como ecuaciones de diseño y cálculo de costos para las unidades más relevantes en los procesos de producción de biodiesel, generación de energía térmica y eléctrica, producción de biopolímeros y nutraceuticos.

1.5 Estructura de la tesis

La tesis se encuentra organizada en 6 capítulos como se detalla a continuación:

En el Capítulo 1 se presenta una descripción de la situación actual respecto al consumo energético y la necesidad de explorar e implementar procesos sustentables, evitando la contaminación del medio ambiente. A su vez se brinda una descripción general de biorrefinerías de primera, segunda y tercera generación, detallando materias primas en cada caso y productos obtenidos, así como también las ventajas y desafíos que presentan las biorrefinerías integradas, más específicamente en base a microalgas.

En el Capítulo 2 se propone un modelo de programación no lineal, para la optimización de una biorrefinería a partir de microalgas mediante la minimización del consumo externo de energía y nutrientes. Los procesos considerados se basan en un esquema propuesto por Strømme (2010). El modelo presenta las siguientes etapas: Cultivo de algas, Floculación y separación, Extracción de aceite, Transesterificación a biodiesel, Digestión anaeróbica, Depuración de CO₂ y Generación de energía térmica y eléctrica. En la tecnología propuesta, la torta residual de algas, obtenida luego de la extracción de lípidos, y el glicerol,

principal producto secundario en la producción de biodiesel, se envían a un digestor anaeróbico junto a fuentes externas de carbono con el fin de producir biogás y licores ricos en nutrientes requeridos para el crecimiento algal. El biogás, considerado como 60% CH_4 y 40% CO_2 , ingresa al depurador para obtener CO_2 , el cual se emplea como fuente de carbono para el desarrollo algal, y CH_4 . Éste último se alimenta a un ciclo combinado de calor y potencia con el objetivo de abastecer los requerimientos de energía térmica y eléctrica del proceso. El CO_2 , producto de la combustión del CH_4 , se emplea también como fuente de carbono al cultivo algal. Los residuos sólidos provenientes del biodigestor son utilizados como fertilizantes.

En el Capítulo 3 se formula un modelo de programación mixto entera no lineal para el diseño óptimo de una planta de producción de biodiesel basado en microalgas y se evalúan los riesgos asociados, contribuyendo así a procesos sostenibles y seguros. La función objetivo es la maximización del valor presente neto (VPN) teniendo en cuenta configuraciones alternativas para el cultivo de algas (estanque abierto y reactor fototubular) y la extracción de lípidos (deshidratación y posterior extracción de n-hexano, y la extracción combinada de etanol / n-hexano). A su vez, se incorpora en la superestructura una etapa de generación de energía térmica y eléctrica, así como de recirculación de nutrientes y manejo de residuos, en función de lo descrito en el capítulo anterior. Se implementan balances de masa, energía y ecuaciones de diseño y costos de los equipos involucrados en el proceso propuesto.

En el Capítulo 4 se aborda el diseño óptimo de una biorrefinería integrada basada en microalgas para la producción de biodiesel y productos de alto valor agregado. Dentro de las alternativas, se plantea la producción de PHB a partir

de glicerol (subproducto de la transesterificación de aceite a biodiesel) y de astaxantina, un carotenoide con propiedades antioxidantes. Se formula un modelo de programación mixto entera no lineal, en el que se incorporan diferentes alternativas en una superestructura, para la producción de compuestos de alto valor agregado, además de biodiesel a partir de microalgas. El modelo propuesto incluye balances de masa, energía, diseño y costos de los equipos involucrados en los procesos de producción y generación de energía térmica y eléctrica mediante la combustión en un ciclo combinado de calor y potencia del biogás generado en un digestor anaeróbico. La función objetivo es la maximización del valor presente neto (VPN).

En el Capítulo 5 se estudia el diseño óptimo de una biorrefinería integrada basada en microalgas mediante la formulación de un modelo de programación mixto entero no lineal (MINLP) para la producción del ketocarotenoide natural astaxantina, un potente antioxidante con aplicación en productos nutracéuticos, farmacéuticos, cosméticos e industrias alimentarias. Se implementan restricciones respecto de la relación entre la energía consumida y producida (NER), con el objetivo de asegurar autoabastecimiento en el consumo de energía térmica y el cumplimiento de normativas vigentes en Argentina respecto del consumo de energía eléctrica. Se incluye la posibilidad de producción de biodiesel, obtenido a partir de aceite de microalgas y/o de soja, y de biogás, obtenido a partir de las corrientes de desechos y/o de la digestión anaeróbica de las microalgas, a fin de reducir la dependencia de fuentes de energía externas. El biodiesel se produce a partir de la transesterificación del aceite, produciendo glicerol como subproducto. El glicerol se puede utilizar como materia prima para producir poli- β -hidroxibutirato (PHB). Se propone el uso del biopolímero

producido como envases para el producto final y de biodiesel para el transporte del mismo desde la locación de la planta hasta un centro de distribución, en pos de procesos verdes y sostenibles.

Finalmente, en el Capítulo 6 se presentan las conclusiones de esta tesis como así también las propuestas de trabajos futuros siguiendo esta línea de investigación.

Biorrefinería basada en microalgas para la producción de biodiesel

2.1. Introducción

Frente a la amplia demanda de combustibles fósiles, el aumento de precio de los mismos y el impacto que sus procesos productivos ocasionan al medioambiente, el desarrollo de nuevas tecnologías para la producción de biocombustibles ha estado en crecimiento a lo largo de los últimos años (Lynd *et al.*, 2008; Brennan y Owende, 2010; Milano, 2016). La producción de biocombustibles a partir de microalgas resulta una alternativa atractiva, siendo uno de los grandes desafíos, la reducción del consumo energético necesario para su producción a escala industrial (Sander y Murthy, 2010; Slade y Bauen, 2013, Martinez-Guerra y Gnaneswar Gude, 2016; Doshi *et al.*, 2016).

Con el objetivo de reducir el impacto del alto consumo energético, algunos autores enfocaron sus investigaciones en la búsqueda de optimizar la operación de las unidades tecnológicas más conocidas y utilizadas para la producción de biodiesel. Posada *et al.* (2016) tienen en cuenta la selección de diferentes condiciones de operación (velocidad de mezclado y períodos de inyección de gases de combustión) y disposición de los reactores de cultivo microalgal (longitud y número de unidades) con el fin de minimizar el requerimiento energético. Roux *et al.* (2017), por su parte, presentan las ventajas de la extracción de lípidos en base húmeda respecto a la tecnología en base seca, en lo referido al consumo energético. Esto se debe a que la ruta húmeda permite

evitar la etapa de secado, la cual involucra el mayor consumo de energía en una biorrefinería a partir de microalgas (U.S. DOE, 2010).

Asimismo, gran cantidad de proyectos de investigación y desarrollo de nuevas tecnologías se han enfocado en disminuir el consumo energético de los procesos productivos de biodiesel a partir de microalgas. Martín y Grossmann (2012) presentan en su trabajo una tecnología innovadora, desarrollada por la empresa Univenture Inc (Youngs y Cook, 2012), capaz de integrar la cosecha y el secado de la biomasa algal con bajo consumo energético. Esta técnica se basa en el uso de capilares, sistemas de membrana y secado por evaporación para obtener una biomasa algal húmeda al 5% con un consumo de 40 W para un flujo de 500 L/h. Por su parte, el secador “Delta” (van Gemert, 2009, van Poppel, 1998, 2000) muestra un enorme potencial como alternativa frente a los procesos existentes, ya que combina la biomasa algal, previamente deshidratada por un método mecánico, con esferas de acero caliente. Luego, la mezcla se seca al vacío para obtener un producto seco. Las esferas proporcionan grandes superficies de transferencia de calor, lo que permite temperaturas de secado bajas. Parte del calor de evaporación se recupera mediante un proceso de evaporación en múltiples etapas.

De manera complementaria, varios autores han enfocado sus estudios en la generación de energía a partir de corrientes residuales de la misma biorrefinería, con el objetivo de reducir el suministro de energía externa. Brentner *et al.* (2011) logran reducir en un 20% la demanda externa de energía utilizando el biogás producido en un digestor anaeróbico a partir la biomasa residual obtenida luego de la extracción de los lípidos. Como ventaja adicional, el licor rico en nutrientes, obtenido como coproducto de la digestión anaeróbica, se utiliza como fuente de

fósforo y nitrógeno para el cultivo algal. Por su parte, Elliot *et al.* (2012) observan un alto contenido de metano en el gas producto a partir de la gasificación catalítica de corrientes algales, lo que da lugar a una mayor eficiencia en la producción de energía, tanto térmica como eléctrica, en caso de que el metano sea introducido a un ciclo combinado de calor y potencia.

En el presente capítulo se formula un problema de programación no lineal (NLP acrónimo del inglés: *nonlinear programming*), basado en un modelo simplificado de una biorrefinería a partir de microalgas para la producción de biodiesel. En dicho modelo se incorporan las etapas de digestión anaeróbica, depuración de dióxido de carbono (CO₂) y generación de energía térmica y eléctrica a partir de un ciclo combinado de calor y potencia, con el objetivo de reducir el abastecimiento externo tanto de energía, como de nutrientes necesarios para el desarrollo algal. De esta manera, se evalúa el impacto que la incorporación de estas tecnologías tiene sobre el consumo energético del proceso productivo de biodiesel a partir de microalgas.

2.2. Descripción del Proceso

El esquema de proceso propuesto se basa en el descrito por Strømme (2010), y el mismo se compone por dos unidades productivas principales: 1) Producción de biodiesel a partir de microalgas y, 2) Manejo de residuos, generación de energía y recirculación de nutrientes. Esta última unidad comprende las etapas de digestión anaeróbica, depuración de dióxido de carbono y generación de energía térmica y eléctrica. En el esquema propuesto, la torta residual de algas, obtenida luego de la extracción de lípidos, y el glicerol, principal subproducto en la producción de biodiesel, son introducidos al digestor anaeróbico junto a

fuentes externas de carbono con el fin de producir biogás y licores ricos en nutrientes requeridos para el crecimiento algal. El biogás, considerado como 60% metano (CH_4) y 40% dióxido de carbono (CO_2), ingresa al depurador para obtener una corriente rica en CO_2 , la cual se emplea como fuente de carbono para el desarrollo algal. El CH_4 , es alimentado a un ciclo combinado de calor y potencia con el objetivo de abastecer los requerimientos de energía térmica y eléctrica del proceso. El CO_2 , producto de la combustión del CH_4 , también se utiliza como fuente de carbono al cultivo algal. Los residuos sólidos provenientes del biodigestor son utilizados como fertilizantes.

2.2.1. Proceso de producción de biodiesel a partir de microalgas

El proceso de producción de biodiesel a partir de microalgas (Fig. 2.1), comienza con el cultivo de la cepa para la obtención de biomasa con una alta productividad de lípidos. A continuación, se realiza la separación de la biomasa del medio de cultivo y se lleva a cabo el secado, para luego realizar la extracción de los lípidos con el objetivo final de obtener biodiesel a partir de la reacción de transesterificación.



Figura 2.1. Etapas del proceso de producción de biodiesel a partir de microalgas. Fuente: Arias Peñaranda *et al.* (2013)

2.2.1.1. Selección de la microalga y tipo de cultivo

Si bien las microalgas realizan fotosíntesis de manera más eficiente y su tasa de crecimiento es superior respecto a la de las plantas terrestres (Chisti, 2007), y a pesar de los avances tecnológicos, el aceite basado en microalgas implica altos costos de producción. Un factor importante para el éxito global de la producción de biocombustibles es la selección de la cepa de microalga, por lo que ésta debe realizarse teniendo en cuenta la productividad de los lípidos, el perfil lipídico y la robustez en su crecimiento (capacidad de la microalga en adaptarse a ambientes extremos asociados a factores tales como temperatura, salinidad, pH, etc., Brennan y Owende, 2010). Algunas cepas de microalgas, como *Botryococcus braunii*, tienen un alto potencial de almacenamiento de lípidos (75% en peso seco de células), pero su perfil lipídico no es apropiado para producir biodiesel puro bajo especificaciones de la *American Society of Testing and Materials* (ASTM) ya que presenta moléculas grandes de hidrocarburos alifáticos, de entre 29 y 34 carbonos (Tasić *et al.*, 2016). Esto, sumado a su baja tasa de crecimiento, hacen a esta especie poco atractiva como materia prima para la producción de biodiesel a escala industrial (Mata *et al.*, 2010; Tasić *et al.*, 2016).

Las microalgas bajo condiciones normales de cultivo presentan entre un 20% y un 50% de lípidos en peso seco, sin embargo, está demostrado que tanto el contenido de lípidos como el perfil de ácidos grasos de las microalgas varía no solo entre especies sino también en función de las condiciones del cultivo (Miao y Wu, 2006; Hu *et al.*, 2008; Converti *et al.*, 2009; Meng *et al.*, 2009; Mata *et al.*, 2010), del período de cosecha y la edad del cultivo (Mandal y Mallick, 2009; Widjaja *et al.*, 2009). Las condiciones de cultivo que afectan al contenido de lípidos y al correspondiente perfil lipídico incluyen factores abióticos como la

concentración de nutrientes, la calidad y cantidad de luz, la temperatura, el O₂, el CO₂, el pH, la salinidad y factores operacionales como mezclado y la edad del cultivo. Las especies predominantes de microalgas para la obtención de lípidos y su posterior conversión a biodiesel se encuentran dentro del grupo de las clorófitas o algas verdes (Arias Peñaranda *et al.*, 2013).

Existen dos alternativas principales para el cultivo de organismos fotoautótrofos, los cuales utilizan luz como fuente de energía y CO₂ como fuente de carbono para obtener energía química a través de la fotosíntesis (Huang *et al.*, 2010): sistemas de estanques abiertos (*Open Pond* u OP de sus siglas en inglés) (Fig. 2.2) y fotobiorreactores (*Photobioreactor* o PBR de sus siglas en inglés) (Fig. 2.3). Un estanque abierto comprende un canal oval cerrado, de ~ 0,25-0,4 m de profundidad, abierto al aire y con un sistema de agitación para hacer circular el agua y evitar la sedimentación. Los estanques o canalizaciones abiertas están forrados con plástico o cemento y el tamaño de los mismos varía entre 0,2 ha y 0,5 ha de tamaño. Por otra parte, los fotobiorreactores son sistemas cerrados de tubos transparentes, placas, bolsas o cúpulas hemisféricas (Fig. 2.3). En estos sistemas cerrados se intenta minimizar los volúmenes oscuros y son en los que se obtienen mejores rendimientos de biomasa debido a un mejor control del ambiente del cultivo microalgal, permitiendo proteger las cepas productivas en cierta medida, de contaminación, patógenos y depredadores, controlar la temperatura y eliminar los impactos relacionados con el clima de los estanques abiertos (precipitaciones, evaporación y fluctuaciones diurnas y estacionales de la temperatura). Como desventajas, se puede mencionar que los PBRs son generalmente más caros que los estanques abiertos y su demanda de energía también suele ser mayor (Kumar y Shankar Singh, 2016; Slade y Bauen, 2013).

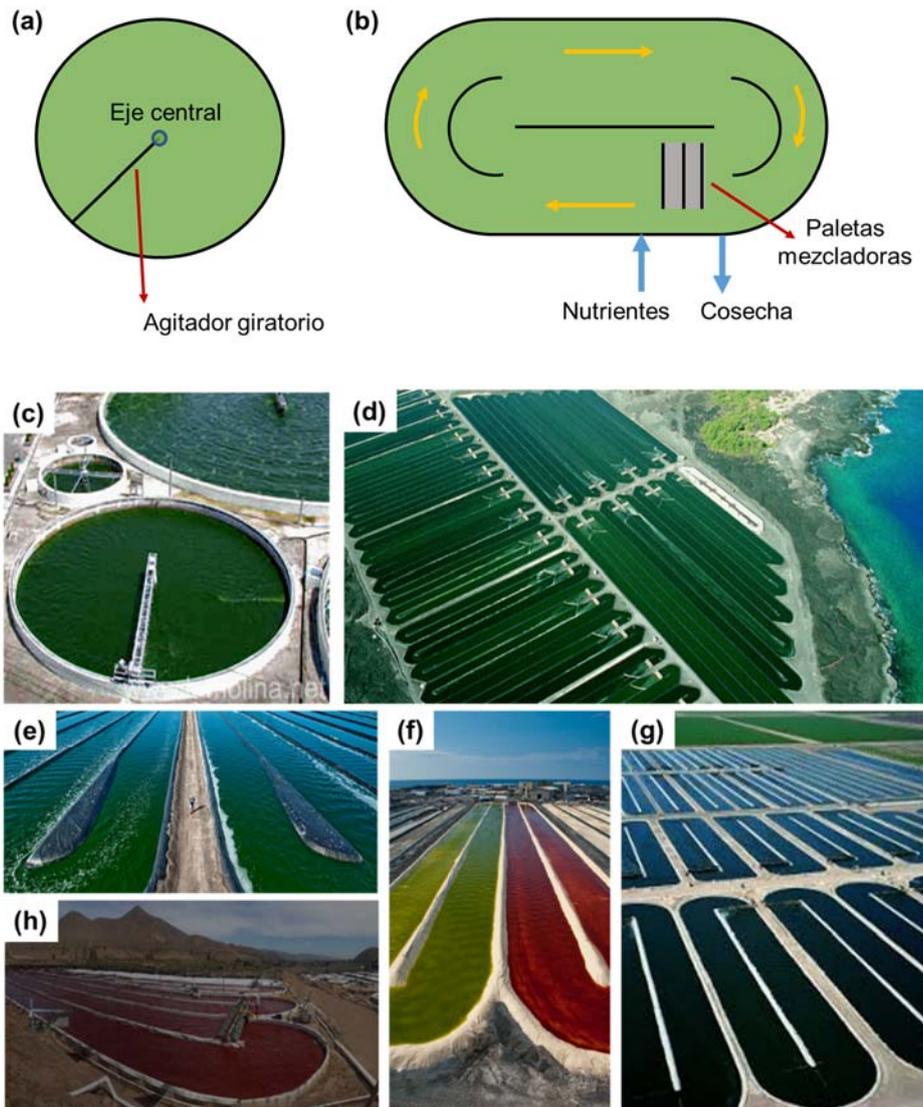


Figura 2.2 (a-b) Esquemas de sistemas de estanques abiertos; **(a)** Estanque cilíndrico; **(b)** Estanque de canalización con agitación por medio de ruedas; **(c-h)** Sistemas de producción de microalgas y cianobacterias a escala comercial. **(c)** Estanque cilíndrico para el cultivo de *Chlorella*, Chlorella Industries, Japón; **(d-f)** Estanques de canalización para el cultivo de *Spirulina* (verde) y *Haematococcus* (rojo), Cyanotech Corporation, Hawaii; **(g)** Estanques para producción de *Spirulina*, Earthrise, California, EEUU y **(h)** Estanques para la producción de astaxantina a partir de *Haematococcus pluvialis*, Alimtec, Alemania

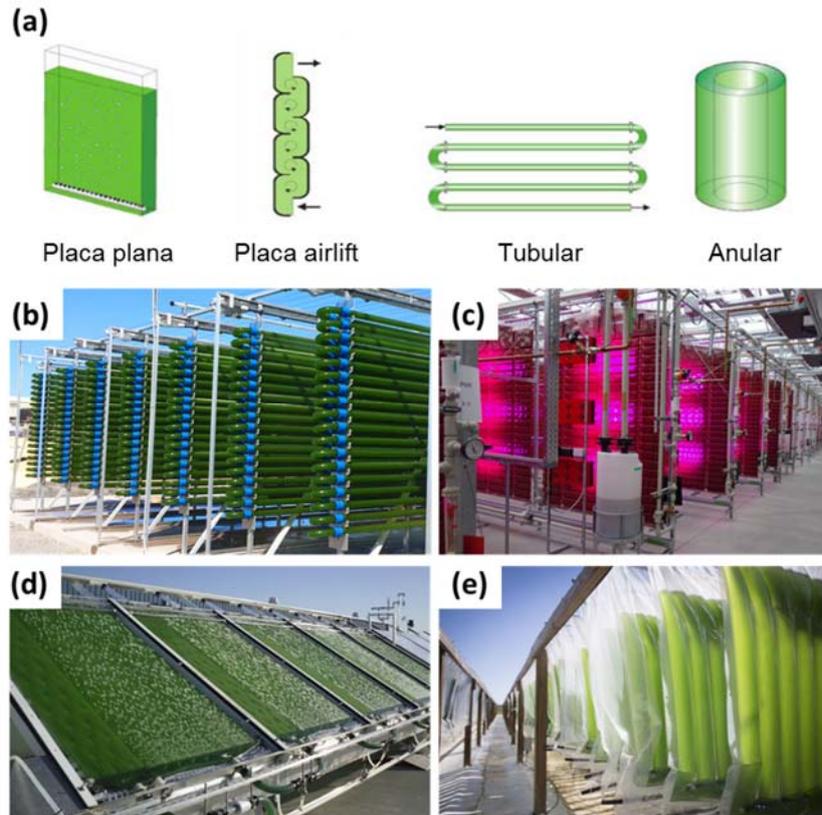


Figura 2.3 (a) Esquemas de los diferentes diseños de fotobiorreactores (PBR) Fuente: Schenk *et al.* (2008); (b-c) Sistemas de PBR de producción a escala comercial. (b) Sistema de PBR tubulares, Varicon Aqua Solutions Ltd, Reino Unido; (c) PBR tipo placa plana airlift para la producción de astaxantina a partir de *Haematococcus pluvialis*, Algamo, República Checa; (d) PBR tipo placa plana para la producción de biocombustibles, Joule Unlimited Co., Massachusetts, EEUU y (e) PBR tipo bolsa para producción de etanol a partir de cianobacterias, Algenol, Florida, EEUU

Los estanques abiertos solo usan luz solar, lo cual constituye una ventaja importante para la producción de algas debido al uso de un recurso natural libre (Brennan y Owende, 2009; Gebreslassie *et al.*, 2013). Sin embargo, la disponibilidad de luz solar depende del número de horas de sol de la zona, limitando así seriamente la eficiencia en áreas con baja radiación solar. En estos casos, se recomienda el uso de PBRs con una fuente de luz artificial que se utilice durante la noche (Fig. 2.3 (c)) para asegurar una tasa de crecimiento estable. Estos sistemas también permiten controlar las variables del proceso, permitiendo el crecimiento de una sola especie de microalgas durante largos

períodos, con menor riesgo de contaminación. Por lo tanto, las tasas de producción de biomasa en fotobiorreactores son mayores que en sistemas de estanques abiertos. La iluminación artificial permite una productividad continua, pero presenta requerimientos energéticos significativos, en comparación con los sistemas de estanques abiertos.

Cada uno de los sistemas presenta una serie de ventajas y desventajas, los cuales se resumen en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Ventajas y desventajas de sistemas abiertos y cerrados. Modificada de Harun *et al.* (2010)

Factor	Sistemas abiertos	Sistemas cerrados
Espacio requerido	Alto	Bajo
Pérdida de CO ₂	Alta	Baja
Temperatura	Altamente variable	Necesita enfriamiento
Limpieza	Ninguna	Requiere
Contaminación	Alta	Poco frecuente
Evaporación	Alta	Sin evaporación
Calidad de biomasa	Variable	Reproducibile
Costos de cosechado	Alto	Más bajos
Req. energéticos	Bajo	Alto

Según el Instituto de Investigación en Energía Solar (*Solar Energy Research Institute* o SERI por sus siglas en inglés), las especies más prometedoras para la producción de biodiesel son *Nannochloropsis salina* y *Dunaliella salina* por su elevada concentración de lípidos. El Laboratorio Nacional de Energía Renovable (*National Renewable Energy Laboratory* o NREL, por sus siglas en inglés) reportó que *Dunaliella*, *Scenedesmus* y *Chlorella* son los géneros más populares, cultivados con éxito a escala comercial para la obtención de biodiesel (Arias Peñaranda *et al.*, 2013).

En el esquema planteado en este capítulo de la presente tesis, se utiliza como referencia la microalga *Chlorella emersonii* cultivada en un reactor abierto, con

bajo contenido de nitrógeno, ya que ésta presenta alta productividad y contenido lipídico según reporta Illman *et al.* (2010). El sistema es alimentado con una fuente de nutrientes inorgánicos, principalmente nitrógeno y fósforo, así como también, de luz y CO₂. Se considera que los nutrientes son utilizados con perfecta eficiencia. El nitrógeno necesario para el crecimiento algal se provee en su totalidad a partir de la corriente residual del proceso de digestión anaeróbica. Asimismo, si bien esta corriente residual es rica en fósforo, se considera la posibilidad de un ingreso externo del mismo para cumplir con los requerimientos para el desarrollo del cultivo. El dióxido de carbono suministrado proviene de tres fuentes diferentes: a) a partir de la combustión del metano; b) de la depuración del biogás y c) por suministro externo a partir de gases de combustión de industrias vecinas, colaborando así en la reducción neta de emisiones de este gas de efecto invernadero al medioambiente.

2.2.1.2. Cosecha y secado

La recuperación y procesamiento de la biomasa de microalgas de un medio de cultivo son pasos esenciales para la producción de gran parte de los productos provenientes de microalgas. Las técnicas de recuperación de la biomasa microalgal pueden usarse de manera individual (en una sola etapa) o en combinación (en múltiples etapas) y la elección depende a menudo de la especie de microalga, la concentración de biomasa y calidad deseada del producto de interés. Existe una amplia gama de técnicas de separación sólido-líquido (Milledge y Heaven, 2013; Pahl *et al.*, 2012; Uduman *et al.*, 2010). El principal desafío en la selección de una tecnología apropiada para la producción de biocombustibles a partir de microalgas radica en que los procesos tradicionales

de concentración de microalgas demandan un alto consumo energético y son, por lo tanto, muy costosos y poco amigables con el medio ambiente.

Independientemente del sistema de cultivo empleado (estanque abierto o fotobiorreactores), la concentración de la biomasa microalgal es baja y generalmente se encuentra entre 0,1 y 4,0 g L⁻¹ en peso seco libre de cenizas (Pahl *et al.*, 2012). La concentración de la biomasa microalgal debe aumentarse sustancialmente para producir una suspensión concentrada, una pasta o un sólido seco, en función de los requerimientos asociados a las distintas operaciones de proceso y/o para reducir costos debido al almacenamiento, envasado y transporte de los productos. Todas las técnicas de separación sólido-líquido están basadas en restringir el líquido o los sólidos, en este caso fluido de cultivo y microalgas, respectivamente. Los procesos industriales más comunes incluyen filtración, sedimentación y flotación. Cualquier sistema de recuperación de biomasa microalgal debe ser capaz de manejar volúmenes extremadamente grandes, ser confiable, tener bajos costos de capital y operativos, de fácil operación y ser construidos con materiales compatibles con el medio de cultivo. Además, los sistemas de recuperación de biomasa deben permitir el reciclado del medio de cultivo y también ser lo suficientemente flexibles para manejar cualquier cambio físico, biológico y/o ambiental (Pahl *et al.*, 2012).

Con el fin de aumentar la concentración de la biomasa microalgal, pueden diseñarse etapas de procesamiento secuencial o multietapa empleando el método más adecuado, económico y sostenible para cada etapa. Según lo expuesto por Pahl *et al.*, 2012 las etapas generales en la recuperación de la biomasa son:

- Etapa I (recolección / concentración primaria): aumenta la concentración de biomasa en un factor de concentración de 10-20. El material conserva su consistencia fluida.
- Etapa II (espesamiento): espesa el concentrado primario por un factor de concentración adicional de 10 y genera un material con consistencia similar a la leche.
- Etapa III (deshidratación): deshidrata la biomasa espesada a aproximadamente 15-25% de sólidos y genera una pasta húmeda.
- Etapa IV (secado): elimina el agua no unida y posiblemente unida, generando un sólido seco y puede aumentar la estabilidad al minimizar el deterioro.

Debido a la naturaleza coloidal, el tamaño microscópico de las microalgas y la pequeña diferencia de densidad entre la biomasa y el fluido de cultivo, la mayoría de las técnicas de separación sólido-líquido no funcionan eficazmente sin alguna forma de pre-tratamiento o acondicionamiento. El pre-tratamiento, a menudo se basa en la desestabilización y agregación de las células de las microalgas mediante coagulación y floculación. En esta primera etapa del proceso de recolección masiva, se agrega un floculante a las células de microalgas con el fin de incrementar el tamaño de partícula. Los floculantes más comunes son polivalentes, como el cloruro férrico, sulfato de aluminio y sulfato férrico (Pahl *et al.*, 2012).

Actualmente, la mayoría de las especies de interés como materia prima para la producción de biodiesel se cultivan como células individuales, siendo éstas demasiado pequeñas para una filtración simple, y con poca diferencia entre su

densidad y la del medio de cultivo. Debido a esto, es de esperar que el primer módulo de recuperación de biomasa esté comprendido por dos etapas; por ejemplo, floculación, seguido de flotación o sedimentación por gravedad (Pahl *et al.*, 2012).

En el modelo formulado en el presente capítulo (ver esquema en la Fig. 2.5), cierto caudal de agua es bombeado desde la zona de cultivo para ser sometido al proceso de floculación donde se incorpora sulfato de amonio como coagulante, con una eficiencia del 90%. Luego, el lodo de algas y el agua se separan por sedimentación. El agua resultante de este proceso es utilizada para la etapa de depuración del biogás, con el objetivo de remover el CO₂ de dicha corriente. La corriente rica en CO₂ es reincorporada al estanque abierto con el objetivo de minimizar el consumo externo de agua y CO₂.

2.2.1.3. Extracción de lípidos

La producción de biodiesel a partir de microalgas consiste en la extracción de cuerpos lipídicos citosólicos que contienen grandes cantidades de triacilglicéridos (TAG). Dichos TAGs producen biodiesel por transesterificación con alcoholes de bajo peso. Debido a la presencia de gruesas y robustas paredes celulares, la liberación de los lípidos constituye un desafío importante para la producción de biodiesel (Ghasemi Naghdi *et al.*, 2016), ya que las técnicas actualmente en uso son derivadas de costosos métodos utilizados para cultivos oleaginosos terrestres (aceite de soja, aceite de maíz, etc).

Existen diversos métodos de extracción de aceite, dentro de los cuales podemos enumerar métodos químicos, mecánicos y enzimáticos. Los métodos químicos de extracción de lípidos incluyen la extracción por Soxhlet (material de

vidrio utilizado para la extracción de compuestos contenidos en un sólido, a través de un disolvente afín), la extracción por medio de fluidos supercríticos y la extracción acelerada con solventes. Entre los métodos mecánicos se encuentra el prensado, la extracción asistida por microondas y por ultrasonidos, entre otros (Mubarak *et al.*, 2015).

Actualmente, el método más ampliamente utilizado para extraer aceite de la biomasa de microalgas es la aplicación de solventes orgánicos tales como n-hexano, cloroformo, metanol, etanol, éter de petróleo, diclorometano e isopropanol (Ansari *et al.*, 2017; Collota *et al.*, 2017; Neves *et al.*, 2016). Esto se debe a la menor inversión de capital inicial requerida, aunque la adopción de un único método de extracción puede no ser suficiente para obtener el máximo rendimiento (Mubarak *et al.*, 2015). Por lo tanto, métodos de pre-tratamiento tales como ultrasonicación y métodos asistidos por microondas, combinados con extracción con solvente y prensa mecánica, pueden incrementar el rendimiento y con esto, la cantidad de lípidos microalgales disponibles. Si bien la técnica de extracción por medio de fluidos supercríticos utiliza solventes menos tóxicos, la inversión inicial asociada al equipamiento es alta (Yen *et al.*, 2015, Díaz y Brignole, 2009).

En este estudio se selecciona un método de extracción termo-mecánico debido a que existe un exceso de energía térmica generado a partir de la combustión del metano del biogás, producto del digestor anaeróbico. Se asume que el calor generado en el ciclo combinado de calor y potencia, es suficiente para extraer el aceite y para pre-tratar la torta algal (residuo de la extracción), fomentando su biodisponibilidad para la digestión anaeróbica. Se utiliza como referencia el

consumo energético necesario para la extracción de aceite en el proceso de producción de biodiesel a partir de colza (Jungbluth *et al.*, 2007). En esta etapa se obtiene una corriente de lípidos, los cuales serán posteriormente transformados a biodiesel y una corriente residual que es incorporada al digester anaeróbico con el fin de producir biogás, a la que denominamos torta algal, la cual esta compuesta por los carbohidratos y proteínas presentes en la biomasa algal.

2.2.1.4. Transesterificación

La transesterificación es la forma más usual de producción de biodiesel. Consiste en la reacción de un lípido con un alcohol, preferentemente de bajo peso molecular, para producir un éster y un subproducto, el glicerol. El proceso global se desarrolla a través de tres reacciones reversibles y consecutivas en las que los productos intermedios formados son los diglicéridos y monoglicéridos. Estequiométricamente, se requieren 3 moles de alcohol por cada mol de triglicérido, pero en la práctica se debe utilizar un exceso de alcohol para aumentar la formación de ésteres y facilitar la separación del glicerol. La velocidad de reacción se ve favorecida a mayores temperaturas. La reacción es lenta al principio por un corto tiempo, luego se acelera de forma rápida y finalmente disminuye de nuevo. En la reacción de transesterificación (ver Fig. 2.4) se utilizan catalizadores para mejorar la velocidad de reacción y el rendimiento final. Existen catalizadores ácidos (homogéneos y heterogéneos), catalizadores básicos (homogéneos y heterogéneos) y catalizadores enzimáticos.

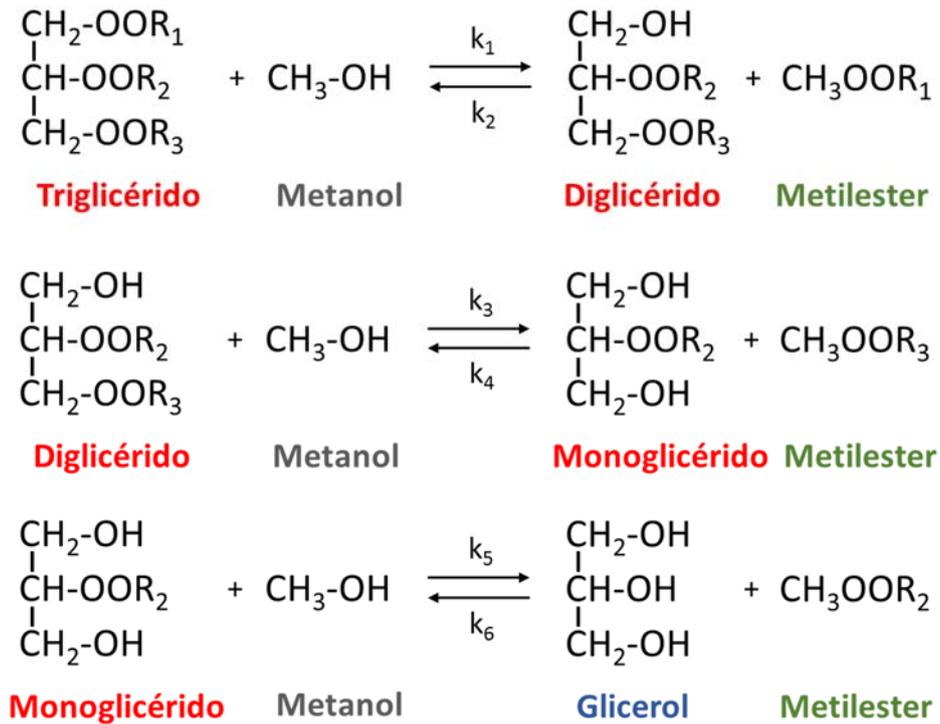


Figura 2.4. Reacciones de transesterificación

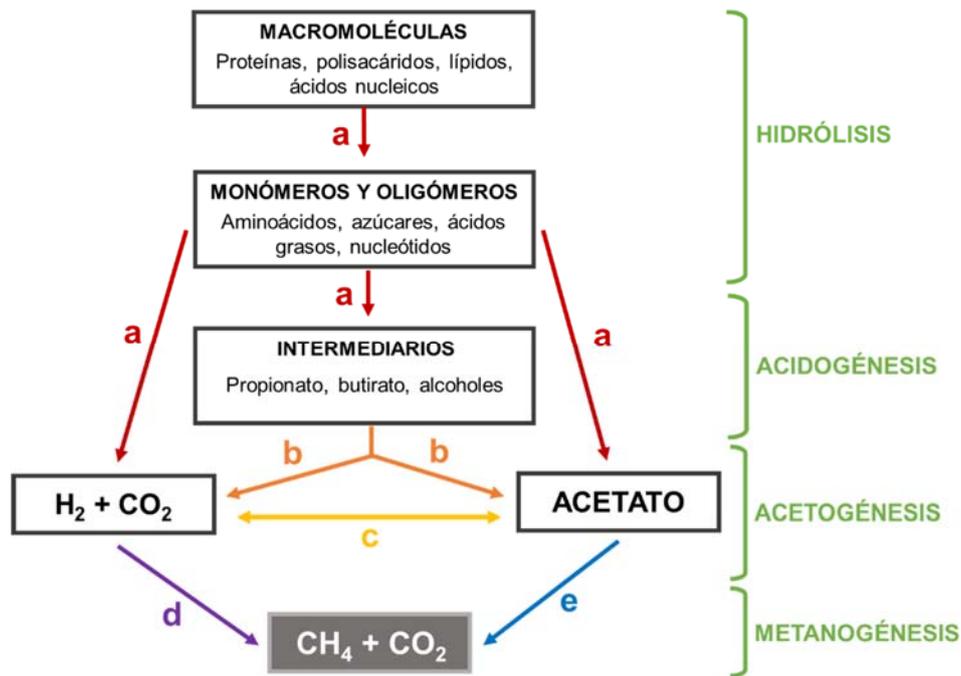
En el proceso propuesto en este trabajo se considera que el aceite es transformado a biodiesel utilizando como catalizador básico el hidróxido de sodio y como alcohol de bajo peso molecular el metanol. Se emplean también bajas cantidades de ácido fosfórico y esmectita. La mezcla resultante de la reacción de transesterificación posee dos fases, fase éster y fase glicerina, siendo esta última más densa que la primera lo que permite su separación por medio de un tanque de sedimentación. De la misma forma que para la extracción de aceite de la biomasa, el consumo energético necesario para la transesterificación se considera como el requerido para dicho proceso a partir de colza (Jungbluth *et al.*, 2007).

2.2.2. Manejo de residuos, generación de energía y recirculación de nutrientes

Con el fin de reducir el abastecimiento externo de energía eléctrica, así como de los nutrientes necesarios para el desarrollo algal, se propone la incorporación de las etapas de digestión anaeróbica, depuración de dióxido de carbono y generación de energía térmica y eléctrica a partir de un ciclo combiado de calor y potencia.

2.2.2.1. Digestión Anaeróbica

La digestión anaeróbica es el proceso por el cual se descompone material biodegradable en ausencia de oxígeno a través de un consorcio de microorganismos, pertenecientes a los dominios bacteria y arquea, que constituyen una comunidad sintrófica (Fig. 2.5). En esta comunidad, un grupo de microorganismos utiliza como sustrato los productos metabólicos de otro grupo, maximizando así la producción de energía obtenida a partir de la degradación de materia orgánica. Este proceso genera diversos gases, entre los cuales el dióxido de carbono y el metano son los más abundantes, pero también mineraliza parte del nitrógeno y fósforo orgánicos en amonio y fosfatos, que constituyen las formas biodisponibles en las que las algas pueden captar fósforo y nitrógeno para la producción de biomasa. La intensidad y duración del proceso anaeróbico varían dependiendo de diversos factores, entre los que se destacan la temperatura, la relación C/N y el pH.



- a- Bacterias fermentativas
- b- Bacterias acetogénicas productoras de hidrógeno
- c- Bacterias homoacetogénicas
- d- Arqueas hidrogenótrofas
- e- Arqueas acetoclásticas

Figura 2.5. Diagrama de las principales etapas y procesos metabólicos de la digestión anaeróbica

Yen y Brune (2006) sugieren, en función de los resultados obtenidos experimentalmente, una relación C/N entre 20-25/1 para la codigestión de residuos de papel y lodos algales, con el fin de maximizar la producción de metano.

Con el objetivo de reducir el consumo externo de energía a la hora de producir biodiesel a partir de microalgas, en este trabajo se propone la incorporación de un digester anaeróbico (DA) alimentado de desechos de papel, lodos de aguas residuales, glicerol (Ward *et al.*, 2014) y la torta residual del proceso de extracción de aceite. Como se mencionó anteriormente, el glicerol se obtiene como subproducto del proceso de transesterificación y puede también ser purificado para su posterior venta. En la etapa de extracción de aceite se obtiene

un residuo rico en proteínas y carbohidratos (torta algal) el cual puede ser utilizado para la elaboración de subproductos de alto valor agregado. Con el fin de minimizar los desechos generados en el sistema, como así también, de maximizar la producción de metano para lograr una total integración energética, en este capítulo se consideran ambas corrientes, glicerol y torta algal, como fuente de alimentación al biodigestor.

Como producto de la digestión anaeróbica se obtiene biogás, con un 60% de metano y 40% de CO₂. A su vez se obtiene un digestato el cual atraviesa una fase de deshidratación y separación de la fase líquida y sólida (separación / prensado). Los sólidos son utilizados como fertilizantes, mientras que el licor rico en nutrientes es reingresado al sistema en la etapa de cultivo, como fuente de nutrientes. Una simplificación del modelo es considerar que no hay emisiones desde el digestor.

2.2.2.2. Depuración de CO₂

El biogás obtenido en el proceso de digestión anaeróbica es presurizado y alimentado como corriente de fondo de una columna empacada donde se alimenta agua por el tope. El CO₂ es absorbido por la corriente de agua y recirculado al cultivo algal. Los parámetros relacionados a esta etapa del proceso (eficiencia, consumo de agua en función del caudal de CO₂ a remover y energía consumida) están dadas por Strømme, 2010.

2.2.2.3. Generación de energía térmica y eléctrica

En el modelo propuesto en el presente capítulo, se considera la siguiente distribución energética, a partir de la combustión del metano en un ciclo

combinado de calor y potencia: 32% se convierte a energía eléctrica, 55%, en calor y el resto es energía perdida en dicho proceso (Strømme, 2010).

La energía eléctrica se utiliza en las siguientes etapas: mezclado del cultivo algal, bombeo de todos los caudales del sistema, extracción de agua de la corriente cosechada, extracción de aceite, transesterificación, operación del biodigestor, depuración de CO₂, inyección de CO₂ al cultivo algal, extracción de agua del digestato obtenido en el biodigestor.

Por otro lado, se considera que la energía térmica producida se emplea en la extracción de aceite, transesterificación, pre-tratamiento de la biomasa y con el fin de mantener una temperatura óptima de procesamiento en el biodigestor anaeróbico.

2.3. Modelo Matemático

En este capítulo se formula un modelo de programación no lineal (NLP) con el objetivo de evaluar el desarrollo de una biorrefinería en base algal para la producción de biodiesel, según el esquema propuesto en la Fig. 2.6. El objetivo es analizar la posibilidad de autoabastecimiento energético y reducción de consumo externo de nutrientes. El modelo se implementa en GAMS (Brooke *et al.*, 2013) y la formulación general del mismo, se expresa de la siguiente manera:

$$\text{Min } Z = f(x) \quad (2.1)$$

s.a.

$$g(x) \leq 0 \quad (2.2)$$

$$h(x) = 0 \quad (2.3)$$

$$x^L \leq x \leq x^U \tag{2.4}$$

donde en la Ec. (2.1) se describe la función objetivo (Z) a minimizar que, en este caso, corresponde a la diferencia entre la energía total consumida y la energía total producida. De esta manera, se pretende lograr el autoabastecimiento del sistema y permitir la eventual entrega de energía extra a la red. La Ec. (2.2) representa las restricciones de desigualdad del problema ($g(x)$), que incluyen cotas sobre la relación C/N y sobre las emisiones de CO_2 en el sistema, con la posibilidad de incorporar corrientes residuales ricas en este gas proveniente de otras industrias. La Ec. (2.3) representa las restricciones de igualdad del sistema ($h(x)$), que incluyen los balances de masa de cada etapa y consumos energéticos. Por último, la Ec. (2.4) describe el dominio de las variables.

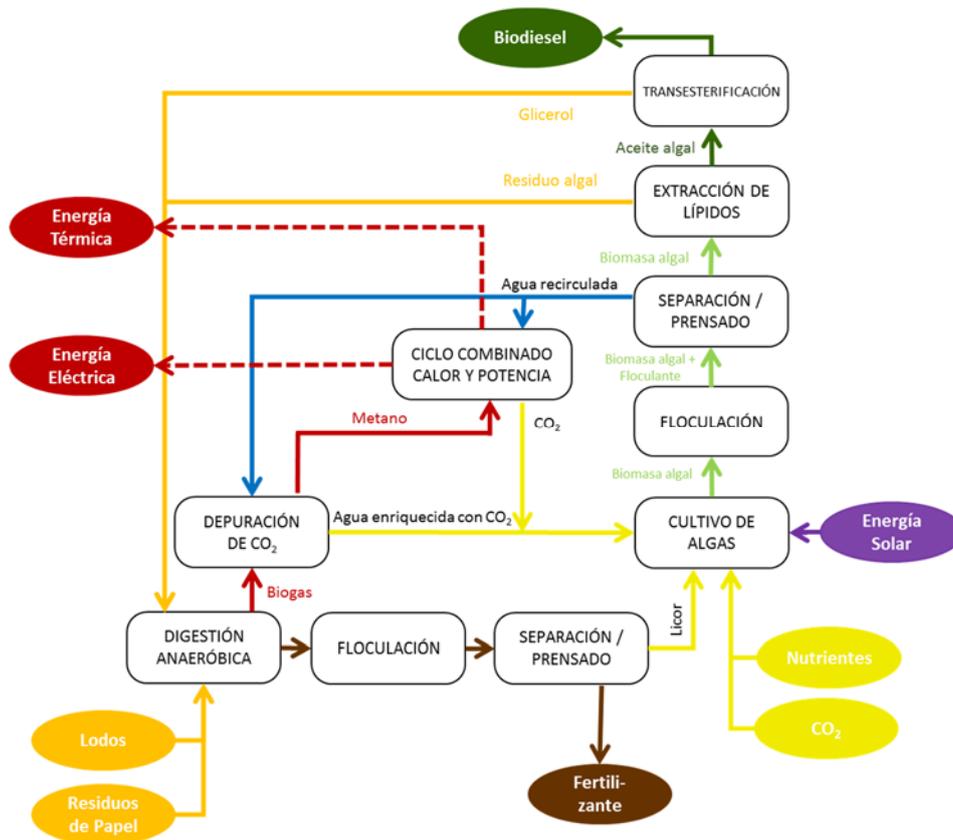


Figura 2.6. Esquema propuesto para el desarrollo del modelo

La descripción de cada una de las variables, y sus correspondientes unidades, así como los parámetros considerados en el modelo, se encuentran detallados en las Tablas 2.2 y 2.3, respectivamente.

Tabla 2.2. Descripción de las variables consideradas en el modelo matemático propuesto

Variable	Descripción
A_{OP}	Área de cultivo necesaria (m^2)
m_{al}	Biomasa algal producida (kg/día)
Q_{evap}	Caudal volumétrico de agua evaporada ($m^3/día$)
N_{req}	Caudal másico de nitrógeno necesario para el cultivo algal (kg/día)
P_{req}	Caudal másico de fósforo necesario para el cultivo algal (kg/día)
CO_{2req}	Caudal másico de dióxido de carbono necesario para el cultivo algal (kg/día)
Q_1	Caudal volumétrico a la salida del cultivo algal, que ingresa al tanque de sedimentación ($m^3/día$)
m_{floc}	Caudal másico de floculante necesario para separar la biomasa del cultivo algal (kg/día)
Q_2	Caudal volumétrico de lodo algal a la salida del tanque de sedimentación ($m^3/día$)
Q_{r1}	Caudal volumétrico de recirculación de agua proveniente del tanque de sedimentación ($m^3/día$)
Q_3	Caudal volumétrico de lodo algal a la salida de la etapa de prensado ($m^3/día$)
Q_{r2}	Caudal volumétrico de recirculación de agua proveniente de la etapa de prensado ($m^3/día$)
m_{lip}	Caudal másico de lípidos producidos (kg/día)
m_{met}	Caudal másico de metanol necesario para la reacción de transesterificación (kg/día)
m_{hso}	Caudal másico de hidróxido de sodio necesario para la reacción de transesterificación (kg/día)
m_{bd}	Caudal másico de biodiesel producido (kg/día)

m_{glc}^{DA}	Caudal másico de glicerol producido y enviado al digestor anaeróbico (kg/día)
E_{bd}	Energía contenida en el biodiesel producido (kWh/día)
Q_{bd}	Caudal volumétrico de biodiesel producido (m ³ /día)
CN_{op}	Relación C/N de operación en el digestor anaeróbico
γ_{ral}	Fracción en peso de residuo algal presente en la corriente de entrada al digestor anaeróbico
γ_{lod}	Fracción en peso de lodos de aguas residuales presentes en la corriente de entrada al digestor anaeróbico
γ_{pds}	Fracción en peso de papel de desecho presente en la corriente de entrada al digestor anaeróbico
γ_{glc}	Fracción en peso de glicerol presente en la corriente de entrada al digestor anaeróbico
m_{tot}^{DA}	Caudal másico total que ingresa al digestor anaeróbico (kg/día)
m_{ral}^{DA}	Caudal másico de residuo algal que ingresa al digestor anaeróbico (kg/día)
m_{lod}^{DA}	Caudal másico de lodos de aguas residuales que ingresan al digestor anaeróbico (kg/día)
m_{pds}^{DA}	Caudal másico de papel de desecho que ingresa al digestor anaeróbico (kg/día)
$m_{tot_sv}^{DA}$	Caudal másico de sólidos volátiles totales que ingresa al digestor anaeróbico (kg/día)
$m_{tot_snv}^{DA}$	Caudal másico de sólidos no volátiles totales que ingresa al digestor anaeróbico (kg/día)
$m_{ral_sv}^{DA}$	Caudal másico de sólidos volátiles presentes en el residuo algal que ingresa al digestor anaeróbico (kg/día)
$m_{lod_sv}^{DA}$	Caudal másico de sólidos volátiles presentes en lodos de aguas residuales que ingresan al digestor anaeróbico (kg/día)
$m_{pds_sv}^{DA}$	Caudal másico de sólidos volátiles presentes en el papel de desecho que ingresa al digestor anaeróbico (kg/día)
$m_{glc_sv}^{DA}$	Caudal másico de sólidos volátiles presentes en el glicerol que ingresa al digestor anaeróbico (kg/día)
C_{ent}^{DA}	Concentración a la entrada del digestor anaeróbico (kg/m ³)
Q_{AD}	Caudal volumétrico que ingresa al digestor anaeróbico (m ³ /día)

m_{sal}^{DA}	Caudal másico que egresa del digestor anaeróbico (kg/día)
C_{sal}^{DA}	Concentración a la salida del digestor anaeróbico (kg/m ³)
C_N^{DAsal}	Concentración de nitrógeno disuelto a la salida del digestor anaeróbico (kg/m ³)
C_P^{DAsal}	Concentración de fósforo disuelto a la salida del digestor anaeróbico (kg/m ³)
NP	Relación nitrógeno – fósforo en el licor de salida del digestor anaeróbico
v_{bg}	Caudal volumétrico de biogás producido (m ³ /día)
E_{bg}	Energía contenida en el biogás producido (kWh/día)
v_{CH_4}	Caudal volumétrico de metano producido (m ³ /día)
m_{fert}	Caudal másico de fertilizante producido (kg/día)
m_{floc2}	Caudal másico de floculante necesario para separar el fertilizante del digestato (kg/día)
Q_{dep}	Caudal volumétrico de agua necesaria para la depuración del biogás (m ³ /día)
$CO2_{bg}$	Caudal másico de dióxido de carbono presente en el biogás producido (kg/día)
Q_{dif}	Caudal volumétrico de agua que es necesario incorporar para la depuración de biogás (m ³ /día)
EE_{prod}	Energía eléctrica producida en el CHP (kWh/día)
HE_{prod}	Energía térmica producida en el CHP (kWh/día)
$E_{perdida}$	Energía perdida en el CHP (kWh/día)
N_{rec}	Caudal másico de nitrógeno recirculado al cultivo algal a partir del licor obtenido en el digestor anaeróbico (kg/día)
P_{rec}	Caudal másico de fósforo recirculado al cultivo algal a partir del licor obtenido en el digestor anaeróbico (kg/día)
P_{ext}	Caudal másico de fósforo alimentado externamente para cubrir los requerimientos en el cultivo algal (kg/día)
$CO2_{rec}$	Caudal másico de dióxido de carbono recirculado al cultivo algal (kg/día)
$CO2_{CHP}$	Caudal másico de dióxido de carbono proveniente de las emisiones del CHP (kg/día)

$CO2_{ext}$	Caudal másico de dióxido de carbono alimentado externamente para cubrir los requerimientos en el cultivo algal (kg/día)
EE_{con}	Energía eléctrica total consumida (kWh/día)
EE_{DA}	Energía eléctrica consumida en el digestor anaeróbico (kWh/día)
EE_{dep}	Energía eléctrica consumida en la depuración de biogás (kWh/día)
EE_{OP}	Energía eléctrica consumida en el cultivo algal (kWh/día)
EE_{bom}	Energía eléctrica consumida para bombear los caudales más representativos (kWh/día)
EE_{iny}	Energía eléctrica consumida para inyectar al cultivo algal el dióxido de carbono (kWh/día)
EE_{pr1}	Energía eléctrica consumida en el prensado a salida del digestor anaeróbico (kWh/día)
EE_{pr2}	Energía eléctrica consumida en el prensado luego de la floculación del cultivo algal (kWh/día)
EE_{pr}	Energía eléctrica consumida en prensado (kWh/día)
EE_{ext1}	Energía eléctrica consumida para el prensado necesario en la extracción de lípidos (kWh/día)
EE_{ext2}	Energía eléctrica consumida para el refinamiento necesario en la extracción de lípidos (kWh/día)
EE_{ext}	Energía eléctrica consumida en la etapa de extracción de lípidos (kWh/día)
EE_{trs}	Energía eléctrica consumida en la etapa de transesterificación (kWh/día)
HE_{DA}	Energía térmica consumida en el digestor anaeróbico (kWh/día)
HE_{ext}	Energía térmica consumida en la etapa de extracción de lípidos (kWh/día)
HE_{trs}	Energía térmica consumida en la etapa de transesterificación (kWh/día)
HE_{con}	Energía térmica total consumida (kWh/día)
Z	Diferencia entre la energía consumida y producida (kWh/día)

Tabla 2.3. Descripción de los parámetros considerados en el modelo matemático propuesto (Strømme, 2010)

Parámetro	Descripción	Valor
$prod_{OP}$	Productividad algal (kg alga/m ² día)	0,02553

σ_{evap}	Coefficiente de evaporación (m ³ /kg biomasa algal)	0,004
N_{2A}	Relación nitrógeno requerido como nutriente por unidad de biomasa producida (kg N / kg biomasa algal)	0,045470
P_{2A}	Relación fósforo requerido como nutriente por unidad de biomasa producida (kg P/ kg biomasa algal)	0,010
D_{2A}	Relación dióxido de carbono requerido como nutriente por unidad de biomasa producida (kg CO ₂ / kg biomasa algal)	1,6
C_{al1}	Concentración de biomasa algal producida por unidad de volumen de cultivo (kg biomasa algal /m ³)	1,1
η_{floc}	Eficiencia de floculación	0,9
FAL	Relación floculante requerido por unidad de biomasa a separar (kg floculante / kg biomasa algal)	0,00405
C_{al2}	Concentración de biomasa algal por unidad de volumen de cultivo luego de la floculación (kg biomasa algal /m ³)	20
C_{al3}	Concentración de biomasa algal por unidad de volumen de cultivo luego del prensado (kg biomasa algal /m ³)	200
x_L^{al}	Fracción de lípidos presentes en el alga	0,61
MEL	Relación metanol requerido por unidad de lípido a transesterificar (kg metanol/ kg lípido)	0,1105
HSL	Relación hidróxido de sodio requerido por unidad de lípido a transesterificar (kg NaOH / kg lípido)	0,1105
ω	Fracción de lípidos convertidos en biodiesel	0,9727
β_{glc}	Relación entre la cantidad de glicerol producido por unidad de biodiesel producido (kg glicerol / kg biodiesel)	0,109
E_{bd_kg}	Poder calorífico del biodiesel (kWh/kg biodiesel)	10,35
ρ_{bd}	Densidad del biodiesel (kg/m ³)	880
CN_{ral}	Relación Carbono-Nitrógeno en el residuo algal	4,214
CN_{lod}	Relación Carbono-Nitrógeno en el lodo proveniente de aguas residuales	7,2
CN_{pds}	Relación Carbono-Nitrógeno en el papel de desecho	126
CN_{glc}	Relación Carbono-Nitrógeno en el glicerol	50
x_P^{al}	Fracción de proteínas presentes en el alga	0,28

x_C^{al}	Fracción de carbohidratos presentes en el alga	0,11
x_{sv}^{ral}	Fracción de sólidos volátiles en el residuo algal	0,9
x_{sv}^{lod}	Fracción de sólidos volátiles en el lodo	0,72
x_{sv}^{pds}	Fracción de sólidos volátiles en el papel de desecho	0,92
x_{sv}^{glc}	Fracción de sólidos volátiles en el glicerol	1
PS_{lod}	Peso seco del lodo por unidad de volumen (kg/m ³)	10
PS_{pds}	Peso seco del papel de desecho por unidad de volumen (kg/m ³)	486
PS_{glc}	Peso seco del glicerol por unidad de volumen (kg/m ³)	500
β_{sv}	Porcentaje de degradación de los sólidos volátiles en el digestor anaeróbico (%)	60
BSV	Relación entre el volumen de biogás producido y la masa de sólidos volátiles que ingresan al digestor (m ³ biogás / kg sólidos volátiles)	0,537
$x_{ch_4}^{bg}$	Fracción de metano en el biogás producido	0,6
$E_{CH_4, u}$	Energía contenida en una unidad de volumen de metano (kWh/m ³ metano)	10,49
$F2D$	Relación floculante requerido por unidad de biomasa a la salida del digestor anaeróbico (kg floculante / kg digestato)	5,086x10 ⁻⁵
S_{co2}	Solubilidad del dióxido de carbono a 25°C y 100 kPa (kg CO ₂ / m ³ agua)	1,45
η_{dep}	Eficiencia del proceso de depuración del biogás	0.75
EE_{CHP}	Fracción de la energía contenida en el biogás, convertida en energía eléctrica en el CHP	0,32
HE_{CHP}	Fracción de la energía contenida en el biogás, convertida en energía térmica en el CHP	0,55
α_N	Porcentaje de mineralización de nitrógeno en el digestor anaeróbico (%)	60
N_{ral}	Fracción de nitrógeno presente en el residuo algal	0,12955
N_{lod}	Fracción de nitrógeno presente en los lodos de aguas residuales	0,071
N_{pds}	Fracción de nitrógeno presente en el papel de desecho	0,0039

N_{glc}	Fracción de nitrógeno presente en el glicerol	0
α_p	Porcentaje de mineralización de fósforo en el digestor anaeróbico (%)	20
P_{ral}	Fracción de fósforo presente en el residuo algal	0,03166
P_{lod}	Fracción de fósforo presente en los lodos de aguas residuales	0,0278
P_{pds}	Fracción de fósforo presente en el papel de desecho	0
P_{glc}	Fracción de fósforo presente en el glicerol	0
x_{co2}^{bg}	Fracción de dióxido de carbono contenida en el biogás	0.4
W_{co2}	Peso específico del dióxido de carbono (kg CO ₂ /m ³ CO ₂)	1,87
W_{ch4}	Peso específico del metano (kg metano/m ³ metano)	0,68
β_{co2}	Relación de dióxido de carbono emitido por unidad de masa de metano quemado (kg CO ₂ / kg metano)	2,56
EER_{AD}	Energía eléctrica necesaria para el proceso de digestión anaeróbica por unidad de biogás producido (kWh/m ³ biogás)	0,25
EER_{OP}	Energía eléctrica necesaria para el mezclado del cultivo algal, por unidad de área (kWh/ día m ²)	8,9508
EER_{dep}	Energía eléctrica necesaria para la depuración del biogás, por unidad de metano producido (kWh/m ³ metano)	0,5
JKW	Factor de conversión de Joule a kWh (kWh/J)	2,8 x10 ⁻⁷
ρ_{wr}	Densidad del agua (kg / m ³)	1000
g	Aceleración de la gravedad (m/s ²)	9,8
h	Altura a la que deben ser elevados todos los caudales (m)	2
η_{bom}	Eficiencia de la bomba	0.8
EER_{iny}	Energía eléctrica necesaria por unidad dióxido de carbono inyectado (kWh/kg CO ₂)	0,022
EER_{pr}	Energía eléctrica necesaria por unidad de caudal a ser prensado (kWh/m ³)	0,01449
EER_{ext1}	Energía eléctrica necesaria para el prensado en la extracción de lípidos, por unidad de lípidos (kWh/kg lípidos)	0,1
EER_{ext2}	Energía eléctrica necesaria para la refinación en la extracción de lípidos, por unidad de lípidos (kWh/kg lípidos)	0,0061

EER_{trans}	Energía eléctrica necesaria en el proceso de transesterificación por unidad de biodiesel producido (kWh/kg biodiesel)	0,0422
HER_{AD}	Energía térmica necesaria para el proceso de digestión anaeróbica, por unidad de biogás producido (kWh/m ³ biogás)	1,118
HER_{ext}	Energía térmica necesaria para el proceso de extracción de lípidos, por unidad de lípidos (kWh/m ³ lípidos)	0,500892
HER_{trans}	Energía térmica necesaria en el proceso de transesterificación por unidad de biodiesel producido (kWh/kg biodiesel)	0,258664

El detalle de las ecuaciones correspondientes a cada etapa, se presenta a continuación.

Cultivo de microalgas

El área de cultivo necesaria (A_{OP}) se calcula a través de la Ec. (2.5) teniendo en cuenta la productividad algal ($prod_{OP}$) y el caudal de biomasa producida (m_{al}).

El caudal de agua evaporado (Q_{evap}) se obtiene en función de un coeficiente de evaporación por unidad de biomasa producida (σ_{evap}), Ec (2.6)

$$A_{OP} = m_{al}/prod_{OP} \quad (2.5)$$

$$Q_{evap} = m_{al} \cdot \sigma_{evap} \quad (2.6)$$

El cálculo de nutrientes y dióxido de carbono necesarios para el cultivo algal (N_{req} , P_{req} y $CO2_{req}$) se realiza a partir de las siguientes ecuaciones:

$$N_{req} = N2A \cdot m_{al} \quad (2.7)$$

$$P_{req} = P2A \cdot m_{al} \quad (2.8)$$

$$CO2_{req} = D2A \cdot m_{al} \quad (2.9)$$

Donde $N2A$, $P2A$ y $D2A$ son las cantidades necesarias de nitrógeno, fósforo y dióxido de carbono, respectivamente, en masa por unidad de biomasa producida.

El caudal a la salida del estanque abierto (Q_1) se calcula a partir de la Ec. (2.10) donde η_{floc} corresponde a la eficiencia de floculación y C_{al1} a la concentración de biomasa algal por volumen de agua de cultivo. Q_1 es enviado a un tanque de sedimentación donde se le agrega un floculante con el objetivo de separar la biomasa algal.

$$Q_1 = (m_{al} \cdot \eta_{floc}) / C_{al1} \quad (2.10)$$

Floculación

El caudal másico de floculante necesario en el proceso de cosecha de la biomasa algal, se obtiene a partir de la Ec. (2.11), donde FAL es la relación de floculante necesario por unidad de biomasa algal producida.

$$m_{floc} = FAL \cdot m_{al} \quad (2.11)$$

El caudal a la salida del tanque de sedimentación (Q_2), rico en biomasa algal se obtiene a partir de la Ec. (2.12), teniendo en cuenta la concentración en dicha corriente (C_{al2}). A su vez, el agua que logra separarse de la corriente de entrada (Q_{r1}), es recirculada al sistema, y la cantidad de la misma se obtiene de la Ec. (2.13).

$$Q_2 = m_{al} / C_{al2} \quad (2.12)$$

$$Q_{r1} = Q_1 - Q_2 \quad (2.13)$$

Prensado

La concentración de salida, luego del prensado, corresponde a C_{al3} siendo entonces Q_3 el caudal de salida. A su vez, el agua que logra ser removida se recircula en el sistema y se calcula según la Ec. (2.15). Este caudal de agua es recirculado al ciclo combinado de calor y potencia donde aumenta su temperatura, dando lugar a una corriente de agua caliente, la cual es utilizada para cubrir las necesidades de energía térmica del sistema.

$$Q_3 = m_{al}/C_{al3} \quad (2.14)$$

$$Q_{r2} = Q_2 - Q_3 \quad (2.15)$$

Extracción de lípidos

El caudal de lípidos extraídos a partir del proceso termo-mecánico propuesto (m_{lip}) se obtiene a partir de la Ec. (2.16). Se considera que la eficiencia de la extracción es del 100%.

$$m_{lip} = m_{al} \cdot x_L^{al} \quad (2.16)$$

Transesterificación

Como se mencionó anteriormente, en el presente capítulo la transesterificación de los lípidos (aceite) a biodiesel se lleva a cabo en presencia de metanol (m_{met}) e hidróxido de sodio (m_{hso}) como catalizador. Los caudales máxicos necesarios de metanol e hidróxido de sodio se calculan en función del aceite a transesterificar y se obtienen, respectivamente, a partir de las siguientes ecuaciones:

$$m_{met} = MEL \cdot m_{lip} \quad (2.17)$$

$$m_{hso} = HSL \cdot m_{lip} \quad (2.18)$$

Biodiesel (m_{bd}) y glicerol, el cual se recircula al digestor anaeróbico como fuente de carbono (m_{glc}^{DA}), son considerados los productos más relevantes de la transesterificación y sus correspondientes caudales máxicos se calculan en función de las Ecs. (2.19) y (2.20), respectivamente. ω corresponde a la fracción de lípidos convertidos en biodiesel y β_{glc} es la cantidad de glicerina producida por unidad de biodiesel. La energía contenida en el biodiesel (E_{bd}) se calcula a partir de la Ec. (2.21) y el caudal volumétrico de biodiesel obtenido (Q_{bd}) se reporta en función de la densidad considerada (ρ_{bd}).

$$m_{bd} = m_{al} \cdot x_L^{al} \cdot \omega \quad (2.19)$$

$$m_{glc}^{DA} = \beta_{glc} \cdot m_{bd} \quad (2.20)$$

$$E_{bd} = E_{bd_kg} \cdot m_{bd} \quad (2.21)$$

$$Q_{bd} = m_{bd} / \rho_{bd} \quad (2.22)$$

Digestión Anaeróbica

La relación Carbono/Nitrógeno con la que opera el digestor anaeróbico (CN_{op}) se calcula en función de la Ec. (2.23), siendo la Ec. (2.24) la que representa la cota inferior y la Ec. (2.25) la superior para maximizar la generación de metano, fuente principal de energía al sistema.

$$CN_{op} = \gamma_{ral} \cdot CN_{ral} + \gamma_{lod} \cdot CN_{lod} + \gamma_{pds} \cdot CN_{pds} + \gamma_{glc} \cdot CN_{glc} \quad (2.23)$$

$$-CN_{op} \leq -20 \quad (2.24)$$

$$CN_{op} \leq 25 \quad (2.25)$$

Donde CN_{ral} , CN_{lod} , CN_{pds} , CN_{glc} son las relaciones C/N propias del residuo algal, del lodo de aguas residuales, del papel de desecho y del glicerol, respectivamente.

El caudal másico total que ingresa al digestor anaeróbico (m_{tot}^{DA}) se obtiene a partir de la Ec. (2.26), la cual comprende la suma tanto de sólidos volátiles (la materia que potencialmente se puede transformar en biogás) ($m_{tot_sv}^{DA}$) como de sólidos no volátiles ($m_{tot_snv}^{DA}$). A su vez, el caudal másico que ingresa al DA incluye el residuo algal proveniente del proceso de extracción de aceite (m_{ral}^{DA}), representado como la suma de la fracción de proteínas (x_p^{al}) y de carbohidratos (x_c^{al}) respecto de la biomasa algal (m_{al}), el glicerol obtenido como subproducto de la reacción de transesterificación (m_{glc}^{DA}) y los potenciales sustratos externos: lodos de aguas residuales (m_{lod}^{DA}) y papel de desecho (m_{pds}^{DA}). Cada uno de los sustratos que ingresan al digestor anaeróbico ($i: ral, lod, pds, glc$) posee una fracción volátil (x_{sv}^i) y una no volátil, y el caudal másico volátil de cada uno de ellos se calcula a partir de las Ecs. (2.30) a (2.33), siendo γ_i la fracción de cada uno de ellos presente en el caudal másico volátil total que ingresa al DA.

$$m_{tot}^{DA} = m_{ral}^{DA} + m_{lod}^{DA} + m_{pds}^{DA} + m_{glc}^{DA} \quad (2.26)$$

$$m_{tot}^{DA} = m_{tot_sv}^{DA} + m_{tot_snv}^{DA} \quad (2.27)$$

$$m_{tot_sv}^{DA} = m_{ral_sv}^{DA} + m_{lod_sv}^{DA} + m_{pds_sv}^{DA} + m_{glc_sv}^{DA} \quad (2.28)$$

$$m_{ral}^{DA} = m_{al} \cdot (x_P^{al} + x_C^{al}) \quad (2.29)$$

$$m_{ral_{sv}}^{DA} = m_{ral}^{DA} \cdot x_{sv}^{ral} \quad (2.30)$$

$$m_{lod_{sv}}^{DA} = m_{lod}^{DA} \cdot x_{sv}^{lod} \quad (2.31)$$

$$m_{pds_{sv}}^{DA} = m_{pds}^{DA} \cdot x_{sv}^{pds} \quad (2.32)$$

$$m_{glc_{sv}}^{DA} = m_{glc}^{DA} \cdot x_{sv}^{glc} \quad (2.33)$$

$$m_{ral_{sv}}^{DA} = m_{tot_{sv}}^{DA} \cdot \gamma_{ral} \quad (2.34)$$

$$m_{lod_{sv}}^{DA} = m_{tot_{sv}}^{DA} \cdot \gamma_{lod} \quad (2.35)$$

$$m_{pds_{sv}}^{DA} = m_{tot_{sv}}^{DA} \cdot \gamma_{pds} \quad (2.36)$$

$$m_{glc_{sv}}^{DA} = m_{tot_{sv}}^{DA} \cdot \gamma_{glc} \quad (2.37)$$

$$\gamma_{ral} + \gamma_{lod} + \gamma_{pds} + \gamma_{glc} = 1 \quad \forall \gamma_i \in [0,1] \quad (2.38)$$

Las concentraciones a la entrada (C_{ent}^{DA}) y a la salida (C_{sal}^{DA}) del digestor anaeróbico se obtienen a partir de las Ecs (2.39) y (2.42) respectivamente. PS_{lod} , PS_{pds} , PS_{glc} corresponden al peso seco del lodo, el papel de desecho y glicerol, respectivamente. Q_{AD} corresponde al caudal total que ingresa al digestor anaeróbico y m_{sal}^{DA} es la masa a la salida considerando que cierto porcentaje (β_{sv}) de los sólidos volátiles que ingresaron al equipo ($m_{tot_{sv}}^{DA}$) fueron degradados y transformados a biogás.

$$C_{ent}^{DA} = \gamma_{ral} \cdot C_{al3} + \gamma_{lod} \cdot PS_{lod} + \gamma_{pds} \cdot PS_{pds} + \gamma_{glc} \cdot PS_{glc} \quad (2.39)$$

$$Q_{AD} = m_{tot}^{DA} / C_{ent}^{DA} \quad (2.40)$$

$$m_{sal}^{DA} = m_{tot}^{DA} - (m_{tot_sv}^{DA} \cdot \beta_{sv}/100) \quad (2.41)$$

$$C_{sal}^{DA} = m_{sal}^{DA}/Q_{AD} \quad (2.42)$$

La concentración del nitrógeno disuelto en el digester anaeróbico (C_N^{DAsal}), el cual es luego recirculado como nutriente para el cultivo algal, se calcula mediante la Ec. (2.43) con el objetivo de analizar la inhibición de la digestión anaeróbica, la cual se da para concentraciones entre 1.7 – 14 g/L (Sialve, 2009). Por otro lado, la concentración de fósforo disuelto (C_P^{DAsal}) se calcula a partir de la Ec. (2.44). La relación nitrógeno – fósforo en el licor de salida (NP) se obtiene según la Ec. (2.45).

$$C_N^{DAsal} = N_{rec}/Q_{AD} \quad (2.43)$$

$$C_P^{DAsal} = P_{rec}/Q_{AD} \quad (2.44)$$

$$NP = N_{rec}/P_{rec} \quad (2.45)$$

El caudal volumétrico de biogás (v_{bg}), producto de la digestión anaeróbica se calcula como:

$$v_{bg} = m_{tot_sv}^{DA} \cdot BSV \quad (2.46)$$

Donde BSV es la relación entre el volumen de biogás producido y la masa de sólidos volátiles que ingresan al digester. La energía en el biogás (E_{bg}) se obtiene de multiplicar el volumen de metano (v_{CH_4}), el cual se calcula como una fracción del volumen de biogás ($x_{ch_4}^{bg}$), por la energía unitaria contenida en el mismo ($E_{CH_4, u}$), según las siguientes ecuaciones:

$$E_{bg} = v_{CH_4} \cdot E_{CH_4, u} \quad (2.47)$$

$$v_{CH_4} = v_{bg} \cdot x_{ch_4}^{bg} \quad (2.48)$$

El caudal de materia sólida que es vendida como fertilizante (m_{fert}) se calcula a partir de sumar el caudal de materia a la salida del digestor y el caudal de floculante adicionado (m_{floc2}), según la Ec. (2.49). El caudal másico de floculante incorporado en esta etapa se calcula a partir de la Ec.(2.50), siendo $F2D$ un coeficiente de masa de floculante por masa a extraer del digestato.

$$m_{fert} = m_{sal}^{DA} + m_{floc2} \quad (2.49)$$

$$m_{floc2} = F2D \cdot m_{sal}^{DA} \quad (2.50)$$

Depuración de biogás

El caudal de agua (Q_{dep}) necesaria para depurar el biogás ($CO2_{bg}$) se calcula a partir de la Ec. (2.51) donde S_{co2} corresponde a la solubilidad del dióxido de carbono en agua y η_{dep} a la eficiencia del proceso. Q_{dif} representa el caudal de agua que es necesario incorporar externamente para realizar este proceso, en caso de que el agua recirculada (Q_{r1}) no sea suficiente. Si Q_{dif} es negativo implica que el agua recirculada es suficiente para realizar la depuración, sin necesidad de incorporar un make-up de agua.

$$Q_{dep} = CO2_{bg} / (S_{co2} \cdot \eta_{dep}) \quad (2.51)$$

$$Q_{dif} = Q_{dep} - Q_{r1} \quad (2.52)$$

Ciclo combinado de calor y potencia

El biogás producido en el digestor anaeróbico es transformado en energía eléctrica (EE_{prod}) y térmica (HE_{prod}) en un ciclo combinado de calor y potencia,

según los correspondientes coeficientes de conversión (EE_{CHP} y HE_{CHP} , respectivamente). La energía contenida en el biogás que no logra ser convertida en energía térmica o eléctrica se considera como pérdida del sistema ($E_{perdida}$).

$$EE_{prod} = E_{bg} \cdot EE_{CHP} \quad (2.53)$$

$$HE_{prod} = E_{bg} \cdot HE_{CHP} \quad (2.54)$$

$$E_{perdida} = E_{bg} - EE_{pro} - HE_{pro} \quad (2.55)$$

Recirculaciones

El nitrógeno y fósforo son recirculados internamente a partir del licor, producto de la digestión anaeróbica. Los flujos máxicos recirculados de cada uno de estos nutrientes (N_{rec} y P_{rec}) se calculan a continuación:

$$N_{rec} = \frac{\alpha_N}{100} \cdot (m_{ral_{sv}}^{DA} \cdot N_{ral} + m_{lod_{sv}}^{DA} \cdot N_{lod} + m_{pds_{sv}}^{DA} \cdot N_{pds} + m_{glc_{sv}}^{DA} \cdot N_{glc}) \quad (2.56)$$

$$P_{rec} = \frac{\alpha_P}{100} \cdot (m_{ral_{sv}}^{DA} \cdot P_{ral} + m_{lod_{sv}}^{DA} \cdot P_{lod} + m_{pds_{sv}}^{DA} \cdot P_{pds} + m_{glc_{sv}}^{DA} \cdot P_{glc}) \quad (2.57)$$

Donde N_{ral} , N_{lod} , N_{pds} , N_{glc} corresponden a las fracciones de nitrógeno presentes en la torta algal, el lodo de aguas residuales, el papel de desecho y el glicerol, respectivamente. A su vez, P_{ral} , P_{lod} , P_{pds} , P_{glc} corresponden a las fracciones de fósforo presentes en la torta algal, el lodo de aguas residuales, el papel de desecho y el glicerol, respectivamente. α_N y α_P corresponden al porcentaje de mineralización de nitrógeno y de fósforo, respectivamente, en el digestor anaeróbico.

Para este caso, se propone que el caudal necesario para el desarrollo del cultivo algal sea igual al recirculado, Ec. (2.58), es decir, no hay un aporte externo de nitrógeno al sistema. El caudal másico de fósforo que debe suministrarse de manera externa se calcula como la diferencia entre el requerido para el crecimiento algal y el recirculado, según Ec. (2.59).

$$N_{req} = N_{rec} \quad (2.58)$$

$$P_{ext} = P_{req} - P_{rec} \quad (2.59)$$

El caudal másico de dióxido de carbono recirculado se obtiene a partir de la depuración del biogás producido en el digester anaeróbico ($CO2_{bg}$) y de las emisiones obtenidas al quemar el metano en el ciclo combinado de calor y potencia ($CO2_{CHP}$). Por lo tanto el caudal másico de dióxido de carbono que debe ser suministrado de una fuente externa ($CO2_{ext}$), por ejemplo de los gases de combustión de una planta termoeléctrica, se obtienen como la diferencia entre el caudal másico de dióxido de carbono necesario para el cultivo algal ($CO2_{req}$) y el recirculado ($CO2_{rec}$). El flujo másico de dióxido de carbono recirculado desde el proceso de depuración se obtiene a partir de la Ec. (2.62) donde $x_{CO_2}^{bg}$ es la fracción de CO_2 contenida en el biogás y W_{CO_2} es su peso específico. El caudal másico de dióxido de carbono que se desprende a partir de quemar el metano se obtiene a partir de la Ec. (2.63) donde W_{CH_4} y β_{CO_2} corresponden al peso específico del metano y la relación de CO_2 emitido por unidad de masa de metano quemado, respectivamente. Para el modelo enunciado, se propone una restricción de desigualdad para asegurar que las emisiones de CO_2 en el sistema sean menores que el caudal másico de CO_2 requerido, dando lugar así, a la

posibilidad de incorporar corrientes residuales ricas en este gas proveniente de otras industrias, representado en el modelo a través de la Ec. (2.64).

$$CO2_{rec} = CO2_{bg} + CO2_{CHP} \quad (2.60)$$

$$CO2_{ext} = CO2_{req} - CO2_{rec} \quad (2.61)$$

$$CO2_{bg} = v_{bg} \cdot x_{co2}^{bg} \cdot W_{co2} \quad (2.62)$$

$$CO2_{CHP} = v_{CH_4} \cdot W_{ch_4} \cdot \beta_{co2} \quad (2.63)$$

$$CO2_{rec} \leq CO2_{req} \quad (2.64)$$

La energía eléctrica consumida para cada una de las etapas (digestión anaeróbica, cultivo algal, depuración de dióxido de carbono, bombeo, inyección de CO₂, prensado, extracción de aceite y transesterificación) se calculan a partir de las Ecs. (2.65) a (2.76), donde la energía eléctrica total consumida es representada por la Ec. (2.77).

$$EE_{DA} = EER_{AD} \cdot v_{bg} \quad (2.65)$$

$$EE_{OP} = EER_{OP} \cdot A_{OP} \quad (2.66)$$

$$EE_{dep} = EER_{dep} \cdot v_{ch_4} \quad (2.67)$$

$$EE_{bom} \quad (2.68)$$

$$= JKW \cdot \rho_{wr} \cdot g \cdot h \cdot (2 \cdot Q_{AD} + Q_1 + Q_{r1} + Q_{r2} + Q_3 + Q_{lod}) / \eta_{bom}$$

$$EE_{iny} = EER_{iny} \cdot CO2_{CHP} \quad (2.69)$$

$$EE_{pr1} = EER_{pr} \cdot Q_{AD} \quad (2.70)$$

$$EE_{pr2} = EER_{pr} \cdot Q_1 \quad (2.71)$$

$$EE_{pr} = EE_{pr1} + EE_{pr2} \quad (2.72)$$

$$EE_{ext1} = EER_{ext1} \cdot m_{al} \cdot x_L^{al} \quad (2.73)$$

$$EE_{ext2} = EER_{ext2} \cdot m_{al} \cdot x_L^{al} \quad (2.74)$$

$$EE_{ext} = EE_{ext1} + EE_{ext2} \quad (2.75)$$

$$EE_{trs} = EER_{trans} \cdot m_{bd} \quad (2.76)$$

$$EE_{con} = EE_{DA} + EE_{OP} + EE_{dep} + EE_{bom} + EE_{iny} + EE_{pr} + EE_{ext} + EE_{trs} \quad (2.77)$$

Por otro lado, la energía térmica consumida para cada una de las etapas (digestión anaeróbica, extracción de aceite y transesterificación) se calcula a partir de las Ecs (2.78) a (2.80), siendo la energía térmica total consumida representada por la Ec. (2.81).

$$HE_{DA} = HER_{AD} \cdot v_{bg} \quad (2.78)$$

$$HE_{ext} = HER_{ext} \cdot m_{al} \cdot x_L^{al} \quad (2.79)$$

$$HE_{trs} = HER_{trans} \cdot m_{bd} \quad (2.80)$$

$$HE_{con} = HE_{DA} + HE_{ext} + HE_{trs} \quad (2.81)$$

Por último, la Ec. (2.82) describe la función objetivo (z) a minimizar, que en este caso, comprende la diferencia entre la energía total consumida y la energía total producida. Si la resolución del problema se mueve en dirección de minimizar dicha función, entonces la energía producida será la máxima, logrando así

autoabastecer al sistema propuesto y permitir la entrega de energía extra a la red.

$$Z = (EE_{con} + HE_{con}) - (EE_{prod} + HE_{prod}) \quad (2.82)$$

Con el fin de analizar la aplicabilidad de una biorrefinería a partir de microalgas para la obtención de biodiesel y fertilizantes, se introducen al modelo restricciones basadas en datos pertenecientes a la ciudad de Bahía Blanca.

Se considera que un 17% de los residuos sólidos urbanos son papel (García Prieto *et al.*, 2013) y que cada persona deshecha aproximadamente 1 kg de basura al día. Se estima una población de 301.500 habitantes. Si el 20% de los residuos de papel son reciclados, se obtiene un caudal máximo de papel de desecho al biodigestor el cual es representado a partir de la Ec. (2.83).

$$m_{pds}^{DA} \leq 10.500 \quad (2.83)$$

La cota máxima en el caudal de lodo ingresante al biodigestor (m_{lod}^{DA}), se define en función de la capacidad de diseño de una planta depuradora de la zona, la cual se establece en 34.800 kg/día y se representa mediante la Ec. (2.84).

$$m_{lod}^{DA} \leq 34.800 \quad (2.84)$$

2.4. Resultados y Discusión

En el presente trabajo, se formuló un modelo matemático para la producción de biodiesel a partir de la microalga clorófito *Chlorella emersonii*, acoplada a la producción de biogás y fertilizantes quedando planteado un sistema de ecuaciones no lineales. En base a este modelo, se formula un problema de Programación no Lineal (NLP) con el objetivo de minimizar el suministro externo de energía. El NLP resultante comprende 75 variables y 80 ecuaciones y

requiere 0.051 segundos de tiempo de CPU y 13 iteraciones para ser resuelto en una computadora con procesador Intel® Core™ 2 QUAD CPU Q8400, 2.66 GHz y 4 Gb de RAM utilizando CONOPT/GAMS (McCarl *et al.*, 2013)

Los resultados obtenidos a partir de la optimización del sistema bajo el esquema propuesto se presentan en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Resultados de la optimización

Variable	Valor
Biodiesel producido (tn/día)	49
Energía Térmica consumida (GJ/día)	285
Energía Eléctrica consumida (GJ/día)	121
Energía Térmica producida (GJ/día)	462
Energía Eléctrica producida (GJ/día)	269
Fuente de Lodo al Biodigestor Anaeróbico (tn/día)	34,8
Fuente de Papel al Biodiestor Anaeróbico (tn/día)	9,86
Fósforo alimentado al Cultivo algal (tn/día)	0,45
CO ₂ alimentado de fuentes externas (tn/día)	66,5
Residuos sólidos para fertilizantes (tn/día)	41

El esquema propuesto para la obtención de biodiesel a partir de microalgas logra autoabastecerse tanto de energía eléctrica como térmica, evitando así el consumo externo de las mismas y con esto una posible reducción en los costos operativos. Yuan *et al.* (2015) determinan en un estudio de ciclo de vida de una biorrefinería en base a microalgas para la producción de biodiesel, que la incorporación de un digestor anaeróbico para el tratamiento de la corriente residual del proceso de extracción de aceite, puede aportar el 79% del requerimiento total de energía. Brentner *et al.* (2011), en cambio, en función de las tecnologías seleccionadas, logran reducir en un 20 % la demanda externa de energía gracias a la incorporación de la etapa de digestión anaeróbica y posterior transformación del biogás en energía disponible. Los cálculos energéticos realizados por Morken *et al.* (2013) indican que a partir de combinar el cultivo algal con el proceso de digestión anaeróbica se logra producir una mayor

cantidad de energía. Por cada unidad de energía que ingresa al sistema, 0,18 unidades son exportadas como energía eléctrica.

La distribución del consumo energético, tanto eléctrico como térmico, a lo largo del sistema, se muestran en las Fig. 2.7 y Fig 2.8, respectivamente.

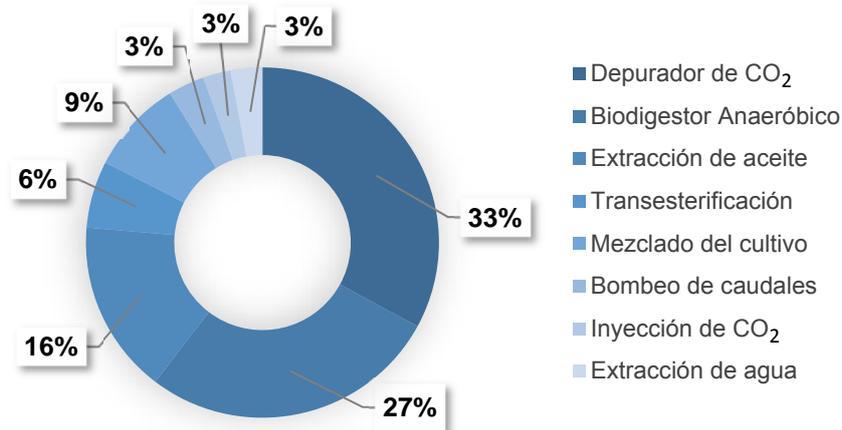


Figura 2.7. Distribución del consumo de energía eléctrica del sistema

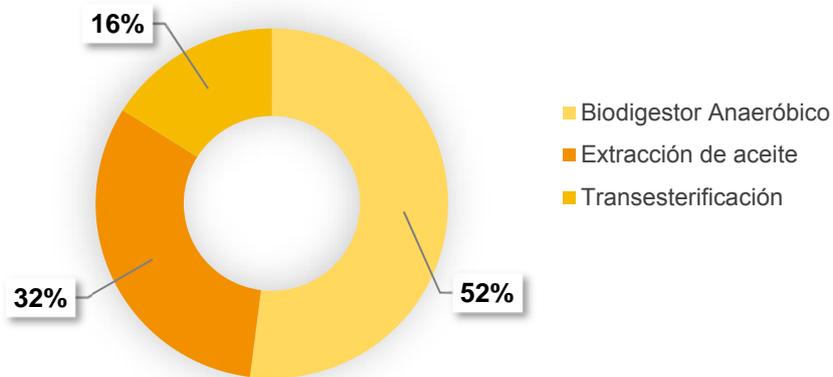


Figura 2.8. Distribución del consumo de energía térmica del sistema

Como puede observarse en la Figura 2.7, en función de las tecnologías seleccionadas para cada etapa del proceso de producción de biodiesel, la etapa de digestión anaeróbica y posterior tratamiento para la obtención de energía térmica y eléctrica disponible, corresponden a las de mayor consumo eléctrico

(60% de la energía eléctrica total consumida). Si bien este hecho, podría indicar un inconveniente a la hora de considerar el consumo energético total, cabe recordar que la incorporación de estas unidades dan lugar a la generación de energía eléctrica, la cual es mayor en un 269% respecto a la consumida por las mismas, permitiendo así un balance neto positivo para la biorrefinería considerada.

A su vez, según la Fig. 2.8, la etapa de mayor consumo de energía térmica corresponde a la de digestión anaeróbica, aunque ésta representa solo un 32% de la energía térmica producida. En este modelo se considera que el excedente de energía térmica es utilizado en diferentes etapas del proceso; pretratamiento de los sustratos que ingresan al digestor anaeróbico, calentamiento del cultivo algal, extracción de los lípidos y para asegurar una temperatura óptima en el digestor anaeróbico.

El licor rico en fósforo y nitrógeno obtenido luego de la separación de sólidos a la salida del biodigestor, hace posible minimizar el suministro de nutrientes desde fuentes externas para el crecimiento algal. Los sólidos separados en dicha etapa pueden ser utilizados como fertilizantes para 1.640 hectáreas, considerando un requerimiento de 25 kg de fertilizante por hectárea de cultivo (García Prieto *et al.*, 2013).

El CO₂ que ingresa al cultivo algal por fuentes internas, conforma aproximadamente el 50% del dióxido requerido mientras que, el 50% restante es ingresado por medio de corrientes residuales de plantas termoeléctricas, reduciendo así las emisiones netas de dicho gas a la atmósfera. De esta forma, y considerando una emisión de 0.44 kgCO₂/KWh (Baker, 2009), solo el 2% de

las emisiones generadas en la planta termoeléctrica de Bahía Blanca son necesarias para cumplir los requerimientos de CO₂ en la etapa de desarrollo algal (Mepriv.mecon.gov.ar).

La restricción activa en la resolución del problema de programación no lineal, propuesto en el presente capítulo, corresponde al caudal de lodos que ingresan al digestor anaeróbico, el cual determina el volumen diario de biodiesel a producir (Fig. 2.9).

El volumen de producción de biodiesel de la planta diseñada en este capítulo, 49tn/día representa el requerido para que el 53% de los automóviles de la ciudad de Bahía Blanca (asumiendo que todos ellos consumen B100) recorran en promedio 20 km diarios (considerando un consumo de 0.07 L/km), teniendo en cuenta que según estimaciones se posee un auto cada 4 habitantes (Telam.com.ar).

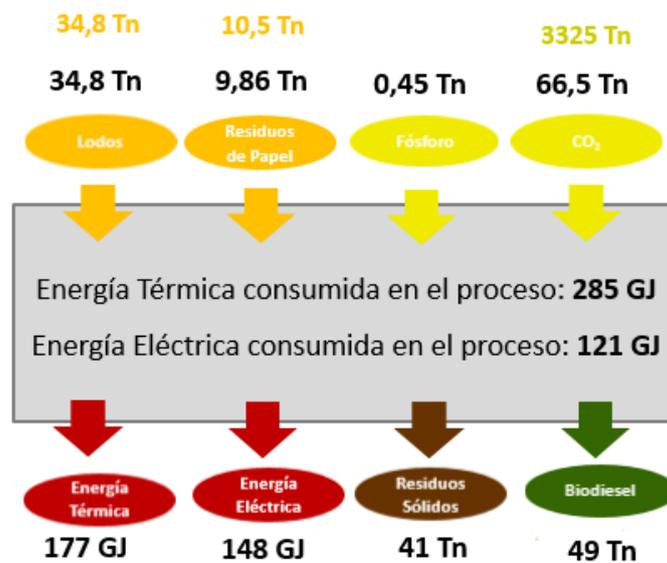


Figura 2.9. Resultados numéricos óptimos para el modelo propuesto. Los valores en naranja para la entrada de lodos de aguas residuales y papel de desecho, así como el valor en verde lima para el dióxido de carbono, corresponden a las cotas propuestas. Los valores en negro son los resultados de la optimización

2.5. Conclusiones

La resolución del problema de optimización no lineal para una biorrefinería basada en microalgas para la producción de biodiesel teniendo en cuenta una etapa de generación de energía térmica y eléctrica, a partir principalmente de las etapas de digestión anaeróbica y ciclo combinado de calor y potencia, permite concluir con un resultado favorable respecto a la factibilidad de independencia energética y minimización del consumo externo de nutrientes, obteniendo como principales productos, biodiesel y fertilizantes. Si bien los resultados obtenidos pueden variar en función de las tecnologías y procesamientos seleccionados para cada etapa de la producción de biodiesel, los mismos nos muestran la importancia y relevancia a la hora de considerar una etapa de manejo de residuos, generación de energía y recirculación de nutrientes.

CAPÍTULO 3

Aspectos económicos, energéticos y de seguridad en el diseño óptimo de biorrefinerías para la producción de biodiesel

3.1. Introducción

El desarrollo de energías alternativas tales como los biocombustibles sólidos, líquidos y/o gaseosos a partir de fuentes renovables se ha visto en gran parte impulsado por el fuerte impacto que los combustibles fósiles han causado y causan en el medioambiente. En este contexto, se ha producido en muchos países un crecimiento significativo en la producción de biodiesel con el objetivo de satisfacer tanto la demanda interna como externa. Los biocombustibles de primera y segunda generación fueron intentos previos de obtención de recursos energéticos renovables, procedentes de cultivos alimentarios y residuos forestales, respectivamente. Sin embargo, han suscitado preocupación por el uso de tierra cultivable y, por ende, competencia con productos alimenticios (Mata *et al.*, 2010). Los biocombustibles de tercera generación, derivados de microalgas, constituyen un recurso energético alternativo prometedor y técnicamente viable, superando los principales inconvenientes presentados para los biocombustibles de primera y segunda generación (Chisti, 2007, Gong y Jiang, 2011, Rulong *et al.*, 2012).

Los biocombustibles obtenidos a partir de microalgas presentan mayores costos en tecnología de procesos que el diesel de petróleo, lo que dificulta su explotación comercial. Para superar este problema, se propone la implementación de procesos de producción altamente integrados, no sólo para

reducir los residuos, sino también para crear una transformación eficiente de la biomasa en combustibles, energía y productos químicos, polímeros o aditivos alimentarios de alto valor agregado, entre otros (Sadhukhan *et al.*, 2014). Además, en función de lo expuesto en el Capítulo 2 de la presente tesis, la incorporación de un digestor anaeróbico para producir energía a partir de corrientes residuales, tanto de proceso (torta algal y glicerol) como externas (residuos de papel y lodos de plantas de tratamiento de agua), ayuda a la reducción de problemas ambientales y fomenta la sostenibilidad ya que el consumo externo de energía y nutrientes se ve reducido gracias a éste.

No obstante, dentro de un marco sostenible, no sólo deben evaluarse cuestiones económicas, sino también los impactos potenciales sobre el medio ambiente y la población. Varios estudios destacaron la necesidad de vincular los aspectos económicos y ambientales para la producción de biodiesel, usualmente aplicando enfoques de análisis de ciclo de vida (ACV) para evaluar el impacto ambiental (You *et al.*, 2014). Gutiérrez-Arriaga *et al.* (2014) complementa biorrefinerías con biofijación de CO₂, siguiendo los principios del análisis de ciclo de vida. Martínez-Hernández *et al.* (2013) combina valor económico e impacto ambiental para definir indicadores de sostenibilidad basados en ACV. Menetrez (2012) resume los potenciales impactos ambientales y a la salud humana que brindan diferentes microalgas al ser utilizadas para la producción de biocombustibles, incluyendo organismos genéticamente modificados (OGM). Un método sistemático que combina la simulación del proceso, su evaluación económica, ambiental y energética, así como la integración de calor, fue propuesto por Brunet *et al.* (2015). El modelo multiobjetivo formulado por Santibañez-Aguilar *et al.* (2014) incluye la rentabilidad del proceso, los impactos

ambientales a través del análisis de ciclo de vida y las cuestiones sociales mediante la generación de empleo.

No se han registrado en la bibliografía estudios que involucren la seguridad de los procesos como un factor en el estudio de implementación de biorrefinerías basadas en microalgas. En este sentido, la evaluación de los riesgos industriales supone un complemento para la sostenibilidad del proceso, ya que no se ha desarrollado ninguna metodología para minimizar las bajas laborales debido a la naturaleza impredecible de los accidentes en el trabajo (Ramadhan *et al.*, 2014). Sin embargo, sólo unos pocos trabajos tratan sobre la integración de temas económicos y de riesgo (Medina-Herrera *et al.*, 2014; Shahriar *et al.*, 2012).

El riesgo de un evento no deseado es función de un conjunto de escenarios, su probabilidad de ocurrencia y las consecuencias de los eventos (AIChE, 2000). El análisis de riesgos es un método sistemático para prevenir la ocurrencia de eventos indeseables mediante la integración de información de posibles causas, consecuencias y probabilidad. En particular, la probabilidad de un evento se refiere a una medición cuantitativa de la ocurrencia, que se expresa como frecuencia (es decir, eventos por unidad de tiempo) o probabilidad de ocurrencia (es decir, la probabilidad de que ocurra el evento en condiciones definidas). La evaluación del riesgo de los procesos industriales es una herramienta interesante para identificar peligros y evaluar los riesgos de uso, manipulación, transporte y almacenamiento de sustancias peligrosas. En caso de derrame o fuga, esta metodología ayuda a establecer la existencia de una amenaza para las personas, la propiedad o el medio ambiente (Mannan, 2012).

En este capítulo, se propone el desarrollo de un proceso de producción de biodiesel basado en microalgas, mediante la optimización económica del proceso y la posterior evaluación del riesgo. El estudio evalúa dos alternativas para el sistema de cultivo de algas (estanque abierto y reactor fototubular) y dos alternativas para la extracción de lípidos (secado y posterior extracción con hexano o extracción en base húmeda con una mezcla de etanol y hexano), presentando diferentes requerimientos energéticos y de materias primas e insumos. Se formula un modelo de programación mixto entero no lineal (MINLP por sus siglas en inglés) para determinar la alternativa óptima para la producción de biodiesel en función de maximizar el valor presente neto (VPN). Por otra parte, luego de la optimización económica, las alternativas propuestas inicialmente, se evalúan de manera individual en términos de riesgos industriales ya que los solventes potenciales para la extracción de lípidos presentan varios problemas, no sólo en términos de evaluación económica, sino también con respecto a los requisitos de seguridad. En este sentido, dentro del concepto de sostenibilidad, se evalúan los riesgos derivados del almacenamiento y manipulación de productos químicos peligrosos. Los resultados numéricos dan un soporte cuantitativo para la futura toma de decisiones con respecto a los riesgos aceptables y allanan el camino a proponer estudios de optimización multiobjetivo que incluyan estos aspectos.

3.2. Metodología

Con el objetivo de determinar la necesidad de complementar la optimización del proceso con la estimación del riesgo industrial, las operaciones unitarias y las alternativas de proceso consideradas se identifican en primer lugar para definir posteriormente un modelo de optimización económica, basado en el consumo

de energía y materias primas e insumos (Fig. 3.1). Los resultados de optimización se comparan con la evaluación de riesgo potencial evaluada para los diferentes escenarios, según esquemas de procesos alternativos. Para entender mejor la influencia de los aspectos económicos y de seguridad, la evaluación de riesgo se ha desacoplado del problema de optimización. El riesgo se define por las consecuencias y la frecuencia de un evento no deseable a que se produzca (Fig. 3.1). Si los peligros industriales son identificados como significativos en la definición del proceso, su incorporación al modelo y posterior optimización multiobjetivo, es necesaria.

El presente trabajo se ha desarrollado en colaboración con el Ing. Agustín D’Alessandro, becario doctoral del grupo de Procesos de PLAPIQUI, quien tuvo a cargo la evaluación de riesgo, y con el Dr. Javier Pinedo de la Universidad de Cantabria en el marco de una pasantía realizada en PLAPIQUI a través de una Beca Iberoamérica para Jóvenes Profesores e Investigadores, Universidad de Santander.

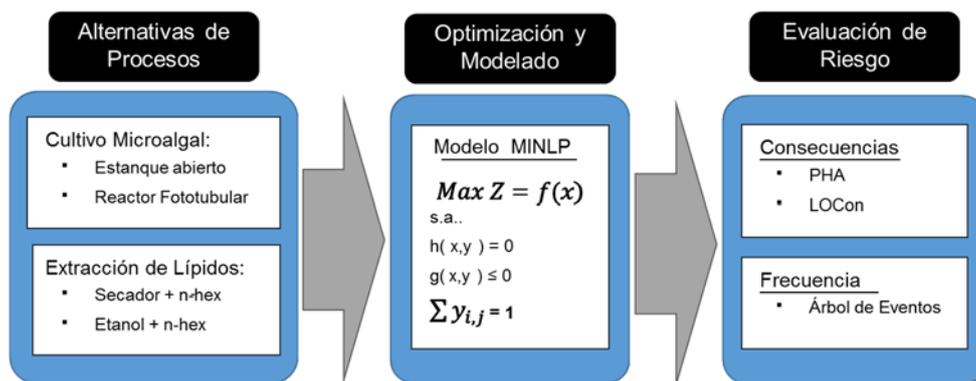


Figura 3.1. Metodología del proceso para la optimización y posterior estimación del riesgo

3.2.1. Descripción del proceso

En la Fig. 3.2 se muestra un diagrama de flujo simplificado del proceso para la biorrefinería propuesta, basada en microalgas, para la producción de biodiesel y

generación de energía a partir de corrientes residuales. Las principales operaciones incluidas en el proceso de producción de biodiesel, comprenden las etapas descritas en la Fig. 2.2 (Capítulo 2). En el presente capítulo, se incluye la etapa de digestión anaeróbica en el proceso de producción de biodiesel, debido al beneficio que este conlleva, el cual fue discutido en el capítulo anterior. Por lo tanto, las etapas de procesamiento propuestas en este capítulo se detallan en la Fig.3.2 e incluyen: cultivo de algas (A), cosecha (Lee *et al.*, 2010) y secado (B), extracción de lípidos (C), transesterificación de aceite de algas para obtener biodiesel (D) y digestión anaeróbica, seguida de generación de energía térmica y eléctrica (E) (García Prieto *et al.*, 2014; Gebreslassie *et al.*, 2013).

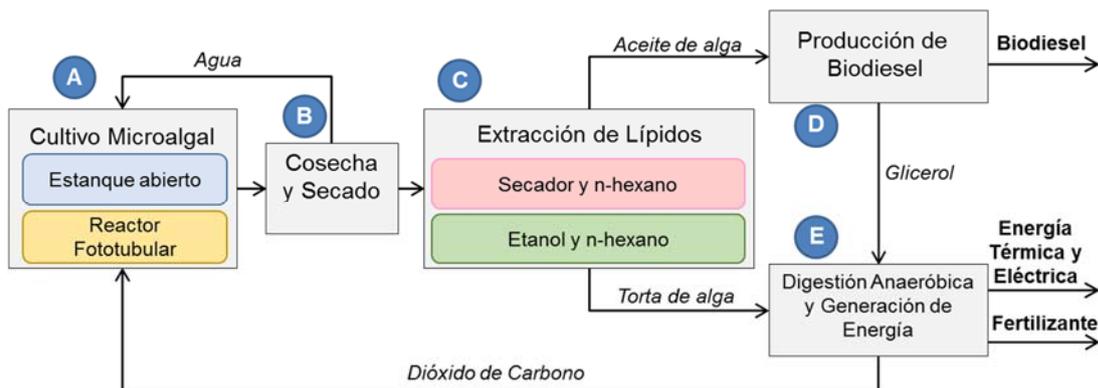


Figura 3.2. Diagrama de flujo simplificado del proceso para la biorrefinería propuesta

3.2.1.1. Selección de la microalga y tipo de cultivo (A)

Como se detalló en el Capítulo 2, las microalgas requieren dióxido de carbono, nutrientes y luz para el crecimiento. En este capítulo se considera *Haematococcus pluvialis*, una microalga clorófitas unicelular, biflagelada, de agua dulce con una alta capacidad de producción de lípidos (lípidos 18,3%, hidratos de carbono 50,4%, proteínas 31,3% (Gebreslassie *et al.*, 2013). Según lo reportado por Damiani *et al.* (2010), *Haematococcus pluvialis* resulta una materia prima potencial para la producción de biodiesel gracias a las siguientes

características: (1) capacidad de acumular lípidos en respuesta a alta intensidad de luz o privación de nitrógeno, (2) lípidos neutros como fracción principal, los cuales son el sustrato preferido para la producción de biodiesel mediante transesterificación, (3) longitud de la cadena de hidrocarburo menor a C18, (4) ácidos grasos poliinsaturados con menos de tres enlaces dobles insaturados, (5) posibilidad de producción combinada de biocombustible y astaxantina, que es un coproducto de alto valor (Huntley y Redalje, 2007), (6) facilidad de cultivo en fotobiorreactores así como a gran escala en estanques abiertos (7) gran tamaño celular que hace que la cosecha sea más fácil y económica. Como se dijo anteriormente, se consideran dos sistemas de cultivo, A1: estanque abierto (OP, acrónimo del inglés *Open Pond*) y A2: fotobiorreactores tubulares (TPBR, acrónimo del inglés *Tubular Photobioreactor*), presentando diferentes necesidades de energía (A1: 0.089 kWh/m³ y A2: 48 kWh/m³) y productividad de biomasa (A1: 0.015 kg/(m²día) y A2: 0.41 kg/(m³día)). El dióxido de carbono es suministrado por una planta termoeléctrica, tratado previamente para reducir su concentración de azufre, y de corrientes residuales del proceso.

3.2.1.2. Cosecha y secado (B)

La concentración de biomasa en el cultivo no es lo suficientemente alta como para extraer directamente los lípidos. Por lo tanto, una etapa de recolección primaria a partir del acondicionamiento y posterior filtrado en prensa concentra la biomasa al 10%, ingresando posteriormente a una etapa de secado reduciendo aún más el contenido de agua en el lodo de algas, antes de la extracción de lípidos. La concentración de sólidos a la salida de la etapa de secado depende del tipo de extracción de aceite utilizada, por lo tanto, es un resultado de resolver el problema de optimización.

3.2.1.3. Extracción de lípidos (C)

Varios solventes se han considerado a la hora de extraer los lípidos de la biomasa algal, dando lugar a nuevos enfoques en pos de procesos más eficientes y ecológicos. (Burja *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2014). El solvente más utilizado a nivel industrial es el n-hexano (Gebreslassie *et al.*, 2013). Como subproducto de la extracción de los lípidos, una torta algal enriquecida en proteínas y carbohidratos puede utilizarse como sustrato para el digestor anaeróbico. En una segunda etapa, el n-hexano se elimina de los lípidos y se recircula al sistema.

Sin embargo, en tales procesos, una operación de secado previa es obligatoria y puede consumir aproximadamente el 80% de la energía total del proceso (Gebreslassie *et al.*, 2013; Lardon *et al.*, 2009; Yang *et al.*, 2014). Por esta razón Chen *et al.* (2012) han propuesto una metodología para recuperar los lípidos sin necesidad de secar completamente la biomasa, aplicando una mezcla hexano-etanol 3:1 como extractante a 90 ° C y 1,4 MPa. Para este estudio se evaluará el n-hexano en biomasa seca (C1) y etanol / n-hexano en biomasa húmeda (C2) para determinar las ventajas y desventajas de aplicar cada tecnología. Para el caso C1 la concentración de biomasa del lodo de algas a la salida del secador debe ser del 95% mientras que para el caso C2 es del 35%.

3.2.1.4. Transesterificación (D)

La transesterificación es el paso final para obtener biodiesel a partir de microalgas. Si bien se han estudiado varios álcalis y enzimas para catalizar la reacción de transesterificación (Martín y Grossmann, 2014), en este caso, se considera la reacción de los triglicéridos del aceite con metanol en presencia de

metóxido de sodio, para finalmente producir mono-ésteres, denominados biodiesel, y glicerol. El glicerol es vendido como producto final y/o enviado al digestor anaeróbico como sustrato con el objetivo de incrementar la producción de metano y, con ello, favorecer la generación de energía. La distribución del glicerol es un resultado de la optimización. A su vez se incorpora una etapa de purificación del glicerol y recuperación del metanol, con el objetivo de reducir la cantidad que debe ser suministrada de este último de manera externa, haciendo a su vez posible la venta de glicerol purificado.

3.2.1.5. Generación de energía, manejo de residuos y recirculación de nutrientes (E)

En función de lo evaluado en el capítulo anterior, la reducción del consumo externo de energía, puede ser posible mediante la inclusión de un digestor anaeróbico y un posterior ciclo combinado de calor y potencia para transformar el biogás en energía térmica y eléctrica. En este caso, los potenciales sustratos que ingresan al digestor anaeróbico son: glicerol (producido en la etapa de transesterificación), torta algal (proveniente de la etapa de extracción de lípidos) y, con el fin de promover procesos más sostenibles y rentables, el suministro externo de fuentes enriquecidas en carbono, tales como lodos de aguas residuales y papel de deshecho. Después de la metanogénesis (Fig. 2.5, Cap. 2), el producto final está compuesto principalmente por metano (60%) y dióxido de carbono (40%).

Como se dijo anteriormente, la relación C/N en el digestor debe estar entre 20 y 25 para el funcionamiento óptimo, dando lugar a una mayor productividad de metano (Yen y Brune, 2007). Como subproducto de la producción de metano, se

obtiene un licor enriquecido en nutrientes (nitrógeno y fósforo), el cual se recircula al cultivo algal. También se forman residuos sólidos, los cuales tienen aplicaciones como fertilizantes de alta calidad. El biogás purificado es alimentado a un ciclo combinado de calor y potencia, con el objetivo de generar energía eléctrica y térmica. La purificación del biogás se obtiene mediante el uso de agua presurizada como absorbente ($0,32 \text{ m}^3 \text{ agua/ m}^3 \text{ CH}_4$). El biogás crudo es comprimido y alimentado desde el fondo a una columna de lecho empacada y el agua presurizada es rociada desde la cima de la columna. El consumo energético del proceso de absorción es de $0,301 \text{ kWh/m}^3$ de biogás (Collet *et al.*, 2011). El agua rica en CO_2 , proveniente de la purificación de biogás, y el gas de combustión a la salida del ciclo combinado de calor y potencia, son recirculados al cultivo algal.

La Tabla 3.1. resume las ventajas y desventajas de cada alternativa para el cultivo de algas y el proceso de extracción de lípidos.

Tabla 3.1. Alternativas consideradas para el cultivo de algas y extracción de lípidos

Alternativa	Ventajas	Desventajas
Cultivo de algas	<ul style="list-style-type: none"> Bajo consumo de energía 	<ul style="list-style-type: none"> Productividad limitada Proceso de control bajo
	<ul style="list-style-type: none"> Alta productividad, uso de lámparas fluorescentes. Control integral del proceso 	<ul style="list-style-type: none"> Alto consumo de energía
Extracción de lípidos	<ul style="list-style-type: none"> Extracción eficiente de lípidos Consumo moderado de solventes 	<ul style="list-style-type: none"> Alto consumo de energía durante el proceso de secado

<i>Etanol + n - hexano</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Biomasa de algas húmeda (menor consumo de energía en la etapa de secado) 	<ul style="list-style-type: none"> • Consumo intensivo de solventes
------------------------------------	--	--

Basándose en las tecnologías alternativas seleccionadas, se definen cuatro esquemas diferentes: Caso 1 (OP y secado + n-hexano), Caso 2 (TPBR y secado + n-hexano), Caso 3 (OP y etanol + n-hexano) y Caso 4 (TPBR y etanol + n-hexano). Estas alternativas implican variaciones en un conjunto de variables como el consumo de energía, el volumen de reactivos, el tamaño de los equipos y la eficiencia del proceso, lo que requiere la evaluación de riesgos industriales para complementar y apoyar el estudio de toma de decisiones.

3.3. Modelado y diseño de la biorrefinería

El modelo de biorrefinería integrada para el biodiesel y la producción de energía se formula como un problema de optimización mixto entero no lineal (*Mixed Integer Nonlinear Programming* o MINLP, de sus siglas en inglés), en el que las decisiones discretas se representan con variables binarias. El modelo es implementado en GAMS 24.1.3 (Brooke *et al.*, 2011) y su formulación general se representa mediante las siguientes ecuaciones:

$$\text{Min } Z = f(x, y) \tag{3.1}$$

s.a.

$$g(x, y) \leq 0 \tag{3.2}$$

$$h(x, y) = 0 \tag{3.3}$$

$$x \in X \subseteq \mathbb{R}^n \quad (3.4)$$

$$y \in Y = \{0,1\}^q \quad (3.5)$$

Para este caso, la función objetivo (Z) a maximizar es el valor presente neto para la biorrefinería integrada. Las restricciones de igualdad del modelo (h) incluyen balances de masa y energía, ecuaciones de diseño de los equipos y funciones de costos de capital, mientras que las de desigualdad (g) incluyen las restricciones operativas y especificaciones de proceso.

En la Figura 3.3. se muestra la superestructura propuesta en el presente capítulo, para una biorrefinería en base a microalgas para la producción de biodiesel, en conjunto con una etapa de generación de energía, manejo de residuos y recirculación de nutrientes.

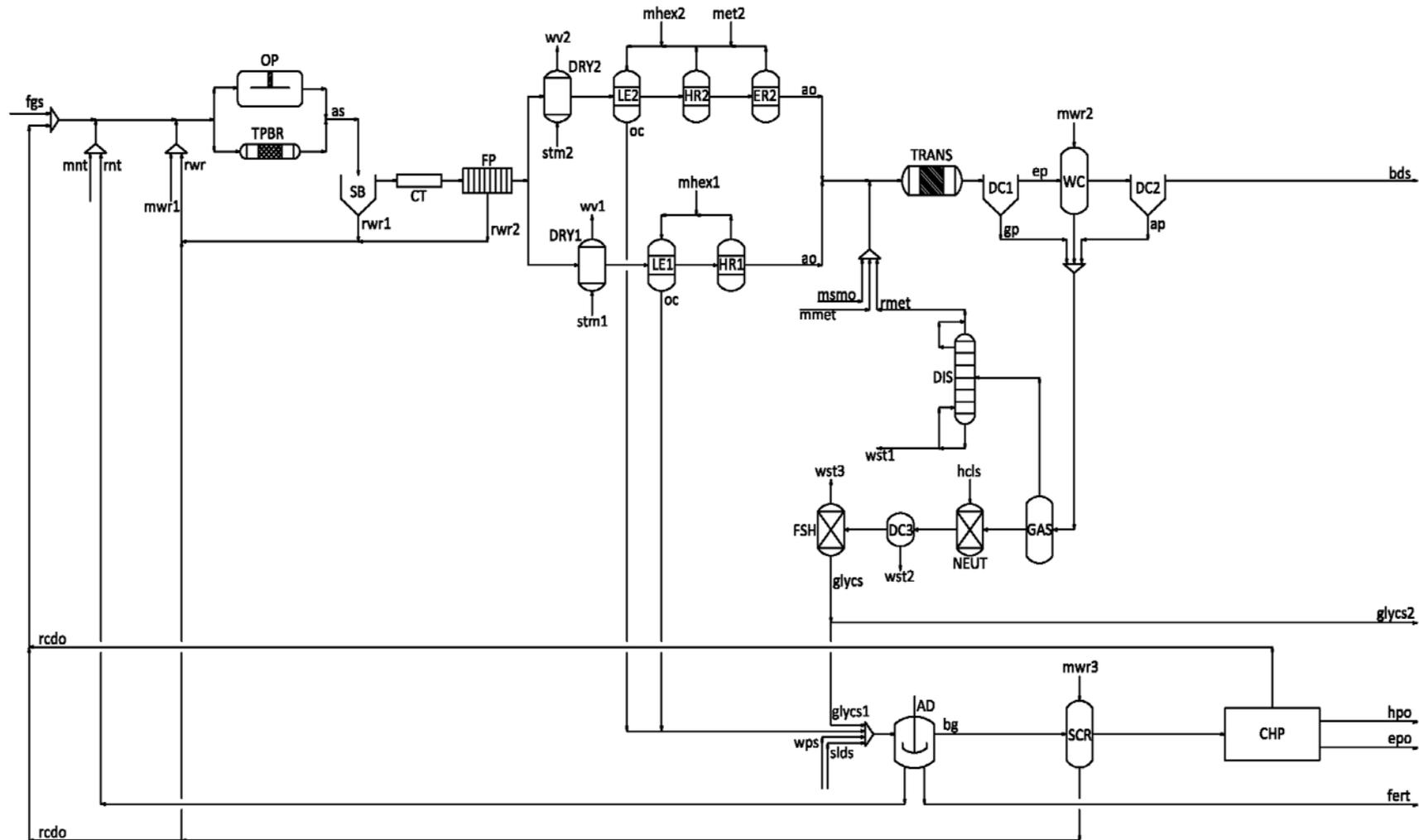


Figura 3.3. Superestructura propuesta para la producción de biodiesel y generación de energía a partir de corrientes residuales

3.3.1. Balances de masa

El detalle de los balances de masa implementados, se presentan a continuación:

Cultivo microalgal (A)

En este capítulo se considera la incorporación de una corriente rica en dióxido de carbono proveniente de una planta termoeléctrica (f_{SP1}^{fgs}), con el objetivo de cumplimentar las necesidades de dicho compuesto para el desarrollo algal. La composición de la misma está dada por las fracciones de CO₂ (x_{cdo}^{fgs}) y agua (x_{wr}^{fgs}), teniendo en cuenta que el proceso de depuración de dicha corriente residual se realiza en la misma planta termoeléctrica.

$$f_{SP1}^{fgs} = f_{SP1,cdo}^{fgs} + f_{SP1,wr}^{fgs} \quad (3.6)$$

$$f_{SP1,cdo}^{fgs} = x_{cdo}^{fgs} \cdot f_{SP1}^{fgs} \quad (3.7)$$

$$f_{SP1,wr}^{fgs} = x_{wr}^{fgs} \cdot f_{SP1}^{fgs} \quad (3.8)$$

$$f_{SP1,cdo}^{fgs} = f_{MX1,cdo}^{SP1} \quad (3.9)$$

$$f_{SP1,wr}^{fgs} = f_{MX2,wr}^{SP1} \quad (3.10)$$

A su vez, cierto caudal másico de dióxido de carbono es recirculado ($f_{MX1,cdo}^{rcdo}$), con el objetivo de reducir las emisiones de dicho componente al medioambiente.

$$f_{MX1,cdo}^{SP1} + f_{MX1,cdo}^{rcdo} = f_{MX4,cdo}^{MX1} + f_{ext1,cdo}^{MX1} \quad (3.11)$$

El agua necesaria para el cultivo algal es provista tanto de fuentes externas ($f_{MX2,wr}^{mwr1}$) como de recirculaciones ($f_{MX2,wr}^{rwr}$). Una pequeña fracción de agua es incorporada por medio del gas de combustión de la termoeléctrica ($f_{MX2,wr}^{SP1}$). A su vez, por medio del agua recirculada, ingresa una pequeña cantidad de biomasa algal ($f_{MX2,al}^{rwr}$), la cual es incorporada al cultivo microalgal ($f_{MX4,al}^{MX2}$).

$$f_{MX2,j}^{rwr} + f_{MX2,j}^{mwr1} + f_{MX2,j}^{SP1} = f_{MX4,j}^{MX2} + f_{ext2,j}^{MX2} \quad \forall j \in \{wr, al\} \quad (3.12)$$

Los nutrientes necesarios para el cultivo son también provistos tanto de fuentes externas como de una corriente recirculada de la etapa de digestión anaeróbica, dentro del mismo proceso propuesto.

$$f_{MX3,j}^{rnt} + f_{MX3,j}^{mnt} = f_{MX4,j}^{MX3} + f_{ext3,j}^{MX3} \quad \forall j \in \{nit, pot\} \quad (3.13)$$

Las corrientes $f_{ext1,cdo}^{MX1}$, $f_{ext2,j}^{MX2}$, $f_{ext3,j}^{MX3}$ están presentes en el modelo para asegurar los balances en cada unidad en caso que las recirculaciones sean mayores a los requerimientos.

El caudal total que ingresa al cultivo microalgal, ya sea al OP o al TPBR, está dada por la suma de las corrientes recirculadas y frescas tanto de dióxido de carbono, agua y nutrientes. La selección de la tecnología para el cultivo microalgal es modelada a partir de introducir las variables binarias y_1 para estanque abierto (OP) e y_2 para reactor fototubular (TPBR). y_i es igual a 1 cuando la tecnología es seleccionada, si no la variable toma valor igual a cero.

$$f_{MX4,cdo}^{MX1} + f_{MX4,wr}^{MX2} + f_{MX4,al}^{MX2} + f_{MX4,nit}^{MX3} + f_{MX4,pot}^{MX2} = f_{OP}^{MX4} + f_{TPBR}^{MX4} \quad (3.14)$$

$$y_1 + y_2 = 1 \quad (3.15)$$

Las cotas superiores e inferiores para las corrientes de entrada al cultivo algal están restringidas a partir de la implementación de la “Big M”:

$$0 \leq f_{OP,j}^{MX4} \leq M \cdot y_1 \quad \forall j \in \{cdo, wr, al, nit, pot\} \quad (3.16)$$

$$0 \leq f_{TPBR,j}^{MX4} \leq M \cdot y_2 \quad \forall j \in \{cdo, wr, al, nit, pot\} \quad (3.17)$$

donde M es un parámetro lo suficientemente grande, pero finito, que asegura que cuando $y_i=1$ la restricción se vuelva redundante, de lo contrario, si $y_i=0$, se cumple que el flujo másico del componente j en la corriente asociada a esa

variable sea cero, dando como resultado la no existencia de la unidad relacionada (Grossmann y Ruiz, 2012).

En función de la correcta selección de una de las tecnologías de cultivo microalgal, se propone la incorporación de una unidad ficticia a la salida de la misma, donde ingresaría el lodo algal producido (U). A su vez, las cotas superiores e inferiores de esta corriente están restringidas a partir del uso de la “Big M”, como se mostró anteriormente.

$$0 \leq f_{U,j}^{OP} \leq M \cdot y_1 \quad \forall j \in \{wr, al\} \quad (3.18)$$

$$0 \leq f_{U,j}^{TPBR} \leq M \cdot y_2 \quad \forall j \in \{wr, al\} \quad (3.19)$$

La concentración del cultivo microalgal está dada en función de la tecnología seleccionada y se calcula a partir de las siguientes ecuaciones, donde x_j^{OP} y x_j^{TPBR} corresponden a la fracción másica de cada componente en la corriente de salida del OP (f_U^{OP}) y TPBR (f_U^{TPBR}), respectivamente.

$$f_{U,j}^{OP} = x_j^{OP} \cdot f_U^{OP} \quad \forall j \in \{wr, al\} \quad (3.20)$$

$$f_{U,j}^{TPBR} = x_j^{TPBR} \cdot f_U^{TPBR} \quad \forall j \in \{wr, al\} \quad (3.21)$$

Para el cultivo microalgal en estanque abierto (OP) se calculan, a su vez, el área requerida para la instalación del equipamiento (A_{OP}), en función de su productividad ($PR1$), y el caudal de agua que se evapora durante la operación del mismo. El caudal de agua evaporada ($f_{evap,wr}^{OP}$) es función del área de cultivo y se relaciona mediante el parámetro EVR .

$$A_{OP} = f_{U,al}^{OP} / PR1 \quad (3.22)$$

$$f_{evap,wr}^{OP} = EVR \cdot A_{OP} \quad (3.23)$$

A la salida del cultivo microalgal ($f_{SB,j}^U$), el lodo es incorporado a un tanque de sedimentación (SB) con el objetivo de concentrar el mismo.

$$f_{U,j}^{OP} + f_{U,j}^{TPBR} = f_{SB,j}^U \quad \forall j \in \{wr, al\} \quad (3.24)$$

Las cantidades necesarias de dióxido de carbono ($f_{MX4,cdo}^{MX1}$) y nutrientes ($f_{MX4,nit}^{MX1}$ y $f_{MX4,pot}^{MX1}$) se supone igual para las dos tecnologías propuestas para el cultivo algal y se calculan en función de la cantidad de alga a producir ($f_{SB,al}^U$). $CR1$, $CR2$ y $CR3$ corresponden a las cantidades de dióxido, nitrógeno y fósforo, respectivamente, necesarias por unidad de biomasa algal producida.

$$f_{MX4,cdo}^{MX1} = CR1 \cdot f_{SB,al}^U \quad (3.25)$$

$$f_{MX4,nit}^{MX1} = CR2 \cdot f_{SB,al}^U \quad (3.26)$$

$$f_{MX4,pot}^{MX1} = CR3 \cdot f_{SB,al}^U \quad (3.27)$$

Cosecha y secado (B)

En la primer etapa de cosecha, mediante el decantador SB , se logra incrementar la concentración de biomasa en el lodo (x_j^{as1}) y separar un cierto porcentaje de los sólidos que ingresaron (SBR). La corriente residual ($f_{rwr1,j}^{SB}$) obtenida en esta etapa, es recirculada al cultivo con el fin de minimizar principalmente el consumo de agua.

$$f_{SB,j}^U = f_{CT,j}^{SB} + f_{rwr1,j}^{SB} \quad \forall j \in \{wr, al\} \quad (3.28)$$

$$f_{CT,al}^{SB} = SBR/100 \cdot f_{SB,al}^U \quad (3.29)$$

$$f_{CT,j}^{SB} = x_j^{as1} \cdot f_{CT}^{SB} \quad \forall j \in \{wr, al\} \quad (3.30)$$

Luego de la primer etapa de cosecha, el lodo algal es filtrado (FP) para obtener una mayor concentración de la biomasa algal (x_j^{as2}), previo a un

acondicionamiento en la unidad CT . Cierta porcentaje de sólidos (FPR) se recuperan en la corriente principal de proceso ($f_{SP2,al}^{FP}$) y el resto, es recuperada junto al agua extraída ($f_{rwr2,al}^{FP}$).

$$f_{CT,j}^{SB} = f_{FP,j}^{CT} \quad \forall j \in \{wr, al\} \quad (3.31)$$

$$f_{FP,j}^{CT} = f_{SP2,j}^{FP} + f_{rwr2,j}^{FP} \quad \forall j \in \{wr, al\} \quad (3.32)$$

$$f_{SP2,al}^{FP} = FPR/100 \cdot f_{FP,al}^{CT} \quad (3.33)$$

$$f_{SP2,j}^{FP} = x_j^{as2} \cdot f_{SP2}^{FP} \quad \forall j \in \{wr, al\} \quad (3.34)$$

Luego de la primer etapa de cosecha y secado, el lodo algal ingresa a un secador con el fin de finalizar su concentración. Esta etapa de secado varía en función de la tecnología seleccionada para la posterior extracción del aceite algal, siendo el equipo $DRY1$ el correspondiente secador para la tecnología de extracción de aceite por medio de hexano y $DRY2$ para el uso de una mezcla de etanol y n-hexano. La selección de la tecnología para la extracción de lípidos es modelada a partir de introducir las variables binarias y_3 para extracción en base seca con hexano (C1) e y_4 para extracción en base húmeda con etanol y n-hexano (C2). y_i es igual a 1 cuando la tecnología es seleccionada, si no la variable toma valor igual a cero.

$$f_{SP2,j}^{FP} = f_{DRY1,j}^{SP2} + f_{DRY2,j}^{SP2} \quad \forall j \in \{wr, al\} \quad (3.35)$$

$$y_3 + y_4 = 1 \quad (3.36)$$

Las cotas superiores e inferiores para las corrientes de entrada al secador están restringidas de la siguiente manera:

$$0 \leq f_{DRY1,j}^{SP2} \leq M \cdot y_3 \quad \forall j \in \{wr, al\} \quad (3.37)$$

$$0 \leq f_{DRY2,j}^{SP2} \leq M \cdot y_4 \quad \forall j \in \{wr, al\} \quad (3.38)$$

Donde M es la cota superior de los flujos másico, un número lo suficientemente grande para asegurar que las ecuaciones planteadas se cumplan.

Como se dijo anteriormente la concentración a la salida de la etapa de secado es un parámetro que depende de la tecnología de extracción a utilizar y está dada por $x_j^{as3,B1}$ y $x_j^{as3,B2}$ respectivamente. El porcentaje de sólidos recuperados en el lodo a la salida del secador es el mismo para los dos casos ($DRYR$). $f_{wv1,j}^{DRY1}$ y $f_{wv2,j}^{DRY2}$ corresponden a los caudales de vapor de agua a la salida del $DRY1$ y del $DRY2$, respectivamente, siendo el agua el único compuesto presente en dichas corrientes.

$$f_{DRY1,j}^{SP2} = f_{AC1,j}^{DRY1} + f_{wv1,j}^{DRY1} \quad \forall j \in \{wr, al\} \quad (3.39)$$

$$f_{AC1,al}^{DRY1} = DRYR/100 \cdot f_{DRY1,al}^{SP2} \quad (3.40)$$

$$f_{AC1,j}^{DRY1} = x_j^{as3,B1} \cdot f_{AC1}^{DRY1} \quad \forall j \in \{wr, al\} \quad (3.41)$$

$$f_{DRY2,j}^{SP2} = f_{AC2,j}^{DRY2} + f_{wv2,j}^{DRY2} \quad \forall j \in \{wr, al\} \quad (3.42)$$

$$f_{AC2,al}^{DRY2} = DRYR/100 \cdot f_{DRY2,al}^{SP2} \quad (3.43)$$

$$f_{AC1,j}^{DRY2} = x_j^{as3,B2} \cdot f_{AC1}^{DRY2} \quad \forall j \in \{wr, al\} \quad (3.44)$$

$AC1$ y $AC2$ son unidades que se utilizan como artilugio matemático para expresar a la biomasa algal, en las posteriores etapas, por sus componentes principales (lípidos, carbohidratos y proteínas). PRO , CAR , LIP representan el porcentaje de proteínas, carbohidratos y lípidos presentes en el alga considerada. $LEU1$ y $LEU2$ corresponden a las unidades de extracción de lípidos-recuperación de solvente para los casos C1 y C2, respectivamente.

$$f_{AC1,wr}^{DRY1} = f_{LEU1,wr}^{AC1} \quad (3.45)$$

$$f_{LEU1,prot}^{AC1} = PRO/100 \cdot f_{AC1,al}^{DRY1} \quad (3.46)$$

$$f_{LEU1,carb}^{AC1} = CAR/100 \cdot f_{AC1,al}^{DRY1} \quad (3.47)$$

$$f_{LEU1,lip}^{AC1} = LIP/100 \cdot f_{AC1,al}^{DRY1} \quad (3.48)$$

$$f_{AC2,wr}^{DRY2} = f_{LEU2,wr}^{AC2} \quad (3.49)$$

$$f_{LEU2,prot}^{AC2} = PRO/100 \cdot f_{AC2,al}^{DRY2} \quad (3.50)$$

$$f_{LEU2,carb}^{AC2} = CAR/100 \cdot f_{AC2,al}^{DRY2} \quad (3.51)$$

$$f_{LEU2,lip}^{AC2} = LIP/100 \cdot f_{AC2,al}^{DRY2} \quad (3.52)$$

Extracción de lípidos (C)

El balance de masa para la etapa de extracción de lípidos se realiza de manera global alrededor de las unidades de extracción y recuperación de solventes. Como se mencionó anteriormente, al bloque de unidades comprendidas por *LE1* y *HR1* se las denomina como *LEU1* y al bloque comprendido por *LE2*, *HR2* y *ER2* como *LEU2*. El balance de masa en *LEU1* y *LEU2* esta dada por las siguientes ecuaciones.

$$f_{LEU1,j}^{AC1} + f_{LEU1,j}^{mhex1} = f_{MX5,j}^{LEU1} + f_{AO,j}^{LEU1} \quad \forall j \in \{wr, lip, carb, prot, hex\} \quad (3.53)$$

$$f_{LEU2,j}^{AC2} + f_{LEU2,j}^{mhex2} + f_{LEU2,j}^{met2} = f_{MX5,j}^{LEU2} + f_{AO,j}^{LEU2} \quad \forall j \quad (3.54)$$

$$\in \{wr, lip, carb, prot, hex, et\}$$

De las unidades *LEU1* y *LEU2*, se obtiene una corriente residual ($f_{MX5,j}^{LEU1}$ y $f_{MX5,j}^{LEU2}$, respectivamente), la cual contiene los lípidos no extraídos, las proteínas y los carbohidratos de la biomasa algal, así como el agua del cultivo y el solvente no recuperado. A esta corriente se la denomina torta algal (*oc*) y es introducida

posteriormente al digestor anaeróbico con el fin de producir biogás y posteriormente transformarlo en energía eléctrica y térmica en un ciclo combinado de calor y potencia (como se desarrolló en el Capítulo 2).

Se considera que la corriente principal de proceso a la salida del bloque de extracción (f_{AO}^{LEU1} y f_{AO}^{LEU2}), contiene solamente los lípidos extraídos y que las corrientes de solvente introducidas de manera externa están formadas por dichos componentes en su estado puro.

$$f_{AO}^{LEU1} = f_{AO,líp}^{LEU1} \quad (3.55)$$

$$f_{LEU1,j}^{mhex1} = f_{LEU1,hex}^{mhex1} \quad (3.56)$$

$$f_{AO}^{LEU2} = f_{AO,líp}^{LEU2} \quad (3.57)$$

$$f_{LEU2,j}^{mhex2} = f_{LEU2,hex}^{mhex2} \quad (3.58)$$

$$f_{LEU2,j}^{met2} = f_{LEU2,et}^{met2} \quad (3.59)$$

Tanto para el caso C1 como para el caso C2, se considera el mismo porcentaje de recuperación de lípidos (LR). La cantidad de solvente que debe ser introducida de manera externa, se calcula considerando los requerimientos de solvente por unidad de lípidos a extraer ($H1R, H2R, E2R$) y teniendo en cuenta el porcentaje del mismo que logra recuperarse dentro del proceso ($H1R, H2R, E2R$).

$$f_{AO,líp}^{LEU1} = LR/100 \cdot f_{LEU1,líp}^{AC1} \quad (3.60)$$

$$f_{LEU1,hex}^{mhex1} = H1R \cdot (1 - H1R/100) \cdot f_{LEU1,líp}^{AC1} \quad (3.61)$$

$$f_{AO,líp}^{LEU2} = LR/100 \cdot f_{LEU2,líp}^{AC2} \quad (3.62)$$

$$f_{LEU2,hex}^{mhex2} = H2R \cdot (1 - H2R/100) \cdot f_{LEU2,líp}^{AC2} \quad (3.63)$$

$$f_{LEU2,et}^{met2} = ELR2 \cdot (1 - E2R/100) \cdot f_{LEU2,lip}^{AC2} \quad (3.64)$$

Las corrientes de solventes introducidas de manera externa, se activan en función de la tecnología de extracción seleccionada. Esta selección se logra gracias al uso de las variables binarias y_3 e y_4 , las cuales representan a cada tecnología, y de la implementación de la restricción por cota superior (M) como se muestra a continuación:

$$0 \leq f_{LEU1,hex}^{mhex1} \leq M \cdot y_3 \quad (3.65)$$

$$0 \leq f_{LEU2,hex}^{mhex2} \leq M \cdot y_4 \quad (3.66)$$

$$0 \leq f_{LEU2,et}^{met2} \leq M \cdot y_4 \quad (3.67)$$

A su vez, se aplica a las corrientes de lípidos extraídos, de cada una de las posibles tecnologías, las cuales ingresan a una unidad ficticia (AO) para clasificar a los lípidos en sus componentes principales, presentes en la reacción de transesterificación para obtener biodiesel, triglicéridos y ácidos grasos libres (x_j^{lip}). La corriente de triglicéridos y ácidos grasos libres se incorporan a un mezclador ($MX6$) donde se incluyen los reactivos y catalizadores involucrados en la reacción de transesterificación.

$$f_{AO}^{LEU1} + f_{AO}^{LEU2} = f_{MX6}^{AO} \quad (3.68)$$

$$f_{MX6,j}^{AO} = x_j^{lip} \cdot (f_{AO}^{LEU1} + f_{AO}^{LEU2}) \quad \forall j \in \{tg, ffa\} \quad (3.69)$$

Transesterificación (D)

El balance al mezclador ($MX6$), previo al reactor de transesterificación ($TRANS$) se detalla a continuación.

$$\sum_j f_{MX6,j}^{AO} + f_{MX6,smo}^{msmo} + f_{MX6,met}^{MX7} = f_{TRANS}^{MX6} \quad \forall j \in \{tg, ffa\} \quad (3.70)$$

La corriente $f_{MX6,smo}^{msmo}$ corresponde a la del metóxido de sodio necesario para catalizar la reacción de transesterificación, la cual se calcula a partir de la relación con respecto a los lípidos presentes (SLR). El metanol necesario para la reacción, es introducido mediante la corriente $f_{MX6,met}^{MX7}$, la cual está comprendida tanto por el metanol recuperado ($f_{MX7,met}^{rmet}$) como el fresco ($f_{MX7,met}^{mmet}$) y su valor depende de la cantidad de lípidos a transesterificar, mediante el parámetro MLR .

$$f_{MX6,smo}^{msmo} = SLR \cdot f_{MX6}^{AO} \quad (3.71)$$

$$f_{MX6,met}^{MX7} = f_{MX7,met}^{mmet} + f_{MX7,met}^{rmet} \quad (3.72)$$

$$f_{MX6,met}^{MX7} = MLR \cdot f_{MX6}^{AO} \quad (3.73)$$

La corriente de productos, luego de la transesterificación, ingresa a un decantador ($DC1$) con el fin de separar la fase éster (ep) de la rica en glicerol y metanol (gp), para luego recuperar este último en el proceso y, a su vez, obtener un glicerol de mayor pureza para su venta. El caudal másico de cada componente a la salida del reactor de transesterificación se muestra a continuación:

$$f_{DC1,smo}^{TRANS} = f_{TRANS,smo}^{MX6} + \xi_{smo,tg}^1 \cdot C_1 \cdot f_{TRANS,tg}^{MX6} + \xi_{smo,ffa}^2 \cdot C_2 \cdot f_{TRANS,ffa}^{MX6} \quad (3.74)$$

$$f_{DC1,tg}^{TRANS} = f_{TRANS,tg}^{MX6} + \xi_{tg,tg}^1 \cdot C_1 \cdot f_{TRANS,tg}^{MX6} + \xi_{tg,ffa}^2 \cdot C_2 \cdot f_{TRANS,ffa}^{MX6} \quad (3.75)$$

$$f_{DC1,met}^{TRANS} = f_{TRANS,met}^{MX6} + \xi_{met,tg}^1 \cdot C_1 \cdot f_{TRANS,tg}^{MX6} + \xi_{met,ffa}^2 \cdot C_2 \cdot f_{TRANS,ffa}^{MX6} \quad (3.76)$$

$$f_{DC1,bd}^{TRANS} = \xi_{bd,tg}^1 \cdot C_1 \cdot f_{TRANS,tg}^{MX6} + \xi_{bd,ffa}^2 \cdot C_2 \cdot f_{TRANS,ffa}^{MX6} \quad (3.77)$$

$$f_{DC1,sp}^{TRANS} = \xi_{sp,tg}^1 \cdot C_1 \cdot f_{TRANS,tg}^{MX6} + \xi_{sp,ffa}^2 \cdot C_2 \cdot f_{TRANS,ffa}^{MX6} \quad (3.78)$$

$$f_{DC1,glyc}^{TRANS} = \xi_{glyc,tg}^1 \cdot C_1 \cdot f_{TRANS,tg}^{MX6} + \xi_{glyc,ffa}^2 \cdot C_2 \cdot f_{TRANS,ffa}^{MX6} \quad (3.79)$$

$$f_{DC1,ffa}^{TRANS} = f_{TRANS,ffa}^{MX6} + \xi_{ffa,tg}^1 \cdot C_1 \cdot f_{TRANS,tg}^{MX6} + \xi_{ffa,ffa}^2 \cdot C_2 \cdot f_{TRANS,ffa}^{MX6} \quad (3.80)$$

$$f_{DC1}^{TRANS} = f_{DC1,smo}^{TRANS} + f_{DC1,tg}^{TRANS} + f_{DC1,met}^{TRANS} + f_{DC1,merc}^{TRANS} + f_{DC1,sp}^{TRANS} + f_{DC1,glyc}^{TRANS} + f_{DC1,ffa}^{TRANS} \quad (3.81)$$

A la salida del decantador la corriente rica en metilésteres (biodiesel) ingresa a un equipo donde es lavado con agua. La cantidad de agua necesaria para el lavado ($mwr2$) es función de la cantidad de biodiesel producido, mediante el parámetro WBR .

$$f_{DC1,j}^{TRANS} = f_{WC,j}^{DC1} + f_{MX8,j}^{DC1} \quad \forall j \in \{tg, ffa, met, smo, bd, sp, glyc\} \quad (3.82)$$

$$f_{WC,j}^{DC1} = SF_j^{DC1} \cdot f_{DC1,j}^{TRANS} \quad \forall j \in \{tg, ffa, met, smo, bd, sp, glyc\} \quad (3.83)$$

$$f_{WC,wr}^{mwr2} = WBR \cdot f_{WC,bd}^{DC1} \quad (3.84)$$

Luego del lavado con agua, la corriente principal de proceso ingresa a un último decantador ($DC2$) con el fin de eliminar el agua de la misma, dando lugar al producto final (bds).

$$f_{WC,wr}^{mwr2} + \sum_j f_{WC,j}^{DC1} = \sum_j f_{DC2,j}^{WC} + \sum_j f_{MX8,j}^{WC} \quad \forall j \quad (3.85)$$

$$\in \{wr, ffa, tg, met, bd, sp\}$$

$$f_{DC2,j}^{WC} = SF_j^{WC} \cdot f_{WC,j}^{DC1} \quad \forall j \in \{wr, tg, ffa, met, bd, sp\} \quad (3.86)$$

$$f_{DC2,j}^{WC} = f_{bds,j}^{DC2} + f_{MX8,j}^{DC2} \quad \forall j \in \{wr, bd\} \quad (3.87)$$

$$f_{bds,j}^{DC2} = SF_j^{DC2} \cdot f_{DC2,j}^{WC} \quad \forall j \in \{wr, bd\} \quad (3.88)$$

Las corrientes de desecho de los equipos $DC1$, WC y $DC2$ ($f_{MX8,j}^{DC1}$, $f_{MX8,j}^{WC}$ y $f_{MX8,j}^{DC2}$, respectivamente) ingresan a un separador (GAS) con el objetivo de recuperar el metanol, mediante el uso de vapor sobrecalentado.

$$f_{MX8,j}^{DC1} + f_{MX8,j}^{WC} + f_{MX8,j}^{DC2} = f_{GAS,j}^{MX8} \quad \forall j \quad (3.89)$$

$$\in \{tg, ffa, met, smo, sp, glyc, wr\}$$

El vapor de metanol saturado se envía a una columna de destilación (DIS), donde se separa del agua y se recicla de nuevo al reactor de transesterificación después de una etapa de condensación ($rmet$). La corriente de fondo del separador (GAS) se envía a un reactor de neutralización ($NEUT$) donde se agrega una solución de ácido clorhídrico ($hcls$).

$$f_{GAS,j}^{MX8} = f_{DIS,j}^{GAS} + f_{NEUT,j}^{GAS} \quad \forall j \in \{tg, ffa, met, smo, sp, glyc, wr\} \quad (3.90)$$

$$f_{DIS,j}^{GAS} = SF_j^{GAS} \cdot f_{GAS,j}^{MX8} \quad \forall j \in \{tg, ffa, met, smo, sp, glyc, wr\} \quad (3.91)$$

$$f_{DIS,j}^{GAS} = f_{wst1,j}^{DIS} + f_{rmet,j}^{DIS} \quad \forall j \in \{met, wr\} \quad (3.92)$$

$$f_{wst1,j}^{DIS} = SF_j^{DIS} \cdot f_{DIS,j}^{GAS} \quad \forall j \in \{met, wr\} \quad (3.93)$$

La cantidad de ácido clorhídrico que se incorpora al reactor de neutralización mediante la corriente $hcls$ ($f_{NEUT,hcl}^{hcls}$) es función de la cantidad de glicerol presente en la corriente de entrada al equipo ($f_{NEUT,glyc}^{GAS}$), mediante el parámetro $ACGR$. La composición de la solución de ácido clorhídrico ($hcls$) está dada por el parámetro x_j^{hcls} .

$$f_{NEUT,hcl}^{hcls} = ACGR \cdot f_{NEUT,glyc}^{GAS} \quad (3.94)$$

$$f_{NEUT,j}^{hcls} = x_j^{hcls} \cdot f_{NEUT}^{hcls} \quad (3.95)$$

El catalizador residual ($f_{NEUT,smo}^{GAS}$) reacciona con el ácido para formar principalmente metanol. Los jabones (sp) reaccionan con hcl para formar ácidos grasos libres (ffa) y cloruro de sodio ($nacl$). Los ácidos grasos libres y otras impurezas tales como cenizas o sales se eliminan de la corriente principal en un decantador ($DC3$) y se obtiene una corriente de glicerol y agua, la cual se purifica mediante la extracción de dicha agua por medio de un equipo flash (FSH).

$$f_{DC3,j}^{NEUT} = (f_{NEUT,j}^{GAS} + f_{NEUT,j}^{hcls}) + CONV_j \cdot (f_{NEUT,j}^{GAS} + f_{NEUT,j}^{hcls}) \quad (3.96)$$

$$\forall j \in \{wr, hcl, tg, smo, sp, glyc\}$$

$$f_{DC3,j}^{NEUT} = f_{NEUT,j}^{GAS} + \xi_{j,smo}^3 \cdot C_3 \cdot f_{NEUT,smo}^{GAS} \quad \forall j \in \{met, ffa, nacl\} \quad (3.97)$$

$$f_{DC3,j}^{NEUT} = f_{FSH,j}^{DC3} + f_{wst2,j}^{DC3} \quad \forall j \quad (3.98)$$

$$\in \{wr, hcl, tg, smo, sp, glyc, met, ffa, nacl\}$$

$$f_{FSH,j}^{DC3} = SF_j^{DC3} \cdot f_{DC3,j}^{NEUT} \quad \forall j \quad (3.99)$$

$$\in \{wr, hcl, tg, smo, sp, glyc, met, ffa, nacl\}$$

$$f_{FSH,j}^{DC3} = f_{glycs,j}^{FSH} + f_{wst3,j}^{FSH} \quad \forall j \in \{wr, glyc\} \quad (3.100)$$

$$f_{wst3,j}^{FSH} = SF_j^{FSH} \cdot f_{FSH,j}^{DC3} \quad \forall j \in \{wr, glyc\} \quad (3.101)$$

El glicerol obtenido puede enviarse al digestor anaeróbico ($f_{glycs1,j}^{glycs}$), con el fin de incrementar la cantidad de metano producido y/o ser vendido como subproducto de la biorrefinería propuesta ($f_{glycs2,j}^{glycs}$).

$$f_{glycs,j}^{FSH} = f_{glycs1,j}^{glycs} + f_{glycs2,j}^{glycs} \quad \forall j \in \{wr, glyc\} \quad (3.102)$$

Generación de energía, manejo de residuos y recirculación de nutrientes (E)

El flujo másico de entrada al digestor anaeróbico se expresa como la suma de la corriente residual del proceso de extracción de lípidos o torta algal ($f_{MX9,j}^{MX5}$) y las

potenciales corrientes de glicerol ($f_{MX9,j}^{glycs1}$), lodo de aguas residuales ($f_{MX9,j}^{slds}$) y papel de desecho ($f_{MX9,j}^{wps}$).

$$f_{AD,j}^{MX9} = f_{MX9,j}^{MX5} + f_{MX9,j}^{glycs1} + f_{MX9,j}^{slds} + f_{MX9,j}^{wps} \quad (3.103)$$

$$\forall j \in \{carb, lip, prot, hex, et, wr, glyc, sld, wp\}$$

La composición de la corriente de alimentación al digestor anaeróbico es un resultado de la optimización.

La composición de las corrientes externas de lodos de aguas residuales y papel de desecho, están dadas por las siguientes ecuaciones:

$$f_{MX9}^{slds} = \sum_j x_j^{slds} \cdot f_{MX9}^{slds} \quad \forall j \in \{sld, wr\} \quad (3.104)$$

$$f_{MX9}^{wps} = \sum_j x_j^{wp} \cdot f_{MX9}^{wps} \quad \forall j \in \{wp, wr\} \quad (3.105)$$

Donde x_j^{slds} y x_j^{wps} corresponden a la fracción del componente j presente en las corrientes f_{MX9}^{slds} y f_{MX9}^{wps} , respectivamente.

Los sólidos volátiles presentes en la alimentación al digestor anaeróbico ($f1_{AD,j}^{MX9}$) se calcula a partir del uso del parámetro P_j^{VS} como se muestra a continuación:

$$f1_{AD,j}^{MX9} = P_j^{VS} \cdot f_{AD,j}^{MX9} \quad \forall j \in \{carb, glyc, he, et, lip, prot, sld, wp, wr\} \quad (3.106)$$

Por lo tanto la entrada al digestor anaeróbico se puede clasificar entre sólidos volátiles ($f1_{AD,j}^{MX9}$) y sólidos no volátiles ($f2_{AD,j}^{MX9}$).

$$f_{AD,j}^{MX9} = f1_{AD,j}^{MX9} + f2_{AD,j}^{MX9} \quad \forall j \quad (3.107)$$

$$\in \{carb, glyc, hex, et, lip, prot, sld, wp, wr\}$$

La fracción de sólidos volátiles de cada componente presente en la torta algal (η_j^{oc}) que ingresan al digestor anaeróbico se determina como la cantidad de cada componente en la torta algal sobre la corriente total.

$$\eta_j^{oc} = \frac{f1_{AD,j}^{MX9}}{(\sum_j f1_{AD,j}^{MX9})} \quad \forall j \in \{carb, hex, et, lip, prot\} \quad (3.108)$$

La relación C/N presente en la torta algal (CN_{oc}) se calcula como la cantidad total de carbono presente en dicha corriente sobre la cantidad de nitrógeno.

$$CN_{oc} = \frac{\sum_j \eta_j^{oc} \cdot C_j}{\eta_{prot}^{oc} \cdot N_{prot}} \quad \forall j \in \{carb, hex, et, lip, prot\} \quad (3.109)$$

Donde C_j indica la cantidad de carbono presente en el componente j y N_{prot} el porcentaje de nitrógeno presente en las proteínas, ya que estas son las únicas que aportan dicho compuesto a la corriente total.

La fracción de torta algal (η_{oc}^{vs}), glicerol (η_{glyc}^{vs}), lodos residuales (η_{sld}^{vs}) y papel de desecho (η_{wp}^{vs}), que ingresan en la corriente de sólidos volátiles al digestor anaeróbico, se calculan de la siguiente manera:

$$\eta_j^{vs} = \frac{f1_{AD,j}^{MX9}}{f1_{AD}^{MX9}} \quad \forall j \in \{oc, glyc, sld, wp, \} \quad (3.110)$$

La relación C/N con la que opera el digestor anaeróbico se calcula como la suma del aporte de dicha relación presente en cada uno de los componentes, donde CN_{glyc} , CN_{sld} y CN_{wp} corresponden a la relación carbono/nitrógeno del glicerol, lodo de aguas residuales y papel de desecho, respectivamente.

$$CN_{op} = \eta_{oc}^{vs} \cdot CN_{oc} + \eta_{glyc}^{vs} \cdot CN_{glyc} + \eta_{sld}^{vs} \cdot CN_{sld} + \eta_{wp}^{vs} \cdot CN_{wp} \quad (3.111)$$

$$\forall j \in \{carb, hex, et, lip, prot\}$$

El biogás producido durante la digestión anaeróbica (bg) se calcula en función de los sólidos volátiles presentes, mediante el parámetro ($BGSV$). El volumen de metano (V_{ch4}) y dióxido de carbono (V_{cdo}) generados, se define a partir de la composición propuesta para el biogás (v_{ch4}^{bg} y v_{cdo}^{bg}).

$$V_{bg} = BGSV \cdot f1_{AD}^{MX9} \quad (3.112)$$

$$V_{ch4} = v_{ch4}^{bg} \cdot V_{bg} \quad (3.113)$$

$$V_{cdo} = v_{cdo}^{bg} \cdot V_{bg} \quad (3.114)$$

El biogás producido es enviado a un depurador con agua con el objetivo de separar el dióxido de carbono de la corriente, para luego enviar el metano a un ciclo combinado de calor y potencia, donde es transformado a energía térmica y eléctrica. El caudal másico de biogás se obtiene de la sumatoria del caudal volumétrico de cada componente (V_j) multiplicado por su densidad (ρ_j). La cantidad de agua introducida ($mwr3$) para depurar el biogás es una función del volumen de metano presente, a partir del parámetro WMR .

$$f_{SCR,j}^{AD} = \rho_j \cdot V_j \quad \forall j \in \{cdo, ch4\} \quad (3.115)$$

$$f_{SCR,wr}^{mwr3} = WMR \cdot V_{ch4} \quad (3.116)$$

$$f_{SCR,wr}^{mwr3} + \sum_j f_{SCR,j}^{AD} = f_{CHP,ch4}^{SCR} + f_{rcdo,cdo}^{SCR} + f_{rwr,wr}^{SCR} \quad \forall j \in \{cdo, ch4\} \quad (3.117)$$

El reciclaje de nutrientes al cultivo algal se calcula de la siguiente manera:

$$f_{MX3,nit}^{rnt} = \alpha_{nit} \cdot [f_{MX9,j}^{MX5} \cdot PER_{nit}^{oc} + f_{MX9,j}^{wps} \cdot PER_{nit}^{wp} + f_{MX9,j}^{slds} \cdot PER_{nit}^{sld} + f_{MX9,j}^{glycs1} \cdot PER_{nit}^{glyc}] \quad (3.118)$$

$$\forall j \in \{carb, glyc, hex, et, lip, prot, sld, wp\}$$

$$f_{MX3,pot}^{rnt} = \alpha_{pot} \cdot [f_{MX9,j}^{MX5} \cdot PER_{pot}^{oc} + f_{MX9,j}^{wps} \cdot PER_{pot}^{wp} + f_{MX9,j}^{slds} \cdot PER_{pot}^{sld} + f_{MX9,j}^{glycs1} \cdot PER_{pot}^{glyc}] \quad (3.119)$$

$$\forall j \in \{carb, glyc, hex, et, lip, prot, sld, wp\}$$

Donde $f_{MX3,nit}^{rnt}$ y $f_{MX3,pot}^{rnt}$ corresponden a la cantidad de nitrógeno y fósforo, respectivamente, que se recirculan al cultivo algal. α_{nit} y α_{pot} son los porcentajes de mineralización para el nitrógeno y fósforo, respectivamente, en el digestor anaeróbico. El nitrógeno y fósforo en la torta algal (PER_{nit}^{oc} y PER_{pot}^{oc} , respectivamente), se calculan de la siguiente manera:

$$PER_{nit}^{oc} \cdot PER_{sv}^{oc} / 100 = PER_{nit}^{prot} \cdot \eta_{prot}^{oc} \quad (3.120)$$

$$PER_{pot}^{oc} \cdot PER_{sv}^{oc} / 100 \cdot PER_{nit}^{prot} \cdot PRO / 100 = PER_{pot}^{al} \cdot PER_{nit}^{oc} \quad (3.121)$$

Donde, PER_{sv}^{oc} representa el porcentaje de sólidos volátiles en la torta algal que se asume igual al 90% independientemente de su composición, PER_{nit}^{prot} la cantidad de nitrógeno por unidad másica de proteínas, PRO el porcentaje de proteínas presente en las algas y PER_{pot}^{al} la cantidad de fósforo presente por unidad másica de alga.

El dióxido de carbono recirculado se obtiene a partir de la suma del dióxido de carbono eliminado de la corriente de biogás, mediante la depuración ($f_{rcdo,cdo}^{SCR}$) y del dióxido de carbono presente en los gases de combustión generados al

quemar el metano en el ciclo combinado de calor y potencia ($f_{rcdo,cdo}^{CHP}$). La cantidad de dióxido de carbono producido en el ciclo combinado de calor y potencia es una función del metano transformado ($f_{CHP,ch4}^{SCR}$), mediante el parámetro CMR .

$$f_{MX1,cdo}^{rcdo} = f_{rcdo,cdo}^{SCR} + f_{rcdo,cdo}^{CHP} \quad (3.122)$$

$$f_{rcdo,cdo}^{SCR} = \rho_{cdo} \cdot V_{cdo} \quad (3.123)$$

$$f_{rcdo,cdo}^{CHP} = CMR \cdot f_{CHP,ch4}^{SCR} \quad (3.124)$$

El agua recirculada al cultivo algal se calcula como la suma de las corrientes residuales del proceso.

$$f_{MX2,j}^{rwr} = f_{rwr,j}^{rwr1} + f_{rwr,j}^{rwr2} + f_{rwr,j}^{SCR} + f_{rwr,j}^{AD} \quad \forall j \in \{wr, al\} \quad (3.125)$$

$$f_{rwr,wr}^{AD} = f_{AD,wr}^{MX9} \quad (3.126)$$

El residuo sólido producido en la digestión anaeróbica (f_{fert}^{AD}), es vendido como fertilizante y se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$f_{fert}^{AD} = f_{AD}^{MX9} - f_{AD,wr}^{MX9} \quad (3.127)$$

Los valores correspondientes a los parámetros utilizados en el modelo propuesto se detallan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Parámetros utilizados en los balances de masa propuestos en el presente capítulo

Factor	Valor	Unidad	Referencia
x_{cdo}^{fgs}	0,99	-	Gong and You, 2014
x_{wr}^{fgs}	0.01	-	Gong and You, 2014
x_{al}^{OP}	0.000202	-	Gebreslassie <i>et al.</i> , 2013
x_{wr}^{OP}	0,999798	-	Gebreslassie <i>et al.</i> , 2013

x_{al}^{TPBR}	0.007	-	Gebreslassie <i>et al.</i> , 2013
x_{wr}^{TPBR}	0.993	-	Gebreslassie <i>et al.</i> , 2013
PR1	0.015	kg/m ² día	Gebreslassie <i>et al.</i> , 2013
EVR	1.654	kg agua/m ²	Strømme, 2010
CR1	2.5333	kg CO ₂ /kg alga	Strømme, 2010
CR2	0.0555	kg nitrógeno/kg alga	Strømme, 2010
CR3	0.0125	kg fósforo/kg alga	Strømme, 2010
x_{al}^{as1}	0.06	-	Gebreslassie <i>et al.</i> , 2013
x_{wr}^{as1}	0.94	-	Gebreslassie <i>et al.</i> , 2013
SBR	95	%	Gebreslassie <i>et al.</i> , 2013
x_{al}^{as2}	0.1	-	Gebreslassie <i>et al.</i> , 2013
x_{wr}^{as2}	0.9	-	Gebreslassie <i>et al.</i> , 2013
FPR	90	%	Gebreslassie <i>et al.</i> , 2013
$x_{al}^{as3,B1}$	0.95	-	Gebreslassie <i>et al.</i> , 2013
$x_{wr}^{as3,B1}$	0.05	-	Gebreslassie <i>et al.</i> , 2013
$x_{al}^{as3,B2}$	0.35	-	Chen <i>et al.</i> (2012)
$x_{wr}^{as3,B2}$	0.65	-	Chen <i>et al.</i> (2012)
DRYR	99	%	Gebreslassie <i>et al.</i> , 2013
PRO	31.3	%	Gebreslassie <i>et al.</i> , 2013
CAR	50.4	%	Gebreslassie <i>et al.</i> , 2013
LIP	18.3	%	Gebreslassie <i>et al.</i> , 2013
HLR1	2.5	kg hex /kg lip	Gebreslassie <i>et al.</i> , 2013
HLR2	7.5	kg hex /kg lip	Chen <i>et al.</i> (2012)
ELR2	2.5	kg et /kg lip	Chen <i>et al.</i> (2012)
H1R	97	%	Gebreslassie <i>et al.</i> , 2013
H2R	98	%	Chen <i>et al.</i> (2012)
E2R	95	%	Chen <i>et al.</i> (2012)
x_{tg}^{lip}	0.9999	-	Tapasvi <i>et al.</i> , 2005
x_{ffa}^{lip}	0.0001	-	Tapasvi <i>et al.</i> , 2005
SLR	0.01	kg smo/kg lipidos	Tapasvi <i>et al.</i> , 2005
MLR	0.2176	kg met/kg lípidos	Tapasvi <i>et al.</i> , 2005
C ₁	0.85	-	Tapasvi <i>et al.</i> , 2005
C ₂	1	-	Tapasvi <i>et al.</i> , 2005
$\xi_{smo,tg}^1$	0	kg smo/kg tg	Tapasvi <i>et al.</i> , 2005
$\xi_{tg,tg}^1$	-1	kg tg/kg tg	Tapasvi <i>et al.</i> , 2005

$\xi_{met,tg}^1$	-0.1088	kg met/kg tg	Tapasvi et al., 2005
$\xi_{bd,tg}^1$	1.00455	kg bd/kg tg	Tapasvi et al., 2005
$\xi_{sp,tg}^1$	0	kg sp/kg tg	Tapasvi et al., 2005
$\xi_{glyc,tg}^1$	0.10425	kg glyc/kg tg	Tapasvi et al., 2005
$\xi_{ffa,tg}^1$	0	kg ffa/kg tg	Tapasvi et al., 2005
$\xi_{smo,ffa}^2$	-0.194091	kg smo/kg ffa	Tapasvi et al., 2005
$\xi_{tg,ffa}^2$	0	kg tg/ kg ffa	Tapasvi et al., 2005
$\xi_{met,ffa}^2$	0.115161	kg met/kg ffa	Tapasvi et al., 2005
$\xi_{bd,ffa}^2$	0	kg bd/kg ffa	Tapasvi et al., 2005
$\xi_{sp,ffa}^2$	1.0000791	kg sp/kg ffa	Tapasvi et al., 2005
$\xi_{glyc,ffa}^2$	0	kg glyc/kg ffa	Tapasvi et al., 2005
$\xi_{ffa,ffa}^2$	-1	kg ffa/kg ffa	Tapasvi et al., 2005
SF_{smo}^{DC1}	0	-	Tapasvi et al., 2005
SF_{tg}^{DC1}	1	-	Tapasvi et al., 2005
SF_{met}^{DC1}	0.4	-	Tapasvi et al., 2005
SF_{bd}^{DC1}	1	-	Tapasvi et al., 2005
SF_{sp}^{DC1}	0.9	-	Tapasvi et al., 2005
SF_{glyc}^{DC1}	0	-	Tapasvi et al., 2005
SF_{ffa}^{DC1}	0	-	Tapasvi et al., 2005
WBR	0.2	kg agua/kg bd	Tapasvi et al., 2005
SF_{tg}^{WC}	0	-	Tapasvi et al., 2005
SF_{met}^{WC}	0	-	Tapasvi et al., 2005
SF_{bd}^{WC}	1	-	Tapasvi et al., 2005
SF_{wr}^{WC}	0.1	-	Tapasvi et al., 2005
SF_{sp}^{WC}	0	-	Tapasvi et al., 2005
SF_{wr}^{DC2}	0.005	-	Tapasvi et al., 2005
SF_{bd}^{DC2}	1	-	Tapasvi et al., 2005
SF_{tg}^{GAS}	0	-	Posada et al., 2011
SF_{ffa}^{GAS}	0	-	Posada et al., 2011
SF_{met}^{GAS}	0.916	-	Posada et al., 2011
SF_{smo}^{GAS}	0	-	Posada et al., 2011
SF_{sp}^{GAS}	0	-	Posada et al., 2011
SF_{glyc}^{GAS}	0	-	Posada et al., 2011
SF_{wr}^{GAS}	0.7681	-	Posada et al., 2011
SF_{met}^{DIS}	1	-	Posada et al., 2011

SF_{wr}^{DIS}	0	-	Posada <i>et al.</i> , 2011
$ACGR$	0.355	kg <i>hcl</i> /kg glicerol	Posada <i>et al.</i> , 2011
x_{hcl}^{hcls}	0.31	-	Posada <i>et al.</i> , 2011
x_{wr}^{hcls}	0.69	-	Posada <i>et al.</i> , 2011
$CONV_{wr}$	0	-	Posada <i>et al.</i> , 2011
$CONV_{hcl}$	-0.4142	-	Posada <i>et al.</i> , 2011
$CONV_{tg}$	0	-	Posada <i>et al.</i> , 2011
$CONV_{smo}$	-1	-	Posada <i>et al.</i> , 2011
$CONV_{sp}$	-1	-	Posada <i>et al.</i> , 2011
$CONV_{glyc}$	0	-	Posada <i>et al.</i> , 2011
C_3	1	-	Posada <i>et al.</i> , 2011
$\xi_{met,smo}^3$	0.5926	kg metanol/kg <i>smo</i>	Posada <i>et al.</i> , 2011
$\xi_{ffa,smo}^3$	0.3279	kg <i>ffa</i> /kg <i>smo</i>	Posada <i>et al.</i> , 2011
$\xi_{nacl,smo}^3$	1.1474	kg <i>nacl</i> /kg <i>smo</i>	Posada <i>et al.</i> , 2011
SF_{wr}^{DC3}	1	-	Posada <i>et al.</i> , 2011
SF_{hcl}^{DC3}	0	-	Posada <i>et al.</i> , 2011
SF_{tg}^{DC3}	0	-	Posada <i>et al.</i> , 2011
SF_{smo}^{DC3}	0	-	Posada <i>et al.</i> , 2011
SF_{sp}^{DC3}	0	-	Posada <i>et al.</i> , 2011
SF_{glyc}^{DC3}	1	-	Posada <i>et al.</i> , 2011
SF_{met}^{DC3}	0	-	Posada <i>et al.</i> , 2011
SF_{ffa}^{DC3}	0	-	Posada <i>et al.</i> , 2011
SF_{nacl}^{DC3}	0	-	Posada <i>et al.</i> , 2011
SF_{wr}^{FSH}	0.98	-	Posada <i>et al.</i> , 2011
SF_{glyc}^{FSH}	0	-	Posada <i>et al.</i> , 2011
x_{wr}^{slds}	0.99	-	Strømme, 2010
x_{sld}^{slds}	0.01	-	Strømme, 2010
x_{wr}^{wps}	0.514	-	Strømme, 2010
x_{wp}^{wps}	0.486	-	Strømme, 2010
P_{hex}^{VS}	1	-	-
P_{et}^{VS}	1	-	-
P_{lip}^{VS}	0.9	-	Strømme, 2010
P_{carb}^{VS}	0.9	-	Strømme, 2010
P_{prot}^{VS}	0.9	-	Strømme, 2010
P_{sld}^{VS}	0.72	-	Strømme, 2010

P_{wp}^{VS}	0.92	-	Strømme, 2010
P_{glyc}^{VS}	1	-	Strømme, 2010
C_{carb}	0.5316	-	Strømme, 2010
C_{lip}	0.7571	-	Strømme, 2010
C_{prot}	0.1624	-	Strømme, 2010
C_{hex}	0.8372	-	-
C_{et}	0.5217	-	-
N_{prot}	0.1624	-	Strømme, 2010
CN_{glyc}	50	-	Strømme, 2010
CN_{sld}	7.2	-	Strømme, 2010
CN_{wp}	200	-	Cwsec-sc.org, 2015
$BGSV$	0.537	m ³ biogás/kg <i>sv</i>	Strømme, 2010
v_{ch4}^{bg}	0.6	-	Strømme, 2010
v_{cdo}^{bg}	0.4	-	Strømme, 2010
ρ_{ch4}	0.68	kg / m ³	Strømme, 2010
ρ_{cdo}	1.87	kg / m ³	Strømme, 2010
WMR	320	kg agua / m ³ <i>ch4</i>	Gebreslassie <i>et al.</i> , 2013
PER_{nit}^{wp}	0.0039	-	Strømme, 2010
PER_{nit}^{sld}	0.071	-	Strømme, 2010
PER_{nit}^{glyc}	0	-	Strømme, 2010
PER_{pot}^{wp}	0	-	Strømme, 2010
PER_{pot}^{sld}	0.0278	-	Strømme, 2010
PER_{pot}^{glyc}	0	-	Strømme, 2010
α_{nit}	0.6	-	Strømme, 2010
α_{pot}	0.2	-	Strømme, 2010
PER_{sv}^{oc}	90	%	-
PER_{nit}^{prot}	0.1624	-	Strømme, 2010
PER_{pot}^{al}	0.01	-	Strømme, 2010
CMR	2.569	kg CO ₂ /kg metano	Strømme, 2010

3.3.2. Balances de energía

El consumo de energía total para cada etapa del proceso, se representa mediante la siguiente ecuación (Ec.3.128).

$$EC_u = ECR_u \cdot m_u \quad (3.128)$$

donde EC_u corresponde al consumo de energía para la etapa u , m_u es el flujo másico de referencia que ingresa a la etapa u y ECR_u es el consumo de energía por unidad de masa relativa a u . Los consumos energéticos en el OP y TPBR, $EC_{A,1}$ y $EC_{A,2}$, respectivamente, se calculan en función de los volúmenes de los correspondientes reactores. Los valores de ECR_u para cada etapa se enumeran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Factor de consumo energético para las etapas del proceso

Factor	Valor	Unidad	Referencia
$ECR_{A,1}$	0,089	kWh/m ³	Jorquera <i>et al.</i> , 2010
$ECR_{A,2}$	24	kWh/m ³	Jorquera <i>et al.</i> , 2010
ECR_B	0,98088	kWh/kg agua	Shelef y Sukenik, 1984 Sander y Murthy, 2010
$ECR_{C,1}$	0,581	kWh/kg lípidos	Elsayed <i>et al.</i> , 2003
$ECR_{C,2}$	0,1016	kWh/kg lípidos	Spirax-Sarco, 2014
ECR_D	0,299	kWh/kg biodiesel	Morken <i>et al.</i> , 2013
ECR_E	1,140	kWh/kg biogás	Morken <i>et al.</i> , 2013

A continuación, se detallan las ecuaciones correspondientes al cálculo de energía eléctrica (Ec.3.129) y térmica (Ec.3.130), basados en los cuales se determinó el valor de ECR_u .

El consumo de energía eléctrica para los equipos más representativos del proceso se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$EEC_\theta = EEER_\theta \cdot m_\theta \quad \forall \theta \in \{OP, TPBR, FP, LE1, LE2, TRANS, AD, SCR\} \quad (3.129)$$

donde EEC_θ corresponde al consumo de energía eléctrica en el equipo θ , m_θ es el flujo másico de referencia que ingresa al equipo θ y $EEER_\theta$ es el consumo de

energía eléctrica por unidad de masa relativa a θ . Como se dijo anteriormente el consumo de energía eléctrica en el OP y TPBR, EEC_{OP} y EEC_{TPBR} , respectivamente, se calculan en función de los volúmenes correspondientes al reactor.

El consumo de energía térmica se calcula, a su vez, para los equipos más representativos del proceso en cuanto a este factor y se representa mediante la siguiente ecuación:

$$HEC_{\theta} = HE CR_{\theta} \cdot m_{\theta} \quad \forall \theta \in \{DRY1, DRY2, LE1, LE2, TRANS, AD, GAS\} \quad (3.130)$$

donde HEC_{θ} corresponde al consumo de energía térmica en el equipo θ , m_{θ} es el flujo másico de referencia que ingresa al equipo θ y $HE CR_{\theta}$ es el consumo de energía térmica por unidad de masa relativa a θ .

Los coeficientes específicos para los consumos eléctricos y térmicos de los equipos más relevantes, incluidos en cada etapa del proceso, se exponen en las tablas 3.4 y 3.5, respectivamente.

Tabla 3.4. Parámetros utilizados para el cálculo de consumos de energía eléctrica por unidad de proceso

Parámetro	Valor	Unidad	Referencia
$EECR_{OP}$	0.089	kWh/m ³	Jorquera <i>et al.</i> , 2010
$EECR_{TPBR}$	24	kWh/m ³	Sierra <i>et al.</i> , 2008
$EECR_{FP}$	0.00088	kWh/kg agua	Shelef <i>et al.</i> , 1984
$EECR_{LE-HR}$	0.084	kWh/kg lípido	Elsayed <i>et al.</i> , 2003
$EECR_{TRANS}$	0.042	kWh/kg biodiesel	Morken <i>et al.</i> , 2013
$EECR_{AD}$	0.2155	kWh/kg biogás	Morken <i>et al.</i> , 2013
$EECR_{SCR}$	1.140	kWh/kg biogás	Collet <i>et al.</i> , 2011
$EEGR_{CHP}$	4.9355	kWh/kg metano	Morken <i>et al.</i> , 2013

Tabla 3.5. Parámetros utilizados para el cálculo de consumos de energía térmica por unidad de proceso

Parámetro	Valor	Unidad	Referencia
$HECR_{DRY1-2}$	0.988	kWh/kg agua	Sander y Murthy, 2010
$HECR_{LE-HR}$	0.497	kWh/kg lípido	Elsayed <i>et al.</i> , 2003
$HECR_{LE1-HR1}$	0.1016	kWh/kg lípido	Spirax-Sarco, 2014
$HECR_{TRANS}$	0.257	kWh/kg biodiesel	Morken <i>et al.</i> , 2013
$HECR_{GAS}$	1.386	kWh/kg metanol	Posada <i>et al.</i> , 2011
$HECR_{AD}$	0.9638	kWh/kg biogás	Morken <i>et al.</i> , 2013
$HEGR_{CHP}$	8.4829	kWh/kg metano	Morken <i>et al.</i> , 2013

3.3.3. Variables binarias

Se consideran cuatro variables binarias, las cuales representan las tecnologías alternativas para el cultivo de microalgas (A) y la extracción de lípidos (C). y_1 corresponde a la tecnología de cultivo de estanque abierto (A1), mientras que y_2 a la del reactor fototubular (A2). Además, y_3 representa la extracción de lípidos con n-hexano (C1) e y_4 la extracción de lípidos con n-hexano y etanol (C2). Las Ecs. (3.15) y (3.36) se formulan con el objetivo de asegurar que sólo una alternativa para el cultivo algal, así como para la extracción de lípidos, sea seleccionada.

3.3.4. Diseño y cálculo de costos de equipamiento

El detalle de las ecuaciones de costos correspondiente a cada uno de los equipos involucrados en el proceso de producción de biodiesel y generación de energía, manejo de residuos y recirculación de nutrientes, se incluyen en el Anexo A.

3.3.5. Restricciones de desigualdad

Los límites superiores definidos para las variables se presentan en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Restricciones del modelo

Variable	Límite Superior
Caudal de entrada de Lodos	1,27x10 ⁴ t/año
Caudal de entrada de Papel de desecho	3,85x10 ⁴ t/año
Caudal de entrada CO ₂ externo (termoeléctrica)	1,46x10 ⁶ t/año
- C/N	-20
C/N	25

La cota superior, tanto para los lodos de aguas residuales (1,27x10⁴ t/año) como para el papel de desecho (3,85x10⁴ t/año) que potencialmente ingresan al digestor anaeróbico (corriente total, teniendo en cuenta que ambas corrientes ingresan con un porcentaje de agua) se calculan para una ciudad de tamaño medio (300.000 habitantes), en función de lo expuesto en el Capítulo 2. Con respecto al límite asociado al CO₂ que puede ser introducido al sistema, generado en una planta de energía termoeléctrica de tamaño mediano, es igual a 1,46x10⁶ t/año. La relación C/N en el sistema de cultivo de algas debe estar entre 20 y 25 para una operación óptima (ver Capítulo 2).

3.3.6. Función objetivo

El valor presente neto (VPN) se utiliza para evaluar la rentabilidad económica del proyecto mediante la siguiente fórmula:

$$VPN = -I_0 + \sum_{p=0}^N \frac{F_p}{(1+r)^p} \quad (3.131)$$

donde la sumatoria está dada sobre todos los períodos de tiempo p ; N es el número total de períodos (15 años); I_0 es la inversión inicial (\$); F_p es el flujo de caja neto en el periodo p (\$) y r la tasa de descuento (10%).

La inversión inicial (I_0) se considera como la suma entre el capital fijo (F_{cap}), el capital de trabajo (W_{cap}) y el costo de la tierra necesaria para la instalación de la biorrefinería (C_{land}). El capital fijo es el costo real del equipo (C_{eq}) considerando un factor de contingencia ($\alpha = 1.18$) y un factor base, si la biorrefinería es una instalación nueva ($\beta = 1.3$). El capital de trabajo se asume, en función de lo recomendado por Ulrich y Vasudevan (2004), como un 10% del capital fijo.

$$F_{cap} = C_{eq} \cdot \alpha \cdot \beta \quad (3.132)$$

El flujo de caja neto por periodo, se considera constante a lo largo de la vida del proyecto (F_n) y se calcula de la siguiente manera:

$$F_n = Rev - C_{mf} - C_{rm} - C_{ut} \quad (3.133)$$

Siendo Rev , en US\$/año, la ganancia obtenida a partir de la venta de los productos y coproductos, como así también de los incentivos a la producción de biodiesel.

$$Rev = 365 \cdot \sum_p pr_p \cdot m_p + 365 \cdot INC_{prod} \cdot m_{bd} \quad (3.134)$$

$$\forall p \in \{bd, glyc, fert\}$$

Donde pr_p es el precio de venta en US\$/kg, m_p es la producción diaria de los productos y coproductos en kg/día, INC_{prod} corresponde a los incentivos a la producción de biodiesel \$/kg biodiesel y m_{bd} la producción diaria de biodiesel en kg/día.

El costo de manufactura (C_{mf}), en US\$/año, está dado por la suma de diferentes gastos de operación: gastos de operación y supervisión de las unidades (O_{lab} y

S_{lab} respectivamente), por reparaciones y mantenimiento (M_{rep}), gastos por suministros operativos (O_{sup}), cargas de laboratorio (L_{char}), gastos generales de planta (P_{oh}), impuestos locales (L_{tax}) y seguros (Ins), según indica la siguiente ecuación:

$$C_{mf} = O_{lab} + S_{lab} + M_{rep} + O_{sup} + L_{char} + P_{oh} + L_{tax} + Ins \quad (3.135)$$

Los gastos de operación (O_{lab}) se calculan a partir de los gastos necesarios para que un operador opere adecuadamente una unidad de proceso o equipo (O_{req}). Su cálculo se basa en lo expuesto por Ulrich y Vasudevan (2004), considerando que cada turno de trabajo requiere de 5 personas (O_{slot}) y que el salario anual de cada operador (S) puede ser estimado a partir de considerar un incremento anual del 3% ($\delta = 0.03$).

$$O_{lab} = O_{req} \cdot O_{slot} \cdot S \cdot (1 + \delta)^{(\omega - 2003)} \quad (3.136)$$

donde ω corresponde al año actual.

S_{lab} , M_{rep} , O_{sup} , L_{char} , P_{oh} , L_{tax} y Ins se calculan a partir de las Ec. 129-13 con X_{sup} , X_{oper} y X_{lab} igual a 0.1, $X_{main} = 0.02$, $X_{over} = 0.5$ y X_{tax} y X_{ins} igual a 0.01.

$$S_{lab} = X_{sup} \cdot O_{lab} \quad (3.137)$$

$$M_{rep} = X_{main} \cdot F_{cap} \quad (3.138)$$

$$O_{sup} = X_{oper} \cdot M_{rep} \quad (3.139)$$

$$L_{char} = X_{lab} \cdot O_{lab} \quad (3.140)$$

$$P_{oh} = X_{over} \cdot (O_{lab} + S_{lab} + M_{rep}) \quad (3.141)$$

$$L_{tax} = X_{tax} \cdot F_{cap} \quad (3.142)$$

$$Ins = X_{ins} \cdot F_{cap} \quad (3.143)$$

Los costos de materias primas (C_{rm}) en $US\$/año$ se calculan a partir de la siguiente ecuación:

$$C_{rm} = 365 \cdot \sum_j pr_j \cdot m_j \quad \forall j \in \{nit, pot, hex, et, met, smo, hcl\} \quad (3.144)$$

donde pr_j es el precio de compra en $\$/kg$ del componente j y m_j representa el requerimiento diario de dicha materia prima en $kg/día$.

Finalmente, C_{ut} representa los costos asociados a los servicios que deben ser suministrados de manera externa (agua y energía térmica y eléctrica).

$$C_{ut} = 365 \cdot pr_{wr} \cdot m_{wr} + 365 \cdot pr_{ee} \cdot \left(\sum_{\theta_1} EEC_{\theta_1} - EEG \right) + 365 \cdot pr_{he} \cdot (\sum_{\theta_2} HEC_{\theta_2} - HEG) \quad (3.145)$$

$$\forall \theta_1 \in \{OP, TPBR, FP, LE1, LE2, TRANS, AD, SCR\}$$

$$\forall \theta_2 \in \{DRY1, DRY2, LE1, LE2, TRANS, AD, GAS\}$$

Siendo EEG y HEG la energía eléctrica y térmica generadas en el ciclo combinado de calor y potencia en $kWh/día$, respectivamente (representadas por epo y hpo en la Fig. 3.3). Las mismas se obtienen a partir de una relación lineal entre un parámetro ($EEGR_{CHP}$ y $HEGR_{CHP}$, respectivamente) por unidad volumétrica de metano introducido al ciclo combinado de calor y potencia (m_{CHP}).

$$EEG = EEGR_{CHP} \cdot m_{CHP} \quad (3.146)$$

$$HEG = HEGR_{CHP} \cdot m_{CHP} \quad (3.147)$$

Los precios de compra de insumos, materia prima y otros, así como los precios de venta de productos e incentivos, se detallan en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Costos y precios utilizados en la resolución del modelo propuesto

Ítem	Valor	Referencia
<i>Materia prima</i>		
Hexano (US\$/kg)	0.41	Martín y Grossmann, 2014
Etanol (US\$/kg)	0.58	Alibaba.com, 2015
Nutrientes (US\$/kg)	0.367	Martín y Grossmann, 2014
Metanol (US\$/kg)	0.286	Gebreslassie <i>et al.</i> , 2013
Metóxido de sodio (US\$/kg)	0.98	Gebreslassie <i>et al.</i> , 2013
Ácido Clorhídrico (US\$/kg)	0.208	Alibaba.com, 2015
<i>Servicios</i>		
Energía Eléctrica (US\$/kWh)	0.0722	Eia.gov, 2015
Energía Térmica (US\$/kWh)	0.015841	Eia.gov, 2015
Agua (US\$/kg)	0.000007	Gebreslassie <i>et al.</i> , 2013
<i>Precios de venta</i>		
Biodiesel (US\$/kg)	0.98	Energy.gov, 2016
Glicerol (US\$/kg)	0.2574	Gebreslassie <i>et al.</i> , 2013
Fertilizante (US\$/kg)	1.115	Alibaba.com, 2015
<i>Otros</i>		
Tierra (US\$/m ²)	0.3	Gong and You, 2015
Incentivos (US\$/kg)	0.3	Thinkkentucky.com

Además, los casos alternativos se formulan como modelos de programación no lineal (NLP, de sus siglas en inglés) para establecer el consumo de energía y los requerimientos de solventes, permitiendo así llevar a cabo la evaluación de riesgos.

3.4. Evaluación de riesgo

Los riesgos potenciales asociados a los procesos industriales deben ser evaluados para prevenir posibles eventos. Se han propuesto diferentes métodos conceptuales durante los últimos años, dependiendo del nivel de madurez del diseño del proceso y de la información de antecedentes disponible. En este caso, se aplica un análisis preliminar de riesgos (PHA, acrónimo del inglés: *Preliminar Hazard Analysis*) (Nolan, 2014) para identificar posibles pérdidas de contención (LOC, acrónimo del inglés: *Loss of Containment*), desde el punto de

vista de la seguridad de proceso. La realización de este análisis es de gran utilidad cuando hay poca información sobre los detalles del diseño.

Para evaluar los riesgos industriales asociados a los LOCs identificados para la planta de producción de biodiesel, se deben determinar las consecuencias potenciales junto con la frecuencia de tal evento.

3.4.1. Cálculos de consecuencias y estimación de frecuencias

Los efectos de los posibles LOCs, se cuantifican a través del análisis de las consecuencias (radiación, sobrepresión y dosis tóxicas) y su posterior efecto sobre las personas (D'Alessandro y Tonelli, 2011).

Las consecuencias de cada escenario se evalúan mediante modelos semi-empíricos (AIChE, 1995) resultando en distancias a las que se espera un cierto nivel de daño. Finalmente, los niveles de preocupación (LOCon, acrónimo del inglés: *Level of Concern*) de cada evento iniciador permiten cuantificar el impacto sobre las personas.

Como se mencionó anteriormente, para el análisis de riesgos, no solo el cálculo de las consecuencias es necesario, sino también la estimación de las frecuencias. Esto último es posible a partir del análisis de árbol de eventos, permitiendo identificar y evaluar la secuencia de eventos que surgen, posterior a un evento iniciador. Cada ramal posible tiene una probabilidad de ocurrencia, la cual se define en base a las condiciones del evento iniciador, las propiedades del material liberado y otros factores específicos (Vilchez *et al.*, 2011).

En este caso, mediante un análisis preliminar del riesgo (PHA), se decide evaluar solamente los tanques de almacenamiento y las cañerías de transporte dentro

de la biorrefinería propuesta (Pinedo *et al.*, 2016). Para los tanques de almacenamiento, se definieron los siguientes LOCs: liberación instantánea del inventario total a la atmósfera, liberación continua del inventario total a la atmósfera en 10 minutos y liberación continua a la atmósfera con una abertura de 10 mm. En el caso de las cañerías se definieron los siguientes LOC: ruptura total y orificio equivalente al 10% del diámetro de la misma.

Los árboles de eventos utilizados corresponden al escape o derrame de materiales tóxicos e inflamables, identificados previamente mediante el PHA. Las consecuencias que se evalúan en este estudio son: Llamarada (FF, de sus siglas en inglés: *Flash Fire*), Pileta de fuego (PF, de sus siglas en inglés: *Pool Fire*), explosión de nube de vapor (VCE, de sus siglas en inglés: *Vapor Cloud Explotion*) y liberación de sustancias tóxicas (TR, de sus siglas en inglés: *Toxic Release*). Las frecuencias de los LOC se obtuvieron del “Purple Book” (PGS-3, 2005).

3.5. Resultados y discusión

3.5.1. Diseño óptimo

El modelo MINLP resultante para la producción de 120 t/día de biodiesel tiene 2264 variables continuas, 4 variables discretas y 1946 restricciones. Se ha implementado en GAMS, seleccionando DICOPT como solver MINLP (CONOPT3 para NLP y CPLEX para MILP).

Los resultados numéricos muestran que la configuración óptima tiene en cuenta la tecnología de estanque abierto (OP) para el cultivo de microalgas y la extracción con hexano como método de extracción de lípidos. Las corrientes principales del proceso se muestran en la Fig. 3.4.

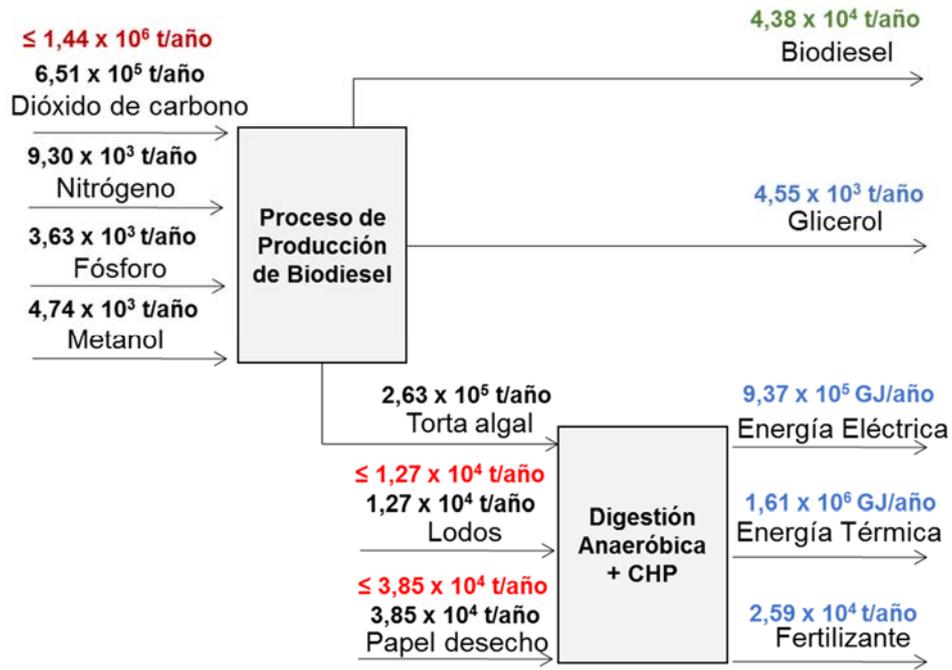


Figura 3.4. Resultados de optimización. En rojo se detallan las cotas al problema; en azul, los resultados de la optimización para los productos finales y en verde, el valor especificado para la producción de biodiesel

Basado en los valores de mercado considerados para las materias primas y productos (Tabla 3.6), el resultado óptimo para el valor neto presente es $-2,998 \times 10^8$ US\$. El costo de producción de biodiesel para esta alternativa es de 2,34 US\$/kg de biodiesel. Estos resultados evidencian la problemática ya mencionada a la hora de producir biodiesel a partir de microalgas de una manera económicamente factible. La Fig. 3.5 muestra la distribución del costo de producción.

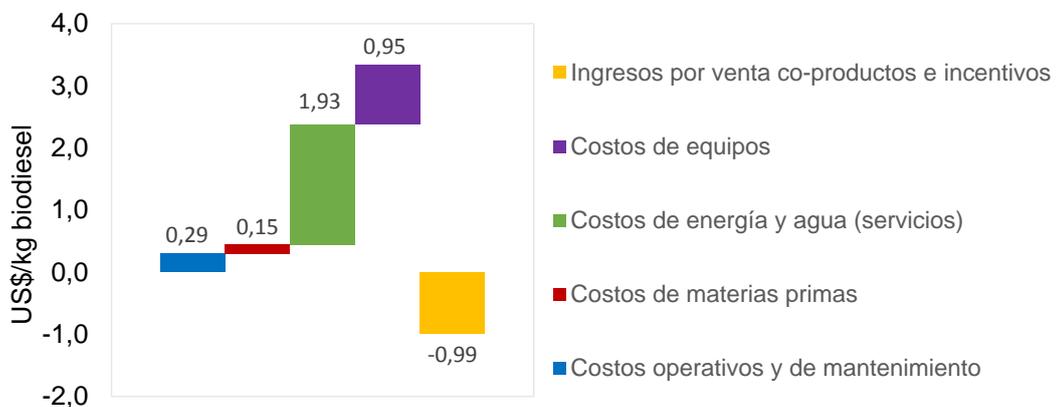


Figura 3.5. Distribución de costos de producción biodiesel

Los costos incluyen operación y mantenimiento (0,29 US\$/kg), servicios (1,93 US\$/kg), materia prima (0,15 US\$/kg) y equipo (0,95 US\$/kg), mientras que los ingresos incluyen ventas de glicerol y fertilizantes, así como incentivos para promover la generación de combustibles renovables (0,3 US\$/kg de biodiesel, Thinkkentucky.com, 2015). Estos resultados muestran claramente el hecho bien conocido de que es necesaria la producción adicional de compuestos de alto valor agregado para hacer económicamente viable una biorrefinería de biodiesel basada en microalgas. Sin embargo, en este trabajo, nos centramos en la planta de producción de biodiesel solamente, para tener en cuenta consideraciones de riesgo y comparar las diferentes alternativas.

El consumo total de energía es de $1,27 \times 10^7$ GJ /año, y como puede observarse en la Fig. 3.6., la cosecha y secado (B) es la etapa que representa el mayor consumo energético (75%), seguido por el cultivo algal (17%).

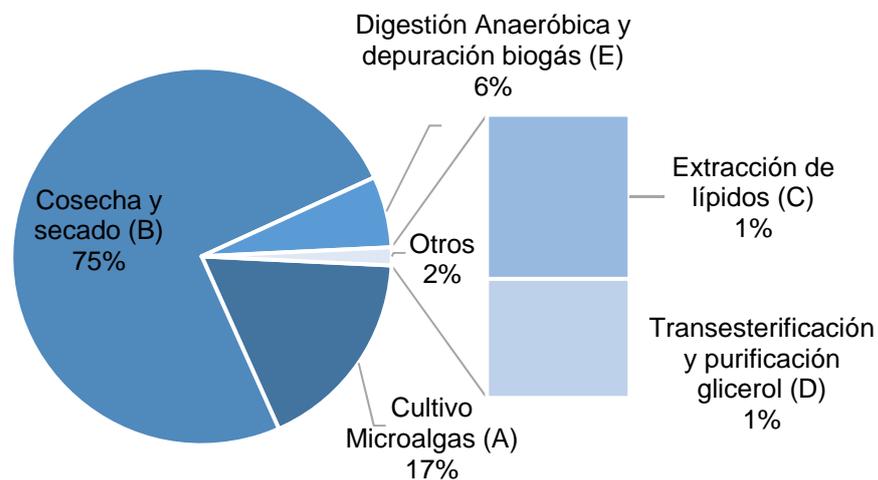


Figura 3.6. Distribución del consumo energético para la biorrefinería en base a microalgas propuesta

3.5.2. Consideración de aspectos de seguridad

Se definen 4 alternativas, basadas en las tecnologías potenciales propuestas para este modelo: Caso 1 (estanque abierto y secado + n-hexano; $y_1=1$, $y_3=1$), Caso 2 (TPBR y secado + n-hexano; $y_2=1$, $y_3=1$), Caso 3 (estanque abierto y etanol + n-hexano; $y_1=1$, $y_4=1$) y el Caso 4 (TPBR y etanol + n-hexano; $y_2=1$, $y_4=1$).

Los resultados del análisis preliminar de riesgo (PHA) sugieren que el bombeo y almacenamiento de sustancias tóxicas e inflamables representan el mayor peligro dentro de la instalación industrial, lo que indica la necesidad de una evaluación más detallada de dichos riesgos.

Las cantidades principales de solventes, están dadas por las requeridas en las etapas de extracción y transesterificación del proceso: n-hexano, etanol, metanol y metóxido de sodio. Los volúmenes de metanol (0,2176 kg metanol/kg lípidos) y metóxido de sodio (0,01 kg metóxido de sodio/kg lípidos) permanecen constantes en todos los casos, ya que la producción total de biodiesel es la misma. Debido a que la cantidad de metóxido de sodio utilizada es poco significativa frente a la de los demás solventes, el mismo no es tenido en cuenta en la evaluación de riesgos. A su vez, a la hora de realizar una evaluación y comparación de las alternativas, la cantidad de metanol tampoco debe considerarse ya que es la misma para los 4 casos, por estar fija la producción de biodiesel. Las diferencias se centran en la cantidad de solvente requerido para la extracción de lípidos. En los Casos 1 y 2, no se requiere el uso de etanol para llevar a cabo la extracción, ya que la extracción se realiza solamente con n-hexano (2,5 kg hexano/kg lípidos). Sin embargo, los Casos 3 y 4 requieren

mayores volúmenes de n-hexano (7,5 kg hexano/kg lípidos) y etanol (2,5 kg de etanol /kg lípidos). Si bien la recuperación del solvente utilizado para la extracción se considera por encima del 95%, grandes cantidades de los mismos deben estar disponibles dentro del sistema. Es decir, la instalación de tanques de almacenamiento debe asegurar la disponibilidad de la cantidad total de solvente requerida, en caso de una parada de planta eventual. Por esta razón, a la hora de evaluar aspectos de seguridad, se tiene en cuenta el volumen total de los solventes necesarios, y no solo el que se incorpora externamente. Cabe aclarar que, como tendencia general, el análisis de riesgos no tiene en cuenta las sustancias con un punto de inflamación superior a 55 °C. Si bien el biodiesel producido es el mismo para los 4 casos propuestos, el mismo tiene un punto de inflamación superior a 130 ° C, por lo tanto, tampoco sería necesario incorporarlo al análisis en caso de que su caudal variara.

La comparación de las distintas alternativas se llevó a cabo en el marco de la tesis del Ingeniero Agustín D´Alessandro.

Como resultado, se puede mencionar que las frecuencias correspondientes a los Casos 1 y 2 son menores que para los Casos 3 y 4, ya que las dos últimas alternativas implican un consumo más elevado de solventes y con esto mayor cantidad de tanques de almacenamiento. Las consecuencias de un mismo evento para los Casos 3 y 4 son menores que para los Casos 1 y 2, esto se debe a que, si bien en las situaciones 3 y 4 se utilizan más tanques de almacenamiento, el volumen de cada tanque individual es menor. Como resultado general de la evaluación del riesgo, podemos decir que, si bien los consumos energéticos para los Casos 3 y 4 son menores, desde el punto de vista de seguridad de las personas es la situación más desfavorable. Un análisis

detallado se presenta en Pinedo et al. (2016) y en la tesis doctoral del Ing. D'Alessandro.

3.6. Conclusiones

En este capítulo se ha evaluado la producción de biodiesel a partir de microalgas mediante la formulación de un problema de programación no lineal mixto entera con una función objetivo económica (VPN) y posterior evaluación de aspectos de seguridad. El proceso integra la valorización de los subproductos tales como glicerol y fertilizantes, así como la producción de energía con el objetivo de reducir el suministro externo de la misma. En la superestructura propuesta, se consideran cuatro alternativas tecnológicas. Se complementa el estudio realizando una evaluación de riesgos a cada combinación de alternativas (Casos) para determinar la necesidad de incluir o no los factores de riesgo al modelo de optimización.

Dos alternativas tecnológicas han sido consideradas para el cultivo de algas, estanque abierto y fotobiorreactor tubular. Para la extracción de lípidos, también se han considerado dos alternativas: secado y n-hexano y una mezcla de n-hexano y etanol en base húmeda. La optimización del valor presente neto determina que la aplicación de estanque abierto con extracción a través de secado y n-hexano es la alternativa óptima, dando un costo de producción de biodiesel de 2,34 US\$/kg biodiesel, con un valor presente neto negativo ($-2,998 \times 10^8$ US\$).

Por otro lado, el resultado numérico de la evaluación de riesgo de los casos propuestos apoya la idea de utilizar una cantidad mínima de solvente, por lo que

la tecnología más favorable desde este punto de vista para la extracción de lípidos, es la de secado y n-hexano.

En este capítulo los aspectos económicos han sido complementados con un análisis de seguridad con el objetivo de avanzar en procesos sostenibles, brindando como resultado la selección de un estanque abierto para el cultivo algal y la extracción de lípidos mediante secado y n-hexano, satisfaciendo así tanto la optimización económica como los criterios de seguridad.

En base a los resultados obtenidos, se puede concluir que, para lograr la factibilidad económica de la producción de biodiesel a partir de microalgas, es necesario considerar una biorrefinería integrada que incorpore productos de alto valor agregado. De esta manera sería posible arribar a resultados donde el valor presente neto sea aceptable, y con esto convertirse en un proyecto atractivo a implementar. En el siguiente capítulo, se incluyen nuevas alternativas en la superestructura, con el objetivo de lograr que el proceso de producción de biodiesel en base a microalgas resulte competitivo económicamente.

CAPÍTULO 4

Biorrefinería integrada en base a microalgas para la producción de biodiesel y productos de alto valor agregado

4.1 Introducción

En base a los resultados presentados en los Capítulos 2 y 3 de la presente tesis, se hace evidente que, si bien la incorporación de una etapa de generación de energía térmica y eléctrica, así como de manejo de residuos y recirculación de nutrientes reduce el impacto medioambiental y genera ciertos beneficios económicos, no resulta suficiente para convertir a la producción de biodiesel en una alternativa económicamente viable (valor presente neto positivo). A partir de este hecho, surge la necesidad de explorar el concepto de biorrefinerías integradas a partir de microalgas.

Algunos autores analizan el uso de la biomasa de microalgas no solo para la producción de biodiesel, sino también para la producción de productos de alto valor agregado, con el objetivo de mejorar los aspectos económicos. Martín y Grossmann (2013) proponen un problema de programación mixto entero no lineal (MINLP) para optimizar la producción de metanol a partir de glicerol, el cual es un subproducto de la reacción de transesterificación del aceite de microalgas a biodiesel. El metanol obtenido a partir de glicerol es utilizado como materia prima para la transesterificación a biodiesel. El proceso integrado tiene un costo de producción de 1,14 US\$/kg biodiesel, un 31,25 % mayor que el que emplea metanol proveniente de fuentes no renovables. Sawaengsak *et al.* (2014) concluyen que integrando la producción de ácidos grasos omega-3 (producto de

alto valor agregado a partir de microalgas) es posible obtener mayores beneficios, pero que esto no es suficiente para convertir el valor presente neto (VPN) en positivo, debido a los altos costos de capital y operación asociados. Ahn *et al.* (2015) implementan un modelo determinístico de la red de la cadena de suministro de biodiesel a partir de microalgas, teniendo en cuenta la producción de nafta y energía como co-productos. Dichos autores utilizan el costo de capital anualizado de las refinerías en función de los factores de contribución. Basando su estudio en el mercado de biodiesel de Corea, alcanzan un costo de producción de biodiesel de 1,78 US\$/kg.

Gong y You (2015) proponen una superestructura para una biorrefinería en base a microalgas para producir biodiesel y subproductos como hidrógeno, propilenglicol, poli-3-hidroxibutirato y gliceril-tert-butyl éter a través de optimización multiobjetivo donde la coproducción de este último reduce el costo de producción de biodiesel. Rizwan *et al.* (2015) formulan un modelo MINLP que incluye diferentes tecnologías para la producción de biocombustibles a partir de microalgas. Diferentes funciones objetivo están formuladas para la producción de biodiesel, glicerol, bioaceite, bioetanol y biogás: 1) maximización del rendimiento del producto y 2) maximización del beneficio bruto. Se obtienen resultados económicos desfavorables para las tecnologías propuestas (VPN negativo). Cheali *et al.* (2015) proponen un esquema alternativo de licuefacción hidrotérmica y transesterificación con ácido (H_2SO_4) o KOH, mediante la optimización de una superestructura para la producción de biodiesel, glicerol, gasolina y co-productos (fertilizantes, piensos, biogás y bioetanol). Lee *et al.* (2015) realizan un resumen sobre el reciente progreso de los biocombustibles basados en microalgas (biodiesel, bioetanol y bioaceite), enfatizando la

importancia de la biorrefinería integrada como una forma de reducir el costo de producción de dichos biocombustibles.

Aunque las últimas tecnologías incluyen la utilización de catalizadores enzimáticos y transesterificación supercrítica (Díaz *et al.*, 2009), el biodiesel es producido comercialmente a partir de la transesterificación de aceite con metanol, catalizado por una solución ácida o básica, produciendo glicerol como subproducto en una relación 1/10 de glicerol a biodiesel (Ashby *et al.*, 2004). El glicerol purificado se utiliza principalmente en productos farmacéuticos, alimenticios y cosméticos. Sin embargo, su sobreproducción asociada a la creciente producción de biodiesel, hace que el suministro de glicerol sea más alto que la demanda. Según REN21 Renewables (2015), la cantidad de biodiesel aumentó de 10,49 billones de litros en 2007 a 29,75 billones de litros en 2014. El glicerol puede ser utilizado por microorganismos tales como *Cupriavidus necator*, *Bacillus sp.*, *Alcaligenes latus* como fuente de carbono y energía para la producción del biopolímero polihidroxibutirato (PHB). El PHB puede utilizarse en reemplazo de los plásticos producidos en base a fuentes fósiles (Chatzidoukasa *et al.*, 2013) y tiene aplicaciones tales como vehículo para la liberación controlada de fármacos (Michalak *et al.*, 2013; Rodríguez-Contreras *et al.*, 2013; Fernandes *et al.*, 2014), el envasado de alimentos (Arrieta *et al.*, 2013), productos biocompatibles de uso médico (Jin *et al.*, 2013), entre otros. La producción actual de PHB a escala industrial se basa en sustratos que compiten con la producción de alimentos (azúcar de caña y almidón de maíz), donde el costo del mismo puede representar hasta el 50% del costo total de producción.

Por otro lado, bajo el concepto de biorrefinerías integradas (Moncada *et al.*, 2013; Abdelaziz *et al.*, 2015), la astaxantina es un bioproducto de alto valor agregado

que puede obtenerse a partir de ciertas especies de microalgas. La astaxantina, ketocarotenoide natural (3,3'-dihidroxi- β -caroteno-4,4'-diona, Figura 4.1), es un poderoso antioxidante con aplicaciones en nutraceuticos, productos farmacéuticos, cosméticos y en industrias alimenticias. La Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos (US FDA, acrónimo del inglés: *United States Food and Drug Administration*) aprueba el uso de astaxantina como aditivo alimentario para la industria de la acuicultura y como un suplemento dietético (Guerin *et al.*, 2003). Según un informe publicado por *Global Industry Analysts Inc.* (2013), el mercado mundial de carotenoides alcanza los \$ 1,3 mil millones en 2017. Dicho mercado es impulsado por la creciente demanda de productos alimenticios naturales y colorantes naturales. Desde el punto de vista de la bioingeniería, resulta atractivo maximizar la producción de aceites a partir de especies de microalgas como *Haematococcus pluvialis*, ya que dicha especie permite a su vez acumular astaxantina bajo la manipulación de las mismas variables de cultivo: elevadas irradiaciones y depleción de nutrientes (Huntley *et al.*, 2007).

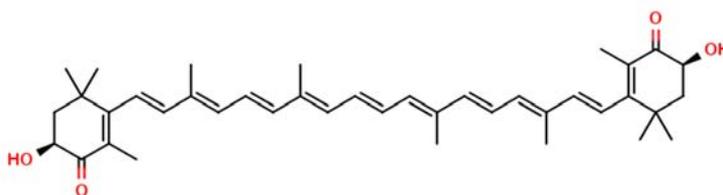


Figura 4.1. Estructura molecular de la astaxantina. Fuente: Clearsynth.com, 2018

En este capítulo se propone la formulación de una superestructura que incluye diferentes alternativas de producción, en base a microalgas, de una planta de escala intermedia de 43.800 t/año de biodiesel, potencialmente integrada a la producción de biopolímeros y carotenoides, como productos de alto valor agregado, así como la inclusión de etapas de generación de energía térmica y eléctrica, manejo de residuos y recirculación de nutrientes como se mostró en

los capítulos anteriores. El modelo resultante es de programación mixto entera no lineal (MINLP). La función objetivo a maximizar es el valor presente neto (VPN). Se ha llevado a cabo un trabajo en colaboración con el Ing. Fernando Ramos quien, en el marco de su tesis doctoral, bajo la dirección del Dr. Marcelo Villar y la Dra. Soledad Diaz, ha desarrollado modelos para el proceso de producción de biopolímeros, en particular, PHB. A su vez, se realiza una comparación considerando diferentes precios de mercado con valores nacionales e internacionales, así como también un análisis de sensibilidad. El resultado de este trabajo en colaboración se ha publicado en García Prieto et al. (2017).

4.2 Descripción del proceso

En el presente capítulo se formula una superestructura para la producción de biodiesel y productos de alto valor agregado, en el marco de una biorrefinería integrada en base a microalgas (Figura 4.2). Dicha superestructura incluye la potencial producción de biopolímeros (PHB) y nutraceuticos (astaxantina). Los principales procesos se describen a continuación.

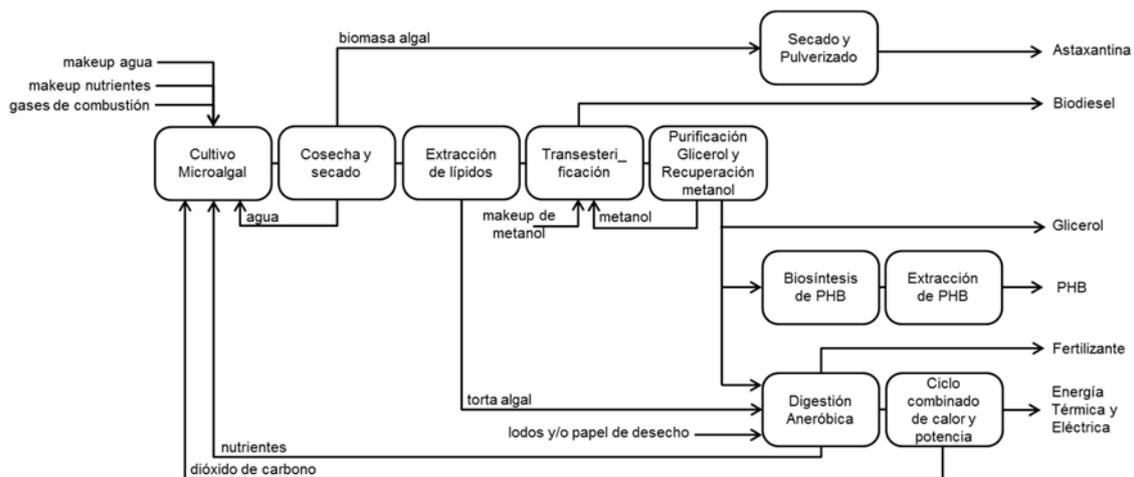


Figura 4.2. Descripción de las principales etapas de procesamiento de la biorrefinería integrada basada en microalgas propuesta en el presente capítulo

4.2.1. Proceso de producción de biodiesel

En la etapa de cultivo algal se tienen en cuenta dos posibles tecnologías, estanque abierto (OP) y reactor fototubular (TPBR) mientras que para la extracción de lípidos se contempla el uso de hexano como solvente (teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el capítulo anterior). A su vez, el *makeup* de hexano se ve reducido gracias a la incorporación de una etapa de recuperación (Ferreira *et al.*, 2016). Los lípidos extraídos son transesterificados a biodiesel en presencia de metóxido de sodio como catalizador y metanol mientras que la torta algal (residuo del proceso de extracción de lípidos) es enviada a un digestor anaeróbico con el objetivo de generar biogás y luego, mediante un ciclo combinado de calor y potencia, transformar dicho producto en energía térmica y eléctrica. Como subproducto de la transesterificación de aceite microalgal a biodiesel se obtiene una corriente rica en glicerol, la cual debe ser purificada con el objetivo de recircular el metanol presente en dicha corriente y obtener un producto de mayor valor para su potencial venta (glicerol purificado al 98%). A su vez, el glicerol puede ser incorporado al digestor anaeróbico, así como también, ser utilizado como fuente de carbono para la producción de PHB.

4.2.2. Generación de energía, manejo de residuos y recirculación de nutrientes

En este capítulo se considera la digestión anaeróbica de corrientes residuales del proceso (torta algal residual del proceso de extracción de lípidos y material residual de células provenientes de la etapa de extracción de PHB) así como también de potenciales sustratos externos. Los posibles sustratos externos incluyen lodos provenientes de plantas de tratamiento de aguas residuales y papel de desecho para mejorar la relación carbono-nitrógeno mantenido la

misma entre 20 y 25 como se propuso en los capítulos anteriores. La adición de glicerol al digester anaeróbico mejora el rendimiento de metano, pero su inclusión y cantidad es un resultado de optimización. Como productos de la digestión anaeróbica se obtiene biogás (60% de metano y 40% de dióxido de carbono), un licor rico en nutrientes (recirculado al cultivo algal) y un digestato, el cual es vendido como fertilizante. El biogás, luego de un proceso de depuración para remover el dióxido de carbono del mismo, es introducido al ciclo combinado de calor y potencia con una distribución energética de: 32% en energía eléctrica, 55% en energía térmica y 13% en pérdidas.

4.2.3. Proceso de producción de PHB

Como se indicó anteriormente, el modelo de producción de PHB incluido en la superestructura ha sido desarrollado como parte del trabajo de tesis doctoral del Ing. Fernando Ramos. A continuación, se presenta una breve descripción del proceso.

4.2.3.1. Biosíntesis de PHB

La producción biotecnológica de PHB se lleva a cabo en una etapa de biosíntesis, donde bacterias producen PHB en presencia de un exceso de la correspondiente fuente de carbono (en este capítulo: glicerol) y limitación de nutrientes esenciales como nitrógeno y fósforo. Para el desarrollo del modelo planteado en este capítulo, se considera que la producción de PHB está dada por la bacteria Gram-negativa *Cupriavidus necator* debido a su alta productividad (aproximadamente 1,52 g PHB/L h según Cavalheiro *et al.*, 2009) y su uso a nivel industrial. Previo a la etapa de biosíntesis, el glicerol purificado debe ser diluido hasta alcanzar una concentración de 249 g/L (Mothes *et al.*, 2007). Luego, el

glicerol se somete a un proceso de esterilización, donde la temperatura y la presión del mismo aumentan para alcanzar las condiciones requeridas por la cepa elegida. Dos biorreactores son necesarios para llevar a cabo la biosíntesis de PHB. En el primero, el crecimiento celular se mantiene sin limitación de nutrientes con el objetivo de aumentar la biomasa celular, mientras que el segundo biorreactor se utiliza para llevar a cabo la producción de PHB en la fase estacionaria del crecimiento del microorganismo, la cual se alcanza limitando el ingreso de nitrógeno y produciendo, de esta manera, la acumulación intracelular de PHB.

4.2.3.2. Extracción de PHB

El PHB se extrae del citoplasma bacteriano para aislar al polímero del material residual celular, siendo este último alimentado al digestor anaeróbico para contribuir con la generación de energía. A escala industrial, éste es el paso más importante en la producción de PHB ya que determina el precio de venta del biopolímero. La selección apropiada del método de extracción es crucial para la viabilidad económica del proceso.

Entre los diversos métodos de extracción descritos en la literatura, la digestión con surfactante-quelato se presenta como una alternativa prometedora debido a la baja contaminación ambiental que su uso implica y la alta calidad del producto obtenido. Se han informado relaciones de surfactante y quelato a biomasa seca de 0,0075 y 0,0151, respectivamente (Ledda *et al.*, 2016). Por otra parte, la extracción con solvente podría ser una opción alentadora ya que permite el uso de PHB en aplicaciones médicas. Esto se debe a que dicho método permite la

eliminación de endotoxinas producidas por las bacterias Gram negativas sin degradar al biopolímero, el cual puede obtenerse con una alta pureza.

Se incluyen dos alternativas de extracción de PHB en la superestructura del proceso PHB: extracción química y por solvente. En el primer caso, la adición de quelato y surfactante a la corriente de PHB produce una desestabilización en la membrana externa de las bacterias (Jacquel *et al.*, 2008). Estos cambios inducidos en la membrana externa causan una desestabilización en la membrana interna, dando lugar a una alteración del microorganismo y la posible extracción del PHB con mayor pureza. La masa celular alterada de los microorganismos es separada por centrifugación y enviada como sustrato al digestor anaeróbico. Los surfactantes y quelatos se eliminan en un paso de decantación.

En el segundo caso, a continuación de la lisis celular la extracción del biopolímero se lleva a cabo por adición del solvente dietilsuccinato. La relación de solvente utilizado en relación a la masa de polímero a extraer es de 20/1. Como en el caso anterior, la masa celular residual es separada por centrifugación y enviada como sustrato al digestor anaeróbico. Luego de una etapa de enfriamiento se obtiene una mezcla de PHB y agua, dando lugar a la posible recuperación del solvente utilizado.

La corriente de producto, en ambas alternativas de proceso, es pulverizada con el objetivo de purificar el biopolímero producido, siendo la humedad final del mismo de 0,1% (Harding *et al.*, 2007).

4.2.4. Proceso de producción de astaxantina

Como se mencionó en el Capítulo 3, el alga unicelular *Haematococcus pluvialis* no solo es capaz de acumular lípidos aptos para la producción de biodiesel, sino que se considera actualmente como la mejor fuente natural de astaxantina. La astaxantina se presenta con 3 estereoisómeros diferentes (3S, 3'S; 3R, 3'S y 3R, 3'R), siendo el de mayor valor el 3S, 3'S y el que predomina en la astaxantina producida naturalmente por *H. pluvialis*, mientras que en la forma sintética la relación es de 1:2:1 (Shah *et al.* 2016). La biosíntesis de astaxantina en *H. pluvialis* es un proceso que involucra varios pasos enzimáticos desencadenados bajo condiciones de estrés, tales como la limitación de nutrientes y la exposición a altas irradiancias, temperaturas y/o salinidades (Wang *et al.* 2003). Estas condiciones ambientales de estrés promueven también la acumulación de triacilgliceroles (TAGs), los cuales son utilizados a su vez para la producción de biodiesel por transesterificación (Figura 4.3). Tanto los TAGs como las moléculas de astaxantina son depositados en cuerpos lipídicos ubicados en el citoplasma celular (Figura 4.3) durante la fase de enquistamiento del ciclo de vida o fase roja.

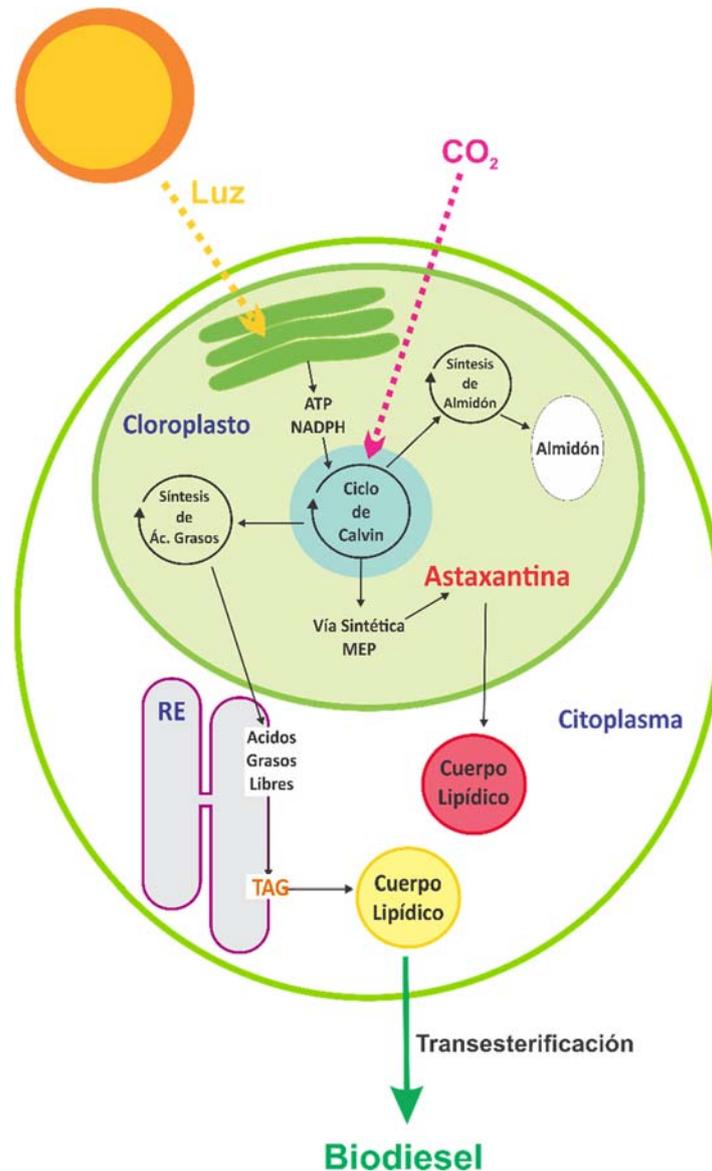


Figura 4.3. Producción fotosintética de astaxantina y biodiesel en *H. pluvialis*. RE: retículo endoplasmático, ATP: adenosín trifosfato, NADPH: nicotinamida adenina dinucleótido fosfato reducida, TAG: triacilglicerol, vía MEP: vía del metileritrol fosfato

En el modelo propuesto, parte de la biomasa algal producida puede destinarse a la acumulación de astaxantina (en diferentes *ponds*) para su posterior tratamiento y venta.

Después de la deshidratación, parte de la biomasa de algas se seca por aspersión y se pulveriza mediante un pulverizador para obtener el producto final (Li *et al.*, 2011), el cual contiene una concentración de astaxantina de 2,5%.

4.3 Modelo Matemático

En el presente capítulo se formula un modelo de programación no lineal mixto entera (MINLP) para determinar el diseño óptimo de una biorrefinería integrada, en base a microalgas para la producción de 43.800 t/año de biodiesel y subproductos.

4.3.1. Balances de Masa

Los balances de masa se formulan para cada unidad reactiva (θ') y no reactiva (θ), en la superestructura propuesta para la biorrefinería integrada en base a microalgas para la obtención de biodiesel y potenciales productos de alto valor agregado. Dicha superestructura se detalla en la Figura 4.4.

En este capítulo se describen las ecuaciones detalladas para los balances de masa (Ecs 4.1 - 4.32), así como los parámetros utilizados (Tabla 4.1), para el proceso de producción de astaxantina y para el proceso de producción de PHB. El detalle de los balances de masa relacionados al proceso de producción de biodiesel y generación de energía, manejo de residuos y recirculación de nutrientes (mediante la implementación de un digestor anaeróbico y un ciclo combinado de calor y potencia) se presenta en el Capítulo 3 de la presente tesis.

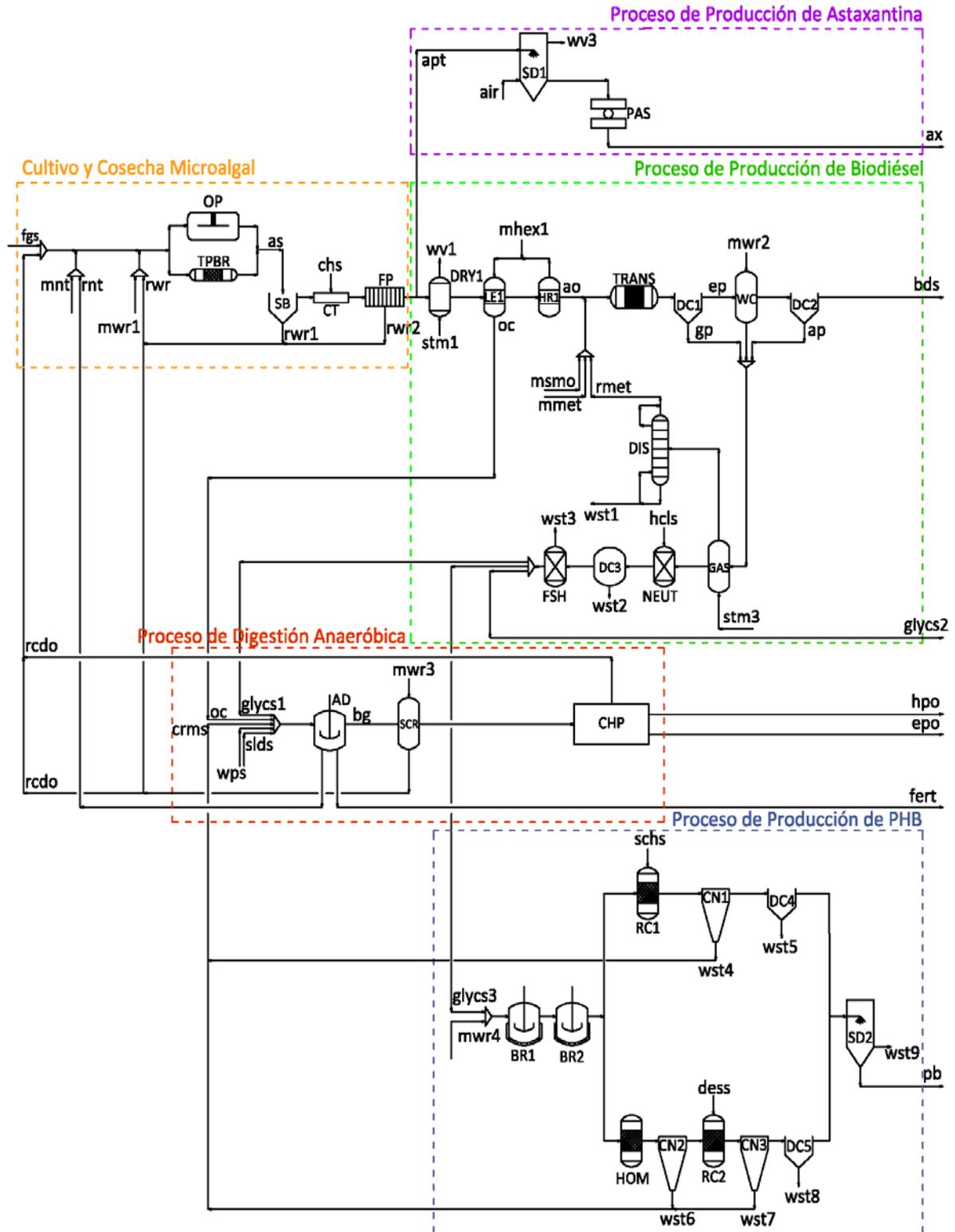


Figura 4.4. Superestructura de una biorrefinería integrada a partir de microalgas. Se destacan los sectores de cultivo y cosecha de microalgas, de producción de biocombustibles (biodiesel y biogás) y de productos de alto valor agregado (PHB y astaxantina)

4.3.1.1. Proceso de producción de astaxantina

Separador (SP2)

El balance de masa alrededor del separador (*SP2*) muestra que la corriente proveniente de la etapa de prensado (*FP*) se obtiene como la suma del flujo enviado al proceso de extracción de astaxantina (*SD1*) y el flujo de biomasa algal enviado a una unidad de secado (*DRY1*) con el fin de incrementar su concentración para su posterior extracción de lípidos y transesterificación a biodiesel.

$$f_{SP2,j}^{FP} = f_{SD1,j}^{SP2} + f_{DRY1,j}^{SP2} \quad \forall j \in \{al, wr\} \quad (4.1)$$

La biomasa algal derivada al proceso de producción de astaxantina se obtiene la Ec. 4.2, donde la variable (SF_{al}^{SP2}) representa la fracción a separar respecto de la corriente total de biomasa producida.

$$f_{SD1,al}^{SP2} = SF_{al}^{SP2} \cdot f_{SP2,al}^{FP} \quad (4.2)$$

Secador (SD1)

La corriente de biomasa algal que ingresa al proceso de producción de astaxantina mediante la unidad de secado se calcula como la suma del flujo de agua removida ($f_{wv3,j}^{SD1}$) y la biomasa algal concentrada ($f_{PAS,j}^{SD1}$), la cual se introduce en un pulverizador con el objetivo de obtener el producto final.

$$f_{SD1,j}^{SP2} = f_{wv3,j}^{SD1} + f_{PAS,j}^{SD1} \quad \forall j \in \{al, wr\} \quad (4.3)$$

El agua removida en esta etapa se obtiene a partir de considerar un factor de separación correspondiente a dicho compuesto (SF_{wr}^{SD1}) que, para el presente capítulo, se considera igual a 1.

$$f_{wv3,wr}^{SD1} = SF_{wr}^{SD1} \cdot f_{SD1,wr}^{SP2} \quad (4.4)$$

Pulverizador (PAS)

En esta sección, se produce una transformación de la corriente de biomasa algal a la entrada ($f_{ax,al}^{PAS}$) en polvo de microalga al 2.5% en peso de astaxantina ($C_{as}^{al} = 0,025 \text{ kg } as / \text{kg } al$ (Li *et al.*, 2011)). Es decir que la corriente de producto contiene astaxantina ($f_{ax,axt}^{PAS}$) y residuos celulares de la biomasa algal ($f_{ax,bmr}^{PAS}$). Se utiliza el parámetro C_{ax}^{PAS} para determinar la cantidad de astaxantina que permanece en el polvo (producto final).

$$f_{PAS,al}^{SD1} = f_{ax,axt}^{PAS} + f_{ax,bmr}^{PAS} \quad \forall j \in \{al, axt\} \quad (4.5)$$

$$f_{ax,axt}^{PAS} = C_{as}^{al} \cdot f_{PAS,al}^{SD1} \quad (4.6)$$

4.3.1.2. Proceso de producción de PHB

Las ecuaciones correspondientes al proceso de producción de PHB se presentan en detalle en la tesis doctoral del Ing. Fernando Ramos. Para una mejor comprensión del modelo de la biorrefinería integrada, se han incluido en el Anexo B.

4.3.2. Balances de energía

Para los consumos energéticos en cada unidad, se asumen relaciones lineales en función de los flujos correspondientes a dicha unidad (ver Ec. A.125 del Anexo A). Los decantadores utilizados para la extracción de PHB son modelados como separadores, siguiendo las recomendaciones de Ulrich y Vasudevan (2004), por lo que no se computan consumos energéticos para dichas unidades. Los

parámetros involucrados en la producción de PHB y astaxantina se enumeran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Factor de consumo energético para las etapas de los procesos de producción de astaxantina y PHB

Factor	Valor	Unidad	Referencia
ECR_{SD1}	17,445	kWh/kg biomasa algal	Li <i>et al.</i> (2011)
ECR_{PAS}	3,5	kWh/kg polvo algal	Li <i>et al.</i> (2011)
ECR_{STR}	1,386	kWh/kg metanol	Posada <i>et al.</i> (2011)
ECR_{BR1}	0,985	kWh/kg glicerol	Posada <i>et al.</i> (2011)
ECR_{RC1}	12,857	kWh/kg PHB	Posada <i>et al.</i> (2011)
ECR_{SD2}	1,144	kWh/kg agua	Posada <i>et al.</i> (2011)
ECR_{HOM}	2,842	kWh/kg PHB	Posada <i>et al.</i> (2011)
ECR_{CN3}	0,357	kWh/kg solvente	Posada <i>et al.</i> (2011)
ECR_{RC2}	0,074	kWh/kg solvente	Posada <i>et al.</i> (2011)

4.3.3. Variables binarias

Se define un conjunto de variables binarias, las cuales se asocian directamente a las unidades potenciales presentadas en la superestructura propuesta (Fig. 4.2). Dos variables binarias, y_1 e y_2 se utilizan para modelar la selección de la tecnología correspondiente al cultivo de microalgas; siendo y_1 la variable binaria correspondiente al cultivo en estanques abiertos (OPs) e y_2 en reactores fototubulares (TPBR). La Ec. (4.7) garantiza que solo una de las dos tecnologías pueda ser seleccionada para el cultivo microalgal.

$$\sum_{i=1}^2 y_i = 1 \quad (4.7)$$

El glicerol, subproducto de la reacción de transesterificación, puede ser vendido como producto final, utilizarse como sustrato al digestor anaeróbico (y con esto incrementar el rendimiento a metano) y/o destinarse como fuente de carbono para la producción de PHB. En caso de que cierto caudal de glicerol sea destinado para este último propósito ($y_3 = 1$), las distintas alternativas de extracción de PHB se modelan mediante las variables binarias y_4 e y_5 , siendo y_4 la variable binaria asociada a la extracción con surfactante-quelato e y_5 a la extracción por medio de un método químico con solvente. En caso de que $y_3 = 1$, las Ecs. (4.8) y (4.9) aseguran la selección de un solo método de extracción. Si el glicerol no es destinado a la producción de PHB ($y_3 = 0$), las Ecs. (4.10) y (4.11) aseguran la ausencia de tecnología de extracción.

$$y_3 \leq y_4 + y_5 \quad (4.8)$$

$$y_3 + y_4 + y_5 \leq 2 \quad (4.9)$$

$$y_4 \leq y_3 \quad (4.10)$$

$$y_5 \leq y_3 \quad (4.11)$$

Para la resolución del modelo propuesto en el presente capítulo se plantea la implementación del método de la M grande, o “Big M” del inglés, para los caudales y costos fijos asociados a las unidades potenciales. La estrategia de implementación es la misma que la utilizada en el Capítulo 3 (Grossmann y Ruiz, 2012).

4.3.4. Diseño y cálculo de costos de los equipos involucrados

El costo de capital para las unidades involucradas en el proceso de producción de biodiesel, digestión anaeróbica y transformación del biogás a energía térmica y eléctrica se calculan en función de lo expuesto en el capítulo anterior.

El costo de capital para el secador por aspersion (SD1) y la unidad de pulverización (PAS), dentro del proceso de producción de astaxantina, se calculan utilizando la regla de los seis décimos (ver Capítulo 3). Los parámetros involucrados en este cálculo, para las correspondientes unidades, se presentan en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Parámetros utilizados para el cálculo de costos de equipamiento a partir de la regla de los 6 décimos.

Equipo (θ)	γ_{θ}	$C_{\theta,2}$ (US\$)	$Q_{\theta,2}$ (kg/día)	$CEPCI_{\theta,2}$
SD1	0,6	30.000	984	550,8
PAS	0,6	60.000	98.4	550,8

El costo de los decantadores DC4 y DC5, las centrífugas (CN1, CN2 y CN3) y el homogeneizador (HOM) involucrados en la extracción de PHB, así como el secador con vapor (SD2), donde el PHB es purificado hasta su contenido de humedad final se calcula a partir de la Ec. (A.4) del Anexo A.

Para el caso de los reactores involucrados en el proceso de biosíntesis de PHB (BR1, BR2) el cálculo de los costos de capital se realiza mediante la Ec. (A.11) correspondiente al Anexo A. Para los reactores involucrados en el proceso de extracción de PHB (RC1, RC2) el cálculo se realiza mediante correlaciones propuestas por Peters y Timmerhaus (1991) (Ec. (4.12)).

$$C_{\theta,1} = \frac{M\&S}{280} \cdot 101,9 \cdot \left(\frac{D_{\theta}}{0,3048}\right)^{1,066} \cdot \left(\frac{L_{\theta}}{0,3048}\right)^{0,802} \cdot (2,18 + f_m^{\theta} \cdot f_p^{\theta}) \quad (4.12)$$

donde $C_{\theta,1}$ es el costo del equipamiento θ en el año de interés en US\$, $M\&S$ es el índice de Marshall y Swift ($M\&S = 792$); D_{θ} es el diámetro del equipo θ en m ; L_{θ} es la altura del equipo θ en m y f_m^{θ} y f_p^{θ} corresponden a factores de corrección por material y presión en el equipo θ , respectivamente. El diámetro D_{θ} y la altura L_{θ} se calculan según las Ecs. (A.2) y (A.9) del Anexo A.

Los parámetros asociados a las unidades reactivas del proceso de producción de PHB se muestran en la Tabla (4.3).

Tabla 4.3. Parámetros utilizados para el cálculo de costos de los equipos en el proceso de producción de PHB

Equipo (θ)	$\rho_l^{f_{\theta}^k}$	$\rho_g^{f_{\theta}^k}$	f_t^{θ}	f_p^{θ}	f_m^{θ}	f_e^{θ}	HD_{θ}
BR1	1000	0,5797	-	-	4	-	2
BR2	1000	0,5797	-	-	4	-	2
RC1	1000	0,5797	-	1,6	3,67	-	1,5
CN1	1000	0,5797	1,15	1,6	4	1,2	5
DC5	1000	0,5797	1,15	1,6	4	1,2	3
HOM	1000	0,5797	1,15	1,6	4	1,2	5
CN2	1000	0,5797	1,15	1,6	4	1,2	5
RC2	1000	0,5797		1,6	4	-	1,5
CN3	1000	0,5797	1,15	1,6	4	1,2	5
DC6	1000	0,5797	1,15	1,6	4	1,2	3
SD2	1000	0,5797	1,15	1,6	6	1,2	3

4.3.5. Restricciones de desigualdad

Las restricciones de desigualdad incorporadas en el modelo se muestran en la Tabla 4.4. Las mismas incluyen las restricciones planteadas en el capítulo anterior, así como una cota máxima para la producción de astaxantina, que

representa el mercado potencial de dicho producto (Gminsights.com, 2015) y una restricción asociada al caudal de dióxido de carbono, el cual asegura la incorporación de dicho compuesto a partir de fuentes externas con el objetivo de reducir la emisión de este gas de efecto invernadero a la atmósfera desde un punto de vista integral.

Tabla 4.4. Restricciones del modelo propuesto

Variable	Límite superior
CO ₂ Producido - CO ₂ Requerido para cultivo microalgal	0,01 t/año
CO ₂ Alimentado al cultivo microalgal desde Termoeléctrica	1,46×10 ⁶ t/año
Astaxantina Producida	12 t/año
Desecho de Papel Alimentado al digestor anaeróbico	1,87×10 ⁴ t/año
Lodos Alimentados al digestor anaeróbico	1,27×10 ⁴ t/año
- C/N Relación operativa en el digestor anaeróbico	- 20
C/N Relación operativa en el digestor anaeróbico	25

4.3.6. Función objetivo

La función objetivo a maximizar corresponde al valor presente neto, el cual se obtiene mediante la Ec. (3.131) del Capítulo 3.

Dentro de las ganancias obtenidas se incluyen, como en el capítulo anterior, las asociadas a la venta de astaxantina y de PHB. Además, se tienen en cuenta los costos relacionados a la producción de dichos compuestos. Los precios y costos relacionados a la producción de astaxantina y PHB se muestran en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Costos y precios relacionados a la producción de productos de alto valor agregado (PHB y astaxantina)

Ítem	Valor	Referencia
<i>Materia prima</i>		
Solvente dietilsuccinato (US\$/kg)	3,0	Alibaba.com, 2015
Surfactante (US\$/kg)	1,0	Alibaba.com, 2015
Quelato (US\$/kg)	1,0	Alibaba.com, 2015
<i>Precios de venta</i>		
Astaxantina (US\$/kg)	7.000,0	Oilgae.com, 2015
PHB (US\$/kg)	6,25	Posada <i>et al.</i> , 2011

Con el objetivo de analizar la incorporación de productos de alto valor agregado dentro del concepto de biorrefinería integrada a partir de microalgas, se calcula el costo de producción de biodiesel teniendo en cuenta las ganancias obtenidas por los mismos a partir de las siguientes ecuaciones:

$$C_{prod} = (C_{mf} + C_{rm} + C_{ut} + C_{cap} - Rev_{coprod}) / (365 \cdot m_{bd}) \quad (4.13)$$

$$C_{cap} = I_0 \cdot a \quad (4.14)$$

donde Rev_{coprod} en US\$/año incluye las ganancias potenciales obtenidas a partir de la venta de astaxantina, PHB, fertilizante y glicerol, así como los incentivos relacionados a la producción de biocombustibles. C_{cap} es el costo de capital anualizado en US\$/año el cual se calcula como el producto entre la inversión total inicial (I_0) y la anualidad (a). En el presente capítulo se consideran para el análisis económico del proyecto, los mismos parámetros que los expuestos en el Capítulo 3.

4.3.7. Análisis de sensibilidad

Con el objetivo de evaluar el impacto de la incertidumbre de ciertos parámetros en la función objetivo, se realiza un análisis de sensibilidad. Éste consiste en modificar de a uno los valores correspondientes a los parámetros seleccionados

para luego evaluar cómo éstos modifican los resultados obtenidos. El rango de variación considerado es de $\pm 10\%$. El set de parámetros involucrados en el análisis de sensibilidad corresponde a: recuperación de metanol en la sección de purificación de glicerol; contenido lipídico de la cepa seleccionada; productividad de PHB; parámetros de consumo energético para la unidad de secado (*DRY1*) y para el TPBR; y precios de venta de biodiesel, astaxantina y PHB.

4.4. Resultados y discusión

El modelo de programación mixto entero no lineal (MINLP) propuesto en el presente capítulo para el diseño óptimo de una biorrefinería integrada, para la producción de 43.800 t/año de biodiesel, posee 3.582 variables continuas, 5 variables discretas y 2.870 restricciones. El modelo se implementó en GAMS 24.1.3 (Brooke *et al.*, 2013) y su resolución se llevó a cabo mediante el solver BARON (Sahinidis, 2014). El tiempo de cómputo fue de 28,826 s. El tamaño del modelo propuesto en el presente capítulo, se corresponde con el presentado por Gebreslassie *et al.*, 2013 para una biorrefinería integrada a partir de microalgas. Los resultados numéricos muestran que la configuración óptima para la maximización del VPN, incorpora los procesos productivos tanto de PHB como de astaxantina al proceso de producción de biodiesel. La tecnología seleccionada para el cultivo microalgal corresponde al estanque abierto, OP ($y_1 = 1$). El uso de surfactante-quelato es considerado el método óptimo en el marco de este modelo con el fin de extraer PHB de los microorganismos, para su posterior venta ($y_4 = 1$). Los resultados óptimos para las corrientes principales del proceso se muestran en la Figura 4.5.

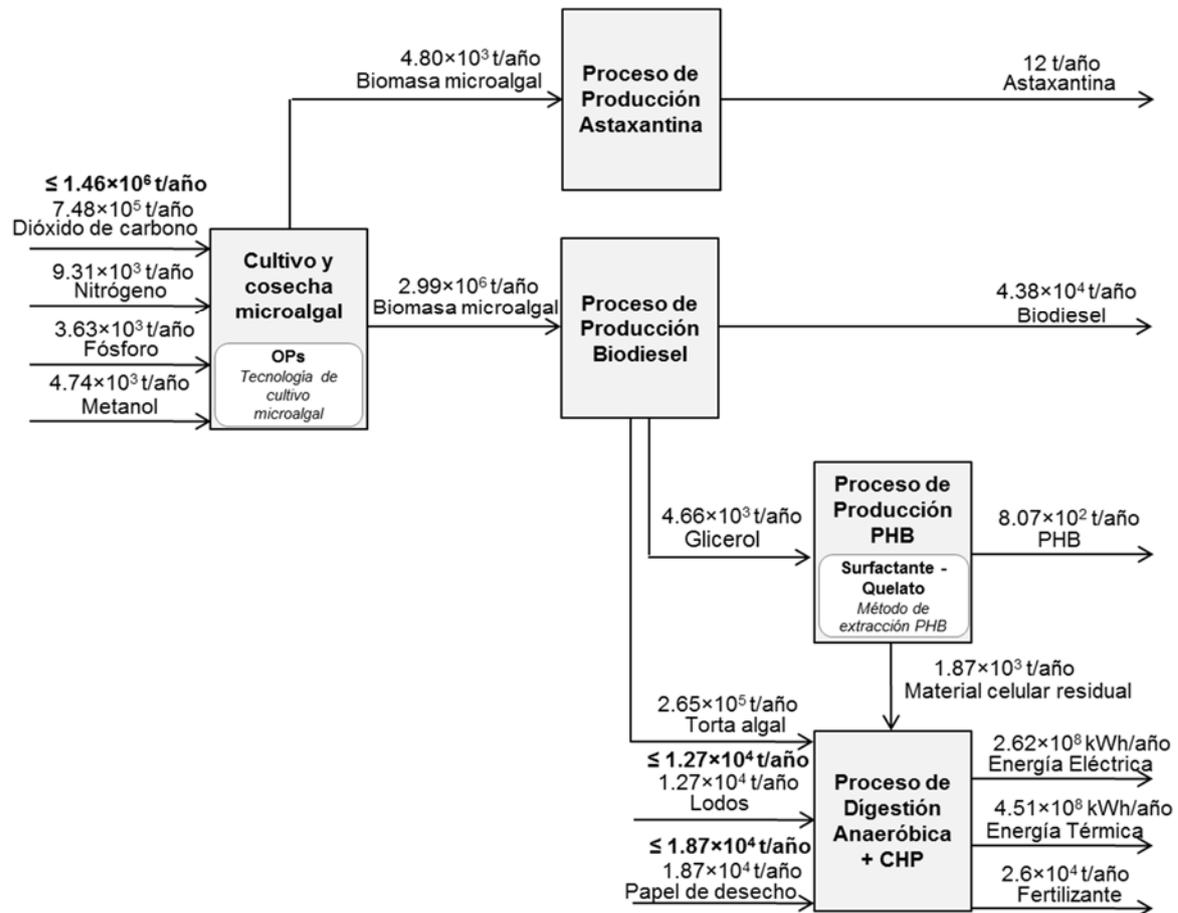


Figura 4.5. Principales flujos y consumos en la biorrefinería integrada

La digestión anaeróbica de material residual celular proveniente del proceso de producción de biodiesel, así como de la torta algal, lodos de aguas residuales y papel de desecho permite, mediante la transformación del biogás producido, generar energía térmica y eléctrica para ser utilizada dentro del sistema. La biodigestión de los sustratos mencionados ($C/N_{\text{Relación operativa en el digestor anaeróbico}} = 21,789$) genera $4,51 \times 10^8$ kWh/año de energía térmica y $2,62 \times 10^8$ kWh/año de energía eléctrica, la cual complementa y contribuye al sistema, reduciendo la necesidad del consumo externo de dichos servicios como lo expone Ubando *et al.* (2016) en su trabajo. Dicho trabajo pretende dar soporte al diseño de eco-plantas industriales a partir de microalgas mediante el desarrollo de un modelo

difuso de programación mixto entera no lineal (FMINLP). Si bien estas cantidades representan solo el 0,05% de los requerimientos totales de energía, la incorporación de las etapas de digestión anaeróbica y posterior ciclo combinado de calor y potencia, proporcionan una forma sostenible de gestionar las corrientes residuales de la propia biorrefinería, así como también corrientes residuales de plantas vecinas. Los residuos sólidos obtenidos en el digestor anaeróbico ($2,6 \times 10^4$ t/año) se venden como fertilizantes.

La producción de PHB está indirectamente determinada por la producción de biodiesel ya que la misma depende de la disponibilidad de glicerol, el cual es un subproducto de la reacción de transesterificación. Si bien el glicerol puede ser utilizado como materia prima para la producción de PHB (Ray *et al.*, 2016; Garlapati *et al.*, 2016 y Moreno *et al.*, 2015), también puede ser vendido como producto final (Galadima y Muraza, 2014) y/o enviado al digestor anaeróbico con el objetivo de incrementar la producción de metano (Ehimen *et al.*, 2011 y Zhang *et al.*, 2015). Los resultados demuestran que, para la configuración óptima, la cantidad total del glicerol producido durante la transesterificación del aceite microalgal en biodiesel, se envía como materia prima al proceso de producción de PHB, dando lugar a la producción de 8.07×10^2 t/año de dicho producto de alto valor. Este valor se corresponde con el de la producción de una planta comercial de PHB. Según lo reportado por Chanprateep (2010), la producción de PHB en plantas de Brasil y Japón se estiman en 50 t/año y 1.000 t/año, respectivamente. El PHB puede utilizarse como materia prima para la producción de bolsas y botellas, como es el caso del proyecto PHBottle, que recibe financiación del programa europeo “European Union’s Seventh Framework Programme”. El objetivo principal de dicho programa es el desarrollo de material biodegradable

para embalaje mediante la fermentación de aguas residuales provenientes de plantas de procesamiento de jugos de frutas (Phbottle.eu, 2016). Frente a una eficiente gestión y separación de los residuos, la incorporación de este material en la fabricación de bolsas con el fin de desechar en ellas los residuos orgánicos domésticos (y su posterior tratamiento en un digestor anaeróbico), puede resultar de especial interés. La incorporación de un digestor anaeróbico permite la reducción del impacto ambiental debido a la minimización del consumo de recursos no renovables y la eliminación de residuos.

En función de los precios internacionales considerados, el valor presente neto (VPN) correspondiente a la configuración óptima, es de 174,02 US\$MM. Dicha configuración considera el cultivo microalgal mediante la tecnología de estanques abiertos, la producción de astaxantina y la incorporación del proceso productivo de PHB con su correspondiente método de extracción por medio de surfactante-quelato. Para este caso, el costo de producción de biodiesel es de 0,48 US\$ / kg de biodiesel. Estos resultados muestran una mejora respecto a los presentados en el capítulo anterior (VPN: -299,8 US\$MM; costo de producción: 2.34 US\$/kg biodiesel) siendo el valor presente neto actual un 158% mayor y el costo de producción un 79,5% menor. Gebreslassie *et al.* (2013) consideran un precio de venta de biodiesel de 3,07 US\$/kg, el cual es mayor al precio actual, con el fin de obtener un VPN positivo. En ese caso, la configuración óptima de proceso (VPN de 540,5 US\$ MM) tiene en cuenta el cultivo microalgal mediante TPBRs con una producción de 141.028 t/año y un costo de producción de 1,95 US\$/kg de biodiesel. Este resultado muestra que, si bien el VPN es mayor al obtenido en este capítulo, esto se debe básicamente al tamaño de la planta de producción. Además, en función del modelo propuesto por dichos autores, se

observa que el costo de producción de biodiesel es mayor cuando no se incluyen productos de alto valor agregado en la superestructura. Gong y You (2014) consideran la incorporación de potenciales productos de mayor valor dentro del marco de una biorrefinería para la producción de biodiesel a partir de microalgas. Los resultados numéricos obtenidos por dichos autores muestran que la coproducción de glicerol-tert-butil éter reduce el costo de producción de biodiesel a 0,87 US\$/kg. En ese caso, a pesar de que el costo de producción del biodiesel se ve reducido, no logra alcanzar un valor competitivo en comparación con los resultados obtenidos en el presente capítulo.

La distribución correspondiente al costo de producción de biodiesel para la configuración óptima (C_{prod}) se muestra en la Fig. 4.6. Los ingresos (Rev_{coprod}) están dados por las ganancias a partir de la venta de astaxantina, PHB y fertilizantes, así como a los incentivos a la producción de biodiesel (0,3 US\$/kg de biodiesel).

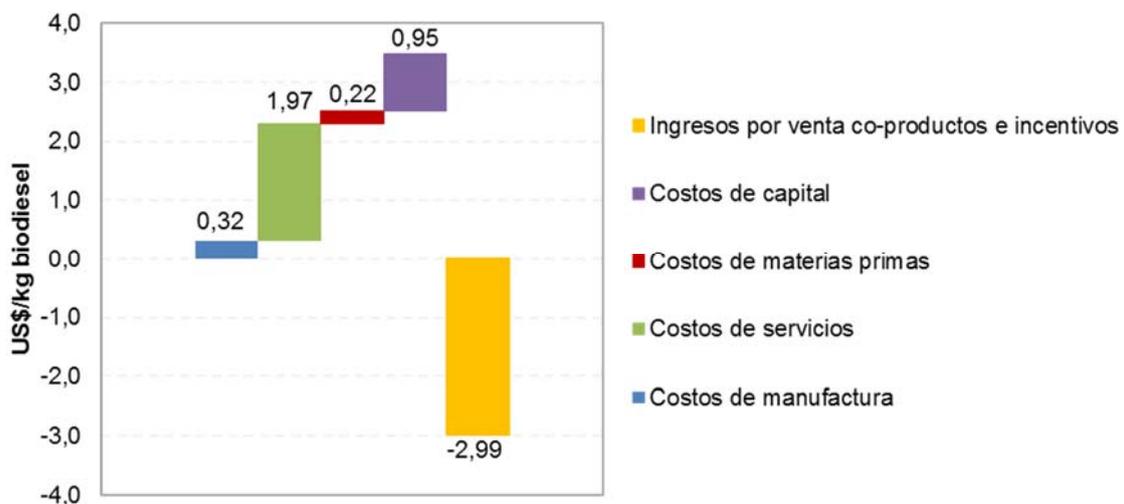


Figura 4.6. Distribución de costos de producción

Debido a que la mayor contribución al costo de producción está dada por los costos asociados a los servicios (C_{ut}), la Tabla 4.6 muestra la distribución del consumo energético anual en la biorrefinería para la producción de biodiesel astaxantina y PHB. El proceso de producción de biodiesel representa el consumo principal de energía (aproximadamente el 95% del total). En la Tabla 4.6 se observa a su vez, el desglose del consumo energético por etapa dentro del proceso de producción de biodiesel. La cosecha y secado del lodo microalgal representan las etapas de mayor consumo energético (74% del consumo total de energía). Este hecho se debe principalmente a la gran cantidad de agua que debe eliminarse de la biomasa microalgal, previo a la extracción de lípidos, debido a la selección de estanques abiertos como tecnología de cultivo (Sánchez *et al.*, 2011). Este resultado coincide con los obtenidos por National Algal Biofuels Technology Roadmap (2010). Gebreslassie *et al.* (2013) concluyen que la etapa de secado es la de mayor consumo energético, oscilando entre el 50 y el 70% del consumo total de energía dentro de la biorrefinería. Aunque el consumo de agua en estanques abiertos es 16 veces mayor que el requerido por fotobiorreactores tubulares, la configuración óptima obtenida en este capítulo incluye OPs como tecnología de cultivo de algas. Esto se debe al hecho de que la tecnología TPBR implica un alto consumo de energía. Adicionalmente se simula el esquema considerando TPBR como tecnología de cultivo, con el objetivo de comparar los resultados con la opción propuesta como la óptima. Los resultados muestran que para el caso de TPBR, se requieren 536,85 kWh/kg de biodiesel (considerando un funcionamiento de 12 horas sin incorporación de luz LED) frente a 85,20 kWh/kg de biodiesel para el caso que incluye la tecnología de OP. Para este último cálculo, se consideran las etapas de cultivo de

microalgas, cosecha y secado. Este valor es mayor al reportado por Martín y Grossmann (2012) (2,75 kWh/kg de biodiesel) ya que en este capítulo se consideran las tecnologías comerciales actualmente utilizadas para la etapa de secado.

Tabla 4.6. Distribución del consumo energético anual

Sector	KWh	Porcentaje
Proceso de Producción de Biodiesel	$3,79 \times 10^9$	94,82%
Cultivo microalgal	$7,78 \times 10^8$	19,46%
Cosecha y Secado	$2,95 \times 10^9$	73,99%
Extracción de Lípidos	$3,14 \times 10^7$	0,79%
Transesterificación	$1,31 \times 10^7$	0,33%
Purificación glicerol y recuperación metanol	$9,69 \times 10^6$	0,25%
Proceso de Digestión Anaeróbica	$1,78 \times 10^8$	4,47%
Proceso de Producción de PHB	$1,80 \times 10^7$	0,46%
Proceso de Producción de Astaxantina	$1,01 \times 10^7$	0,25%

El costo de capital ($C_{capital}$) representa también un ítem relevante dentro de la distribución de costos de producción, según la Fig. 4.6, mientras que los ingresos por ventas e incentivos están por debajo de los costos ya que los mismos están representados por un término negativo en la ecuación de cálculo correspondiente. La Tabla 4.7 muestra la distribución de costos de inversión para cada una de las etapas dentro la biorrefinería propuesta. El proceso de producción de biodiesel a partir de microalgas representa el mayor costo de inversión. El detalle para dicho proceso se encuentra en la misma tabla, permitiendo concluir que las etapas de cultivo y cosecha y secado constituyen las etapas más influyentes para este cálculo (199,09 US\$MM y 55,37 US\$MM, respectivamente).

Tabla 4.7. Distribución del costo de capital

Sector	US\$MM	Porcentaje
Proceso de Producción de Biodiesel	261,36	82,21%
Cultivo microalgal	199,09	62,61%
Cosecha y Secado	55,37	17,41%
Extracción de Lípidos	0,72	0,23%
Transesterificación	2,79	0,88%
Purificación glicerol y recuperación metanol	3,44	1,08%
Proceso de Digestión Anaeróbica	54,68	17,20%
Proceso de Producción de PHB	0,81	0,25%
Proceso de Producción de Astaxantina	1,07	0,34%

A su vez, en este capítulo se realizó un análisis de sensibilidad para evaluar la influencia de la variación de ciertos parámetros sobre la función objetivo (VPN) (Ubando *et al.*, 2016). Los parámetros incluidos en el análisis son: recuperación de metanol en la sección de purificación de glicerol; contenido lipídico de la cepa seleccionada; productividad hacia PHB; parámetros de consumo energético para la unidad de secado (*DRY1*) y para el TPBR; y precios de venta de biodiesel, astaxantina y PHB. Es importante mencionar que cada variación de parámetro se aplica a toda la superestructura.

Como se muestra en la Figura 4.7., los parámetros más sensibles corresponden al contenido lipídico de la cepa seleccionada y el precio de la astaxantina, indicando que es de suma importancia la selección de la cepa a utilizar y que una variación del 10% en el contenido de lípidos del alga implica un cambio del 40% en la función objetivo. Según lo reportado por Damiani *et al.* (2010) el contenido de lípidos de la microalga *Haematococcus pluvialis* puede alcanzar el 34,85% en peso seco frente a condiciones de alta intensidad de luz y un medio con suficiente cantidad de nitrógeno (siendo el incremento del mismo frente al parámetro considerado en el modelo de un 90%) Además, el VPN es considerablemente sensible a los cambios en el parámetro de energía referidos

a la sección de deshidratación y al precio del biodiesel. Por otro lado, el precio de PHB y la productividad hacia PHB tienen una sensibilidad similar pero poca influencia en la función objetivo. Por ejemplo, un aumento del 10% en el precio de PHB o productividad hacia PHB, representa sola una variación del 2% en la función objetivo. La recuperación de metanol demuestra ser el parámetro menos sensible; un cambio del 10% solo produce un impacto en el VPN de alrededor del 0,5%. Finalmente, se puede ver que los cambios en $EECR_{TPBR}$, no tienen ningún efecto sobre el valor presente neto, debido a que el modelo sigue seleccionando la alternativa de estanque abierto para el crecimiento microalgal.

El análisis de sensibilidad permite establecer los aspectos donde deben centrarse los esfuerzos, con el objetivo de alcanzar mayores beneficios económicos. Si bien dos de los cuatro parámetros sensibles principales dependen de la situación del mercado (precio de venta de biodiesel y de astaxantina), también hay aspectos de proceso (como mejoras en las tecnologías de secado), que pueden generar un impacto positivo en los resultados económicos en una biorrefinería integrada. Además, la influencia que tiene el contenido lipídico sobre el VPN, indica la importancia de incluir datos reales y precisos respecto de los aspectos biológicos del modelo.

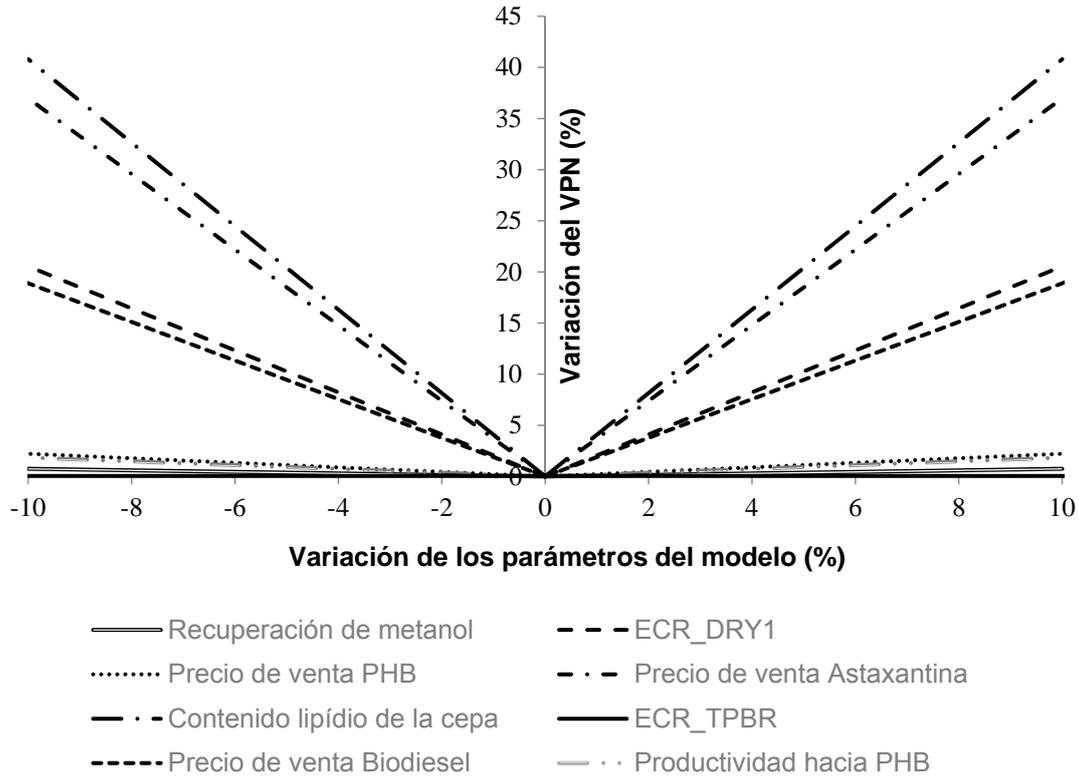


Figura 4.7. Análisis de sensibilidad correspondiente a la biorrefinería integrada a partir de microalgas propuesta en el presente capítulo

Finalmente, se analiza la implementación de la biorrefinería integrada propuesta, considerando condiciones locales en Argentina. Las principales diferencias incluyen el costo de la energía eléctrica, 0,05 US\$/kWh (Weforum.org, 2015) respecto a 0,0722 US\$/kWh; el costo de la tierra, 0,0295 US\$/m² (Agroads.com.ar, 2015) respecto a 0,3 US\$/m² (considerando tierra no arable) y el precio de venta del biodiesel, 0,77 US\$/kg (Energia.gob.ar, 2016) respecto a 0,98 US\$/kg. En el caso interno y para reflejar la situación actual en Argentina, no incluimos incentivos para la producción de biodiesel. El VPN óptimo considerando la situación argentina es de 115,06 US\$MM y el costo de producción de biodiesel de 0,44 US\$/kg de biodiesel, lo que demuestra que la instalación de una biorrefinería integrada en Argentina también constituye una alternativa atractiva (Figura 4.8). Aún cuando se requieren áreas extensas para

la instalación de estanques abiertos, éstas representan solo un 8% (Bolsadecereales.com, 2016) del área cultivada de soja, requerida para asegurar el mismo volumen de producción de biodiesel (43.800 t/año). A su vez, debido al uso de áreas no cultivables, este tipo de propuestas no compiten con el desarrollo de cultivos alimentarios, en concordancia con Maranduba *et al.*, 2016.

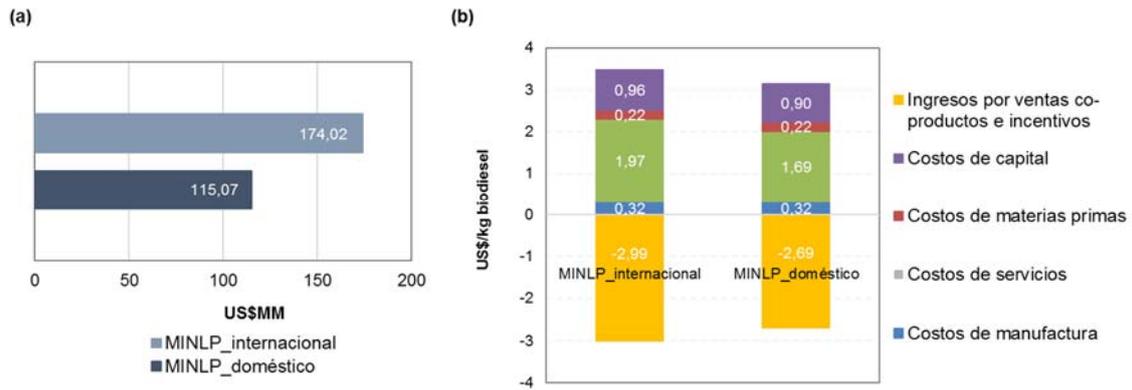


Figura 4.8. Comparación entre el caso de diseño empleando valores de costos internacionales y el caso local en Argentina para a) Valor presente neto y b) Distribución de costo de producción. Los ingresos para el caso de costos_internacionales incluye ganancias por venta de PHB, astaxantina y fertilizante, así como también incentivos a la producción de biodiesel. Para el caso local no se consideran ingresos por incentivos a la producción de biodiesel.

En este capítulo, se desarrolla un modelo de programación no lineal mixto entera, considerando solo las tecnologías más prometedoras reportadas en la literatura para la producción de biodiesel (Mondal *et al.*, 2017; DOE (U.S. Department of Energy), 2016; Rocca *et al.*, 2015). Además, se incluyen posibles productos de alto valor agregado, bajo el concepto de biorrefinerías integradas, donde la generación de estos productos es un aspecto clave para obtener resultados económicos positivos. En la biorrefinería integrada propuesta, es posible obtener productos como biodiesel, glicerol, astaxantina y PHB. La decisión de qué productos serán los que se desarrollen, así como la ubicación de la biorrefinería, deben considerarse como aspectos fundamentales a la hora de garantizar la

viabilidad económica del proyecto. Los resultados numéricos también muestran que la producción de astaxantina es necesaria para que el VPN sea positivo y que la producción de biodiesel a partir de microalgas sea competitiva. Se ha explorado la instalación de una biorrefinería a nivel local a base de microalgas y también ofrece resultados prometedores.

4.5. Conclusiones

En el presente capítulo se formula un modelo de programación mixto entera no lineal (MINLP) correspondiente a una biorrefinería integrada basada en microalgas para la producción de biodiesel, PHB a partir de glicerol y astaxantina, como posibles bioproductos de alto valor agregado. La superestructura incluye dos alternativas para la tecnología de cultivo microalgal (OP y TPBR), tres alternativas para el uso de glicerol (producto final, materia prima para la producción de PHB y como sustrato en el proceso de digestión anaeróbica) y dos alternativas para el método de extracción de PHB (extracción por solvente y extracción con surfactante-quelato).

Los resultados numéricos muestran que el uso de estanques abiertos para el cultivo de microalgas, la producción de astaxantina, así como el uso de glicerol como fuente de carbono para la biosíntesis de PHB y la extracción del mismo mediante el uso de surfactante-quelato, constituyen alternativas económicamente atractivas para la producción de biodiesel. El VPN para dicha configuración óptima es de 174,02 US\$MM, lo que representa un costo de producción de biodiesel de \$ 0,48 / kg de biodiesel, principalmente debido a la inclusión de los ingresos por venta de astaxantina.

El análisis de sensibilidad permite visualizar los aspectos que deben abordarse para lograr un mayor beneficio dentro de la biorrefinería integrada propuesta. Independientemente de aspectos de mercado, existen otros relacionados al proceso, como la mejora en la tecnología de secado, que pueden generar un impacto positivo en la biorrefinería basada en microalgas.

CAPÍTULO 5

Producción de nutraceuticos a partir de microalgas bajo el concepto integral de “Nexo agua-energía-alimentos”

5.1. Introducción

El agua, la energía y los alimentos son recursos esenciales e interrelacionados para la vida y para el desarrollo sostenible de nuestras comunidades (Bellfield, 2015). Es por esto que en los últimos años, se ha promovido el concepto de “Nexo agua – energía – alimentos” como herramienta para lograr el desarrollo sostenible donde la consideración de interrelación entre estos tres recursos (agua, energía y alimentos) es de suma importancia (García y You, 2017). Keskinen *et al.* (2016) presentan un análisis comparativo para tres regiones (Asia Central, Asia Meridional y la región del Mekong en el sudeste asiático) y sus cuencas fluviales transfronterizas conexas, basado en el concepto de "Triángulo del Nexo" (Fig. 5.1). Dicha esquematización, resume las principales interconexiones dentro del Nexo y la relevancia que tiene cada aspecto para la región de estudio. En dicha figura, el grosor de las flechas que conectan cada sector indica la importancia de la conexión o impacto: cuanto más gruesa la flecha, más significativa la conexión o el impacto, comparativamente entre las regiones analizadas. Los “triángulos de estado”, en el medio, indican de manera similar los niveles actuales respecto de la seguridad de los recursos hídricos (azul), seguridad energética (rojo) y seguridad alimentaria (verde). El área de cada “triángulo de estado” indica el nivel de cada sector, comparativamente entre las regiones analizadas: a mayor área coloreada, mayor nivel de ese tipo de seguridad.

Algunas proyecciones indican que la demanda de agua, energía, y alimentos se verá incrementada en forma significativa a lo largo de las próximas décadas. Satisfacer estas demandas será un reto mayor debido al acelerado aumento de la población, el desarrollo económico, la urbanización y los efectos derivados del cambio climático. Analizar estos sectores en conjunto permite entender e identificar el *trade-off* y construir sinergias que permitan brindar soluciones integradas. En este contexto, las biorrefinerías integradas, principalmente las que involucran materias primas de segunda y tercera generación, pueden aportar a la resolución de algunos de los mencionados problemas. Por ejemplo, el desarrollo de nuevas tecnologías en la etapa de cultivo microalgal ofrece perspectivas prometedoras para abordar el desafío global presentado por el Nexo (Martinez-Hernandez y Samsatli, 2017). Además, el desarrollo de tecnología para el manejo de residuos, así como estrategias de gestión de los mismos, han cobrado gran importancia en el último tiempo, contribuyendo de esta forma al contexto presentado por el Nexo: agua – energía – alimentos (Smith, 2017).



Figura 5.1. "Triángulo del nexo", el cual permite visualizar las interconexiones claves e impactos entre los tres sectores que forman parte del Nexo: agua (A), energía (E) y alimentos (A). Fuente: Keskinen *et al.* 2016

Por otro lado, el mercado nutraceutico mundial se ve incrementado debido al aumento en la población y las tendencias actuales de salud (Sabol et al., 2017). En 2014 dicho mercado, tanto para la astaxantina de origen sintético como la natural, fue estimado en 280 toneladas, por valor de 447 US\$MM y se proyecta alcance las 670 toneladas, valoradas en 1100 US\$MM para el 2020 (industry-experts.com). Los nutraceuticos son alimentos o partes de alimentos que juegan un papel importante en las funciones fisiológicas normales con propiedades específicas benéficas para la salud. Por su parte, los carotenoides se han propuesto como agentes efectivos en la prevención de una variedad de enfermedades, debido a su capacidad antioxidante, inmunorreguladora, anti-inflamatoria y anti-cancerígena. A su vez, pueden ser utilizados como colorantes naturales en alimentación animal y humana, para uso tanto en la industria farmacéutica y cosmética como en la acuicultura. El ketocarotenoide astaxantina es el más importante desde el punto de vista biotecnológico ya que, si bien dicho compuesto se produce de manera sintética, la alta demanda del producto de origen natural y el alto precio de venta hace que la producción astaxantina a partir de microalgas como el *Haematococcus pluvialis* sea de creciente interés. Como se mencionó anteriormente, dicha especie acumula cantidades importantes (más de 4%/g en peso seco) y de mejor calidad que las obtenidas por otras fuentes como levaduras y plantas (Camacho Kurmen et al., 2013). A su vez, como se vio en los capítulos anteriores, además de producir astaxantina, es posible obtener tanto biocombustibles como otros bioproductos de alto valor a partir de *Haematococcus pluvialis*, dando lugar así a la posibilidad de producir nutraceuticos y biocombustibles bajo el concepto de biorrefinería integrada (Abdelaziz et al., 2015).

Alineados con los desafíos actuales respecto del concepto del Nexo: agua – energía – alimentos”, en el presente capítulo se propone desarrollar un modelo de diseño óptimo de una biorrefinería integrada a partir de microalgas para la producción de astaxantina, incluyendo la posibilidad de producir combustibles renovables, bioplásticos y productos químicos “verdes”. No solo el producto final propuesto es de gran interés para las necesidades alimenticias y de salud de la población sino que la materia prima considerada (*Haematococcus pluvialis*) no compite con la producción de otros alimentos, ya que para su cultivo no es necesario el uso de tierras fértiles. En relación al uso eficiente y renovable de energía, se incorporan a este modelo restricciones respecto del autoabastecimiento térmico y el cumplimiento de una cota mínima de generación de energía eléctrica a partir de fuentes renovables dentro del sistema para uso propio. Esta última restricción está alineada con políticas nacionales vigentes que se describen en la sección 5.2.2 del presente capítulo. El transporte y envasado del producto final se propone mediante el uso de combustibles renovables y bioplásticos, respectivamente. A su vez, como en los capítulos anteriores, en el modelo propuesto se incluye la posibilidad de incorporar un equipo de digestión anaeróbica que no solo colabora en mitigar la dependencia de energía externa, mediante un ciclo combinado de calor y potencia, sino que también logra reducir el volumen de nutrientes como insumos y el consumo de agua fresca, aportando soluciones y resguardando la seguridad de los recursos hídricos. El digestor anaeróbico se alimenta con corrientes residuales, no solo del proceso sino que también de industrias y comunidades vecinas, reduciendo de esta manera los residuos y desechos que deben ser dispuestos en los sectores habilitados correspondientes según su tipo.

5.2. Descripción del Proceso

El proceso propuesto involucra la producción de astaxantina natural a partir de microalgas, así como también la incorporación de rutas alternativas en pos de la sostenibilidad del proceso, dentro del marco del Nexo. Los procesos más relevantes y sus correspondientes flujos de entrada (azul) y salida (amarillo) se detallan en la Figura 5.2. En cuanto a los procesos mostrados en la figura, en rojo se observan los involucrados en la elaboración del producto final; en verde los relacionados a la generación de energía (térmica y eléctrica) y en azul los procesos productivos de coproductos. A su vez en la figura se diferencian los compuestos que se proponen como potenciales productos de venta (astaxantina, aceite microalgal, fertilizante, biodiesel, glicerol, metanol y PHB) y aquéllos que aportan valor desde el punto de vista del Nexo, ya que reducen la dependencia de consumo de recursos basados en fuentes fósiles (licor rico en nutrientes, energía térmica y eléctrica, dióxido de carbono).

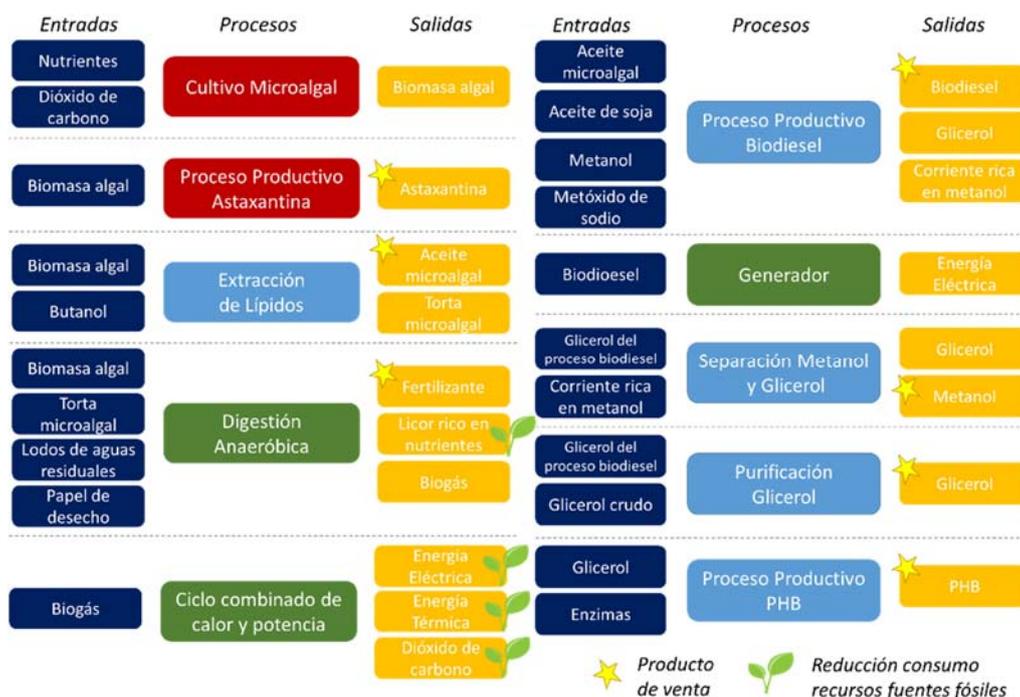


Figura 5.2. Procesos involucrados en el esquema de producción bajo el concepto Nexo agua-energía-alimentos

5.2.1. Proceso de producción de astaxantina

En este capítulo se tiene en cuenta el cultivo de *Haematococcus pluvialis* en estanques abiertos (OP) debido a su capacidad de acumulación de astaxantina, bajo determinadas condiciones de cultivo. El dióxido de carbono, necesario para el crecimiento microalgal, puede ser alimentado por corrientes residuales del proceso, así como incorporado de manera externa, mediante los gases de combustión de industrias vecinas. La utilización de dióxido de carbono como fuente para el cultivo microalgal permite la reducción de las emisiones de este gas de efecto invernadero a la atmósfera. Los nutrientes, principalmente fósforo y nitrógeno, se incorporan al sistema de cultivo a partir de corrientes residuales del proceso y/o de fuentes externas. Después de la cosecha (*SB*), se incorpora un floculante con el objetivo de recuperar la biomasa algal (Gong y You, 2014), y de la primera etapa de secado (*FP*), la biomasa microalgal se incorpora a un secador por aspersión (*SD1*) para luego ser pulverizada para obtener el producto final mediante un pulverizador de aire de lecho fluidizado (*PAS*). El contenido de astaxantina en el producto final es del 2.5% (Li *et al.* 2011).

5.2.2. Energía, agua y manejo de residuos

Se propone que la biorrefinería integrada sea autosuficiente con respecto a la energía térmica y que al menos el 20% del consumo de energía eléctrica provenga de fuentes renovables. Estas restricciones se encuentran alineadas con la legislación vigente en Argentina, donde se estimaba para el año 2017 con el 8% de generación eléctrica a partir de energía eólica, solar, proveniente de pequeñas centrales hidroeléctricas y otras fuentes renovables y un 20%, para el 2025 (Fig. 5.3). Un punto central de la normativa, y el foco del objetivo propuesto

en el presente capítulo, lo constituye la obligación con penalidad a los grandes usuarios de energía eléctrica, en especial los que tienen un consumo igual o superior a 300 kW para el cumplimiento individual de las metas de consumo de energías renovables que fija la ley. La norma obliga a esos consumidores a abastecer sus consumos eléctricos con generación que utilice fuentes de energía renovable (lanacion.com, 2017).

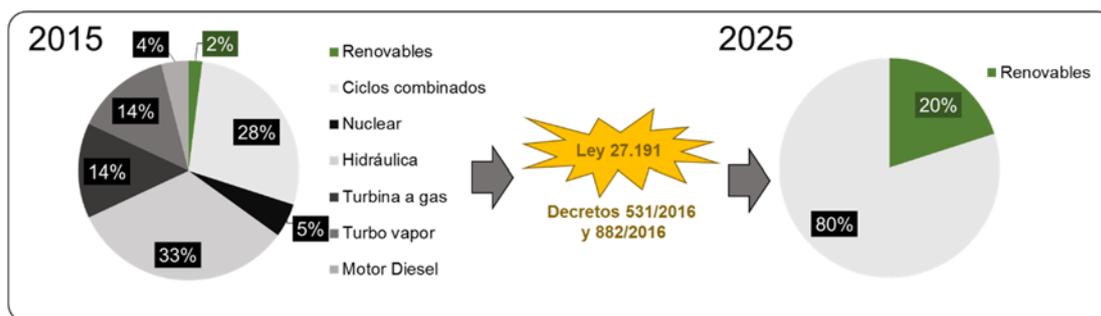


Figura 5.3. Cambios propuestos en la matriz energética para la Argentina por medio de la Ley 27.191 en los Decretos 531/2016 y 882/2016

Con el fin de reducir la dependencia de fuentes de energía externa, se propone la transformación a energía eléctrica (*GE*) del biodiesel producido. La producción de biodiesel es propuesta mediante la transesterificación de aceite microalgal y/o de soja. El aceite microalgal es extraído de la biomasa mediante un sistema de extracción con butanol (Gong and You, 2014a; Gong and You, 2014b), ya que permite el tratamiento en base húmeda, evitando así la etapa de secado (*DRY1*). Como se analizó en capítulos anteriores, la etapa de secado comprende un alto consumo energético, por lo que la alternativa propuesta da lugar a una reducción en el consumo energético necesario para la producción de biodiesel. En el modelo propuesto, se considera la incorporación de un ciclo combinado de calor y potencia (*CHP*) para transformar el biogás generado por la digestión anaeróbica de los sustratos con el fin de satisfacer las restricciones energéticas. Los sustratos potenciales incluyen biomasa de microalgas, biomasa residual de

microalgas proveniente de la etapa de extracción de lípidos (torta algal), lodos de planta de tratamiento de aguas residuales y papel de desecho. El agua residual obtenida en el proceso de cosecha y secado de la biomasa microalgal se recircula al cultivo algal con el fin de reducir el consumo de agua fresca. A su vez, se alimenta una corriente rica en nutrientes, necesarios para el desarrollo algal, al *OP* reduciendo así la incorporación de dichos componentes de manera externa. La posible inclusión de un digestor anaeróbico permite reducir las corrientes residuales no solo del proceso, sino también de fuentes externas (lodo y papel de desecho).

5.2.3. Combustible para transporte y *packaging*

El modelo propuesto considera el transporte de productos a granel y envasados desde la ubicación de la biorrefinería a un centro de distribución. El biodiesel se puede usar como combustible de transporte y el caudal requerido se considera un límite inferior para la producción de biodiesel. El biodiesel se produce a partir de la transesterificación de aceite de soja y / o de microalgas (*TRANS*) dando lugar a la producción de glicerol como subproducto. El glicerol se usa principalmente para alimentos, cosméticos y productos farmacéuticos, pero también puede utilizarse como materia prima para productos de mayor valor agregado como poli(hidroxibutirato) (PHB). Como se menciona en el capítulo anterior, el PHB es un biopolímero producido por microorganismos, con propiedades similares a los polímeros basados en combustibles fósiles. En este capítulo, la producción de PHB debe ser, como mínimo, la requerida para el *packaging* del producto principal (considerando que la entrega envasada se da por medio de botellas que contienen polvo de microalgas con un 2.5% de astaxantina). El glicerol crudo también se incluye como materia prima potencial

para la producción de PHB. En este capítulo, en función de lo expuesto por Ramos *et al.* (2017), el método utilizado para la extracción de PHB del microorganismo es mediante el uso de enzimas.

5.2.4. Portfolio de productos

Bajo el concepto de biorrefinería integrada, la ampliación del portfolio de productos mediante la producción y venta de co-productos permite incrementar los ingresos, dando lugar a un proyecto económicamente factible y flexible ante variaciones en la demanda y necesidades del mercado (Mansoornejad *et al.*, 2010). Los posibles co-productos incluyen: aceite de algas, biodiesel, glicerol purificado, metanol, fertilizantes del proceso de digestión anaeróbica y PHB.

5.3. Modelo matemático

La superestructura propuesta en el presente capítulo (Fig. 5.4) incluye las alternativas descritas en las secciones anteriores y se formula como un problema de programación mixto entera no lineal y se implementa en GAMS (Brooke *et al.*, 2013). El modelo incluye balances de masa y energía, así como correlaciones para el diseño de equipos y de costos de capital (las cuales se corresponden a las presentadas en los capítulos anteriores para cada etapa del proceso). A su vez, se plantea la incorporación de variables binarias que representan las distintas rutas posibles con el fin de cumplimentar los objetivos energéticos propuestos, maximizando los resultados económicos mediante el cálculo del valor presente neto (VPN).

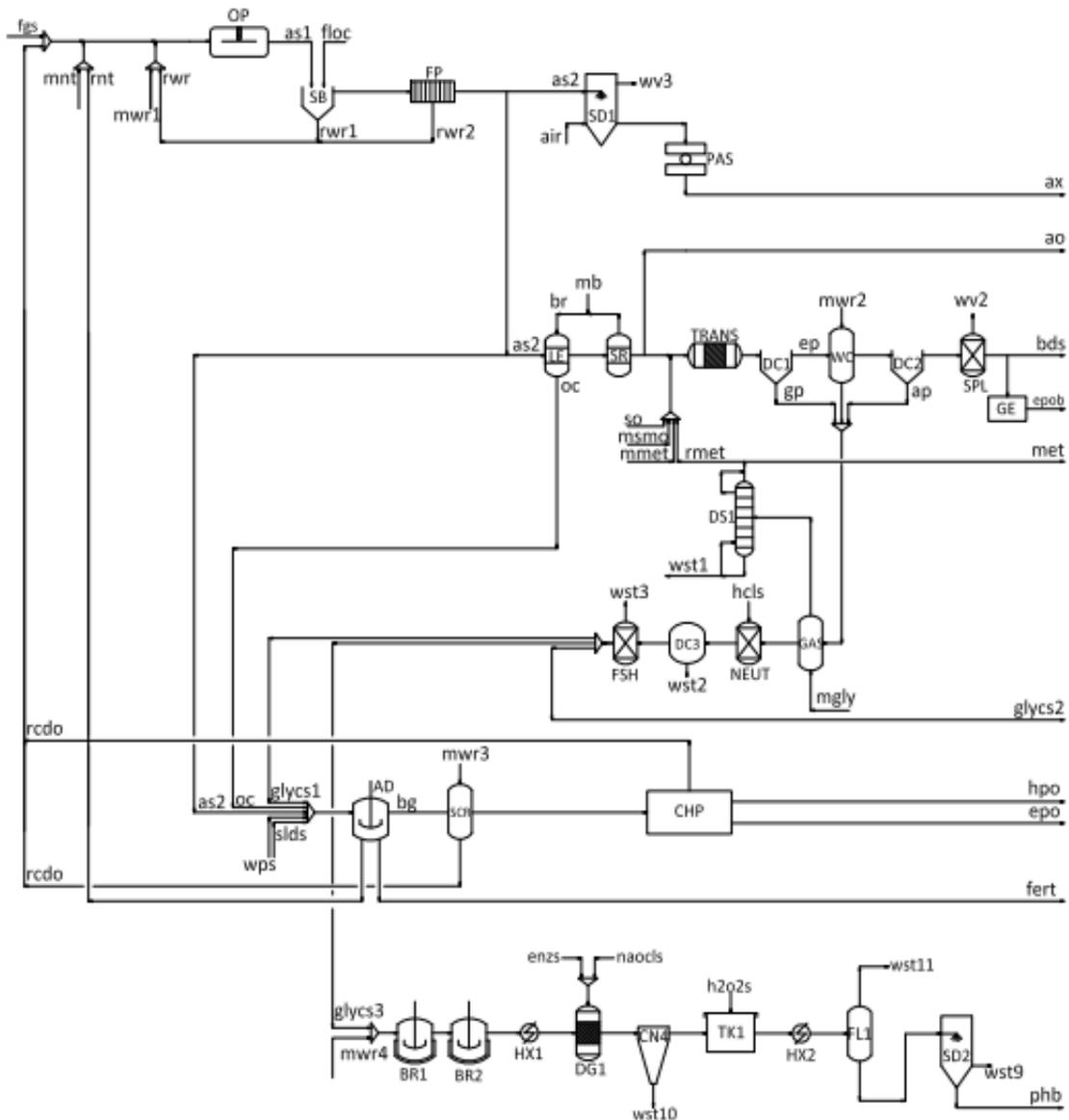


Figura 5.4. Superestructura de una biorrefinería integrada para la producción de astaxantina (ax) como producto principal y aceite de algas (ao), biodiesel (bds), glicerol purificado (glycs2), metanol (met), fertilizantes (fert) y PHB (phb) como co-productos

5.3.1. Balances de masa

Los balances de masa para las etapas en el proceso de producción de biodiesel y PHB se corresponden, en su mayoría, con los presentados en el capítulo anterior. A continuación, se detallan los que difieren de los enunciados anteriormente.

Cosecha y secado

En la primera etapa de cosecha (SB), mediante la incorporación de un floculante (polielectrolito), se logra incrementar la concentración de biomasa en el lodo ($x_{al}^{as1}=0,1057$; $x_{wr}^{as1}=0,8943$) y separar un cierto porcentaje de los sólidos que ingresaron ($SBR=94\%$). La corriente residual ($f_{rwr1,j}^{SB}$) obtenida en esta etapa, es recirculada al cultivo con el fin de minimizar principalmente el consumo de agua.

$$f_{SB,j}^{OP} = f_{FP,j}^{SB} + f_{rwr1,j}^{SB} \quad \forall j \in \{wr, al\} \quad (5.1)$$

$$f_{FP,al}^{SB} = SBR/100 \cdot f_{SB,al}^{OP} \quad (5.2)$$

$$f_{FP,j}^{SB} = x_j^{as1} \cdot f_{FP}^{SB} \quad \forall j \in \{wr, al\} \quad (5.3)$$

Luego de la primera etapa de cosecha, el lodo algal se filtra (FP) para obtener una mayor concentración de la biomasa algal ($x_{al}^{as2}=0,1$; $x_{wr}^{as2}=0,9$). Cierta porcentaje de sólidos ($FPR=90\%$) se recupera en la corriente principal de proceso ($f_{SP2,al}^{FP}$) y el resto, se recupera junto al agua extraída ($f_{rwr2,al}^{FP}$).

$$f_{FP,j}^{SB} = f_{SP2,j}^{FP} + f_{rwr2,j}^{FP} \quad \forall j \in \{wr, al\} \quad (5.4)$$

$$f_{SP2,al}^{FP} = FPR/100 \cdot f_{FP,al}^{SB} \quad (5.5)$$

$$f_{SP2,j}^{FP} = x_j^{as2} \cdot f_{SP2}^{FP} \quad \forall j \in \{wr, al\} \quad (5.6)$$

Luego de esta etapa la corriente másica de biomasa algal se deriva tanto al proceso de producción de astaxantina como potencialmente a la etapa de extracción de los lípidos para su posterior transesterificación a biodiesel.

$$f_{SP2,j}^{FP} = f_{SD1,j}^{SP2} + f_{AC3,j}^{SP2} \quad \forall j \in \{wr, al\} \quad (5.7)$$

donde $AC3$ se utiliza para representar la biomasa algal, en las posteriores etapas, mediante sus componentes principales (lípidos, carbohidratos y proteínas). PRO ,

CAR, LIP representan el porcentaje de proteínas, carbohidratos y lípidos presentes en el alga considerada: 31,3%, 50,4% y 18,3%, respectivamente.

$$f_{AC3,wr}^{SP2} = f_{SPLen,wr}^{AC3} \quad (5.8)$$

$$f_{SPLen,prot}^{AC3} = PRO/100 \cdot f_{AC3,al}^{SP2} \quad (5.9)$$

$$f_{SPLen,carb}^{AC3} = CAR/100 \cdot f_{AC3,al}^{SP2} \quad (5.10)$$

$$f_{SPLen,lip}^{AC3} = LIP/100 \cdot f_{AC3,al}^{SP2} \quad (5.11)$$

$$f_{AC2,wr}^{DRY2} = f_{LE2,wr}^{AC2} \quad (5.12)$$

La corriente a la salida de la unidad AC3, ingresa a un distribuidor (SPLen) donde puede ser derivada al digestor anaeróbico con el fin de transformar dicha materia orgánica en biogás y con éste incrementar la producción de energía eléctrica y térmica (f_{MX9}^{AC3}) y/o enviarse a la unidad de extracción de lípidos para su posterior transesterificación a biodiesel (f_{LE3}^{AC3}).

$$f_{SPLen,j}^{AC3} = f_{MX9,j}^{AC3} + f_{LE3,j}^{AC3} \quad \forall j \in \{wr, lip, prot, carb\} \quad (5.13)$$

Extracción de lípidos

El balance de masa en la unidad LE3, está dado por la siguiente ecuación:

$$f_{LE3,j}^{AC3} + f_{LE3,j}^{mbut3} = f_{SPLao,j}^{LE3} + f_{SPLbut,j}^{LE3} \quad \forall j \quad (5.14)$$

$$\in \{wr, lip, carb, prot, but\}$$

De las unidades LE1, se obtiene una corriente residual ($f_{SPLbut,j}^{LE1}$) la cual contiene los lípidos no extraídos, las proteínas y los carbohidratos de la biomasa algal, así como el agua del cultivo y el solvente no recuperado. A esta corriente se le extrae el butanol y a su resultado se lo denomina torta algal, la cual es introducida posteriormente al digestor anaeróbico con el fin de producir biogás para luego

transformarlo en energía eléctrica y térmica en un ciclo combinado de calor y potencia (como se desarrolló en los capítulos anteriores).

Se considera que la corriente principal de proceso a la salida del extractor (f_{SPLao}^{LE3}), contiene solamente los lípidos extraídos ($f_{SPLao, lip}^{LE3}$) y que la corriente de solvente introducida de manera externa (f_{LE3}^{mbut3}) está formada por dicho componente en su estado puro ($f_{LE3, but}^{mbut3}$).

$$f_{SPLao}^{LE3} = f_{SPLao, lip}^{LE3} \quad (5.15)$$

$$f_{LE3}^{mbut3} = f_{LE3, but}^{mbut3} \quad (5.16)$$

El flujo de lípidos hacia la corriente principal de proceso ($f_{SPLao, lip}^{LE3}$) se calcula considerando un porcentaje de recuperación de lípidos ($LR3= 94\%$). El flujo de solvente que debe ser introducido de manera externa ($f_{LE3, but}^{mbut3}$), se calcula considerando los requerimientos de solvente por unidad de lípidos a extraer ($HLR1 = 0,005$ kg butanol/kg lípidos).

$$f_{SPLao, lip}^{LE3} = LR3/100 \cdot f_{LE3, lip}^{AC3} \quad (5.17)$$

$$f_{LE3, but}^{mbut3} = HLR1 \cdot f_{LE3, lip}^{AC} \quad (5.18)$$

Los lípidos extraídos pueden venderse como aceite microalgal ($f_{aos, lip}^{SPLao}$) y/o derivados al proceso de producción de biodiesel ($f_{AO, lip}^{SPLao}$). A su vez, se permite la incorporación de aceite de soja como reactivo para la transesterificación ($f_{AO, lip}^{soy oil}$). Para el desarrollo de esta última alternativa, se propone la incorporación de una unidad ficticia (AO) dentro de la superestructura para renombrar a los lípidos (tanto microalgales como de soja) en sus componentes principales, presentes en la reacción de transesterificación para obtener biodiesel, triglicéridos y ácidos grasos libres (x_j^{lip}).

$$f_{SPLao,lip}^{LE3} = f_{aos,lip}^{SPLao} + f_{AO,lip}^{SPLao} \quad (5.19)$$

El caudal másico de lípidos que ingresa al mezclador ($f_{MX6,lip}^{AO}$), previo a la reacción de transesterificación se calcula como se indica a continuación:

$$f_{MX6,lip}^{AO} = f_{AO,lip}^{soyoil} + f_{AO,lip}^{SPLao} \quad (5.21)$$

Las ecuaciones para las etapas posteriores dentro de la producción de biodiesel (transesterificación y purificación de glicerol y recuperación de metanol) así como para la etapa de generación de energía, manejo de residuos y recirculación de nutrientes, pueden observarse en detalle en el Capítulo 3.

Extracción de PHB

Con respecto a este proceso productivo, la etapa de biosíntesis se describe a partir de las ecuaciones desarrolladas en el Anexo B, mientras que el proceso de extracción de PHB, para el modelo propuesto en este capítulo difiere del anterior.

Es por esto que las ecuaciones correspondientes al proceso de extracción de PHB propuesto en el presente capítulo se presentan en el Anexo C.

5.3.2. Balances de energía

En el presente capítulo, los consumos energéticos tanto eléctricos como térmicos en cada unidad se calculan con relaciones lineales en función de un flujo representativo de dicha unidad (ver Ec. 3.129 y Ec.3.130, respectivamente). Los parámetros involucrados en la extracción de lípidos con butanol y en la etapa de extracción de PHB mediante el uso de enzimas se describen en la Tabla 5.1., mientras que el resto de los parámetros ha sido reportado en el desarrollo de esta tesis en los capítulos anteriores.

Tabla 5.1. Factor de consumo energético para la etapa de extracción de lípidos y de PHB

Factor	Valor	Unidad	Referencia
$EECR_{LE3}$	0,094	kWh/kg lípidos	Gong and You (2014a)
$HECR_{LE3}$	0,47	kWh/kg lípidos	Gong and You (2014a)
$HECR_{CN2}$	0,13885	kWh/kg phb	Posada <i>et al.</i> (2011)
$EECR_{CN2}$	0,11032	kWh/kg phb	Posada <i>et al.</i> (2011)
$EECR_{DIG}$	0,00105	kWh/kg phb	Posada <i>et al.</i> (2011)
$EECR_{CN3}$	0,11032	kWh/kg phb	Posada <i>et al.</i> (2011)
$EECR_{TK}$	0,00093	kWh/kg phb	Posada <i>et al.</i> (2011)
$HECR_{FSH1}$	2,13872	kWh/kg phb	Posada <i>et al.</i> (2011)

5.3.3. Diseño y cálculo de costos de los equipos involucrados

El costo de capital para la etapa de extracción de lípidos y recuperación de solvente ($LE3$) se calcula utilizando la regla de los seis décimos (ver Ec. A.1 correspondiente al Anexo A) Los parámetros involucrados en este cálculo se presentan en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Parámetros utilizados para el cálculo de costos de equipamiento a partir de la regla de los 6 décimos.

Equipo (θ)	γ_{θ}	$C_{\theta,2}$ (US\$)	$Q_{\theta,2}$ (kg/día)	$CEPCI_{\theta,2}$
$LE3$	0,6	2,96E6	28.080	394,1

En la sección de extracción de PHB a partir del uso de enzimas, el digestor (DIG) utilizado se modela al igual que los biorreactores ($BR1$ y $BR2$) en función de las correlaciones y parámetros expuestos en el Capítulo 4. A su vez, el tanque de lavado con peróxido (TK) se modela como los decantadores $DC4$ y $DC5$ (ver ecuaciones y parámetros en Sección 4.3.4, Capítulo 4). El flash $FSH1$ donde se extrae parte del agua de la mezcla obtenida, luego de la extracción de PHB y

lavado con peróxido, se calcula a partir de la Ecs. (A.4) del Anexo A. Los parámetros asociados a dicho equipo se corresponden con los del *FSH*, el cual es utilizado con el objetivo de reducir la cantidad de agua en la corriente rica en glicerol, dentro del proceso de recuperación de metanol y purificación de glicerol, dentro del proceso de producción de biodiesel.

5.3.4. Restricciones del proceso

Las cotas superiores correspondientes a las principales variables involucradas en el proceso, se muestran en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Restricciones relevantes al modelo propuesto en el presente capítulo

Variable	Descripción	Cota superior
NER_{EE}	Mínimo de autoabastecimiento en energía eléctrica	5
NER_{HE}	Autoabastecimiento de energía térmica	1
PHB_{prod}	Producción máxima de PHB (escala industrial real)	10.000 t/año
$-PHB_{prod}$	Requerimiento mínimo de PHB para packaging	-2.520 t/año
BD_{prod}	Producción máxima de Biodiesel (industria mediana)	47.500 t/año
$-BD_{prod}$	Requerimiento mínimo de Biodiesel para transporte	-198,25 t/año

Las cotas sobre la relación neta de energía (NER) están dadas para asegurar un mínimo de autoabastecimiento energético. Con el objetivo de calcular la relación neta de energía, tanto para la energía eléctrica (NER_{EE}) como térmica (NER_{HE}), se implementan las siguientes ecuaciones (Ecs. 5.22 y 5.23):

$$NER_{EE} = \frac{EE_{C_{bd}} + EE_{C_{ast}} + EE_{C_{pha}} + EE_{C_{AD}}}{EE_{P_{bg}} + EE_{P_{bd}}} \quad (5.22)$$

$$NER_{HE} = \frac{HE_{C_{bd}} + HE_{C_{ast}} + HE_{C_{pha}} + HE_{C_{AD}}}{HE_{P_{bg}}} \quad (5.23)$$

donde $EE_{C_{bd}}$, $EE_{C_{ast}}$, $EE_{C_{pha}}$, $EE_{C_{AD}}$, $HE_{C_{bd}}$, $HE_{C_{ast}}$, $HE_{C_{pha}}$, $HE_{C_{AD}}$, corresponden a la energía eléctrica y térmica consumidas durante el proceso de producción de biodiesel, astaxantina, PHB y en el proceso de digestión anaeróbica, respectivamente, en $kWh/día$. $EE_{P_{bg}}$ y $HE_{P_{bg}}$ corresponden a la energía eléctrica y térmica producidas en $kWh/día$ en el ciclo combinado de calor y potencia a partir de biogás, respectivamente y $EE_{P_{bd}}$ representa la energía eléctrica producida en el generador a partir de biodiesel en $kWh/día$.

El requerimiento mínimo de PHB para packaging se calcula considerando que un 10% de la producción total de astaxantina se destina a consumo interno en la forma de polvo embotellado, mientras que el resto se destina a la exportación a granel. La concentración de astaxantina por envase se considera de 10 mg. Por lo tanto, para una producción anual de 12 t/año de astaxantina, se requieren $1,2 \times 10^8$ envases para empaquetar el producto final destinado al consumo interno. Considerando un peso neto de 21 g/envase (plástico necesario), se necesita producir como mínimo 2.520 t/año de PHB para cubrir este suministro. Con respecto al transporte del producto final, se considera que el mismo se efectúa una vez al mes tanto en camiones de carga (producto envasado) como en camiones a granel. En función de la producción anual de astaxantina propuesta y la distribución determinada para el consumo interno y de exportación, es necesario el uso de 1 camión de carga y 2 camiones a granel para el transporte hacia un centro de distribución (definido a 2.000 km de distancia respecto de la instalación de la planta productiva y embalaje). En función de esto y considerando que el rendimiento de biodiesel (B100) como combustible es de 0,10526 l/km (ina.ac.cr), es necesario producir como mínimo

198,25 t/año de biodiesel para cubrir las necesidades de transporte del producto final.

5.3.5. Función objetivo

La función objetivo a maximizar en este caso corresponde al cálculo del valor presente neto, el cual se describe en los capítulos anteriores.

Con el objetivo de comparar los resultados de la optimización con una alternativa en la cual se produce solo astaxantina, sin considerar las restricciones de autoabastecimiento energético y consumo de plásticos y combustibles a partir de fuentes renovables (Caso AstaPetro), se calcula también el beneficio bruto en *US\$/kg astaxantina*.

$$B_{bruto} = \frac{Rev - C_{mf} - C_{rm} - C_{ut}}{m_{as}} \quad (5.24)$$

donde *Rev* en *US\$/año* incluye las ganancias obtenidas a partir de la venta de los productos seleccionados como resultado de la optimización. *C_{mf}*, *C_{rm}* y *C_{ut}* en *US\$/año*, representan el costo de manufactura, de materias primas y de servicios (agua y energía), respectivamente y *m_{as}* la producción anual de astaxantina en *kg astaxantina/año*.

Los precios y costos relacionados a las alternativas planteadas se presentan en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Costos y precios relacionados a la producción de Astaxantina bajo las alternativas propuestas en el marco de este capítulo

Ítem	Valor	Referencia
<i>Materia prima</i>		
Floculante (US\$/kg)	3,750	Alibaba.com, 2017
Butanol (US\$/kg)	1,5	Alibaba.com, 2017
Biometanol (US\$/kg)	0,5	Martín y Grossmann, 2016
Metóxido de sodio (US\$/kg)	2,3	Alibaba.com, 2017
Glicerol crudo (US\$/kg)	0,0439	Ramos <i>et al.</i> , 2017

Hipoclorito de sodio (US\$/kg)	0,8	Alibaba.com, 2017
Enzimas (US\$/kg)	28	Ramos <i>et al.</i> , 2017
Peróxido de hidrógeno (US\$/kg)	0,25	Ramos <i>et al.</i> , 2017
Aceite de soja (US\$/kg)	0,5	quiminet.com, 2017
<i>Servicios</i>		
Agua (US\$/kg)	0,00008	Rizwan <i>et al.</i> , 2015
<i>Precios de venta</i>		
Fertilizante (US\$/kg)	0.1	-
Aceite microalgal (US\$/kg)	0.534	soleybio.com, 2017

5.3.6. Escenarios de producción de astaxantina

Con el objetivo de analizar el impacto que tiene un proyecto de implementación de factores alineados al “Nexo agua – energía – alimentos” en los resultados económicos, se proponen dos escenarios, AstaGreen y AstaPetro. AstaGreen corresponde al escenario de diseño óptimo de una biorrefinería integrada, como un modelo de programación mixto entera no lineal. Este escenario está alineado a las políticas de seguridad de recursos hídricos, alimentaria y energética, mediante la inclusión de las restricciones descritas en la Sección anterior (NER_{EE} , NER_{HE} , BD_{prod} , PHB_{prod}). Por otro lado, el escenario AstaPetro corresponde al proceso productivo de astaxantina tradicional, en el cual el suministro de energía térmica y eléctrica es a partir de fuentes fósiles, como así también el combustible utilizado para el transporte y la materia prima del envase correspondiente al producto final. AstaPetro tiene como único producto de venta astaxantina, ya que no se incluyen otros procesos productivos, los cuales son necesarios en el escenario anterior para el cumplimiento de las restricciones propuestas.

5.4. Resultados y discusión

El modelo de programación mixto entera no lineal propuesto en el presente capítulo presenta 601 variables continuas y 7 variables binarias, con 961

restricciones. Su resolución se lleva a cabo mediante el solver DICOPT (CONOPT y CPLEX). La configuración óptima y los resultados numéricos para la producción anual de 12 toneladas de astaxantina, correspondientes a la maximización del valor presente neto (VPN), se muestran en la Figura 5.5. A su vez, la Tabla 5.5 presenta los resultados más relevantes del esquema óptimo obtenido. El VPN y el beneficio bruto para la biorrefinería integrada es de 336 US\$MM y 8,434 US\$/kg astaxantina, respectivamente. NER_{EE} y NER_{HE} toman valores de 2,134 y 1, respectivamente, para la configuración óptima. Este resultado muestra una factibilidad de autoabastecimiento del 46,86% de la energía eléctrica y del 100% de la energía térmica necesaria para la operación de los procesos resultantes, mediante la generación de energía térmica y eléctrica dentro del sistema.

Tabla 5.5. Resultados numéricos relevantes para la optimización del modelo propuesto

Variable de proceso	Valor	Unidad
Área de cultivo microalgal (OP)	2,86E+03	ha
Porcentaje de estanques abiertos destinados al cultivo de biomasa algal para la producción de astaxantina	0,3	%
Porcentaje de estanques abiertos destinados al cultivo de biomasa algal para la producción de biodiesel	99,7	%
Caudal másico de agua evaporada en el cultivo microalgal (OP)	1,72E+07	t/año
Caudal másico de floculante que ingresa al tanque de sedimentación (SB)	5,55E-01	t/año
Caudal másico de agua recuperada desde el tanque de sedimentación (SB)	9,14E+08	t/año
Caudal másico de biomasa reincorporada al cultivo algal desde el tanque de sedimentación (SB)	1,11E+04	t/año
Caudal másico de agua recuperada desde el filtro prensa (FP)	6,27E+04	t/año
Caudal másico de biomasa reincorporada al cultivo algal desde el filtro prensa (FP)	1,74E+04	t/año

Caudal másico de agua evaporada en el secador por aspersion en el proceso de producción de astaxantina (SD1)	4,32E+03	t/año
Caudal másico de agua incorporada para el lavado de la fase éster a la salida del reactor de transesterificación (WC)	9,49E+03	t/año
Caudal másico de ácido clorhídrico en solución incorporado al neutralizador (NEUT) -31% ácido clorhídrico; 69% agua-	6,96E+04	t/año
Caudal másico de agua incorporada en el proceso de purificación de glicerol (DC3)	1,46E+05	t/año
Caudal másico de agua incorporada al proceso con el fin de diluir el glicerol hasta la concentración deseada	1,92E+05	t/año
Caudal másico de hipoclorito sódico en solución que ingresa al Digestor (DIG) - 30% NaOCl; 70% agua-	8,44E+03	t/año
Caudal másico de peróxido de hidrógeno en solución que ingresa al tanque de lavado (TK) - 98% peróxido; 2% agua-	3,05E+04	t/año
Caudal másico de nitrógeno recirculado desde el digestor anaeróbico al cultivo algal (AD)	5,85E+03	t/año
Caudal másico de fósforo recirculado desde el digestor anaeróbico al cultivo algal (AD)	4,58E+02	t/año
Caudal másico de agua recuperada desde el digestor anaeróbico al cultivo algal (AD)	2,68E+06	t/año
Caudal másico de dióxido de carbono recuperado desde el ciclo combinado de calor y potencia (CHP)	7,86E+04	t/año
Relación carbono: nitrógeno operativo en el digestor anaeróbico (AD)	25	-
Corriente másica de descarte en la unidad de destilación del metanol (DIS) -100% agua -	7,29E+03	t/año
Corriente másica de descarte en la centrífuga en el proceso de purificación de glicerol (CN1) -100% NaCl -	3,43E+03	t/año
Corriente másica de descarte en el decantador en el proceso de purificación de glicerol (DC3) -7% ácidos grasos libres; 93% HCl -	1,36E+04	t/año
Corriente másica de descarte en el separador flash en el proceso de purificación de glicerol (FSH) -0,03% glyc; 2,73% met; 6,34%tg; 90,89% wr-	1,72E+05	t/año
Corriente másica de descarte en la columna de destilación en el proceso de purificación de glicerol (DIS1) -1% metanol; 99% agua-	3,75E+04	t/año

Corriente másica de descarte en la centrífuga en el proceso de purificación de PHB (CN2) -7% glicerol; 93% agua -	2,08E+05	t/año
Corriente másica de descarte en la centrífuga en el proceso de purificación de PHB (CN3) -5% enzima; 69% micr; 26% NaOCl-	9,93E+03	t/año
Corriente másica de descarte en el separador flash en el proceso de purificación de PHB (FSH1) -100% agua-	2,76E+04	t/año
Corriente másica de descarte en el secador por aspersión en el proceso de purificación de PHB (SD2) -94% agua; 6%H2O2-	8,87E+03	t/año

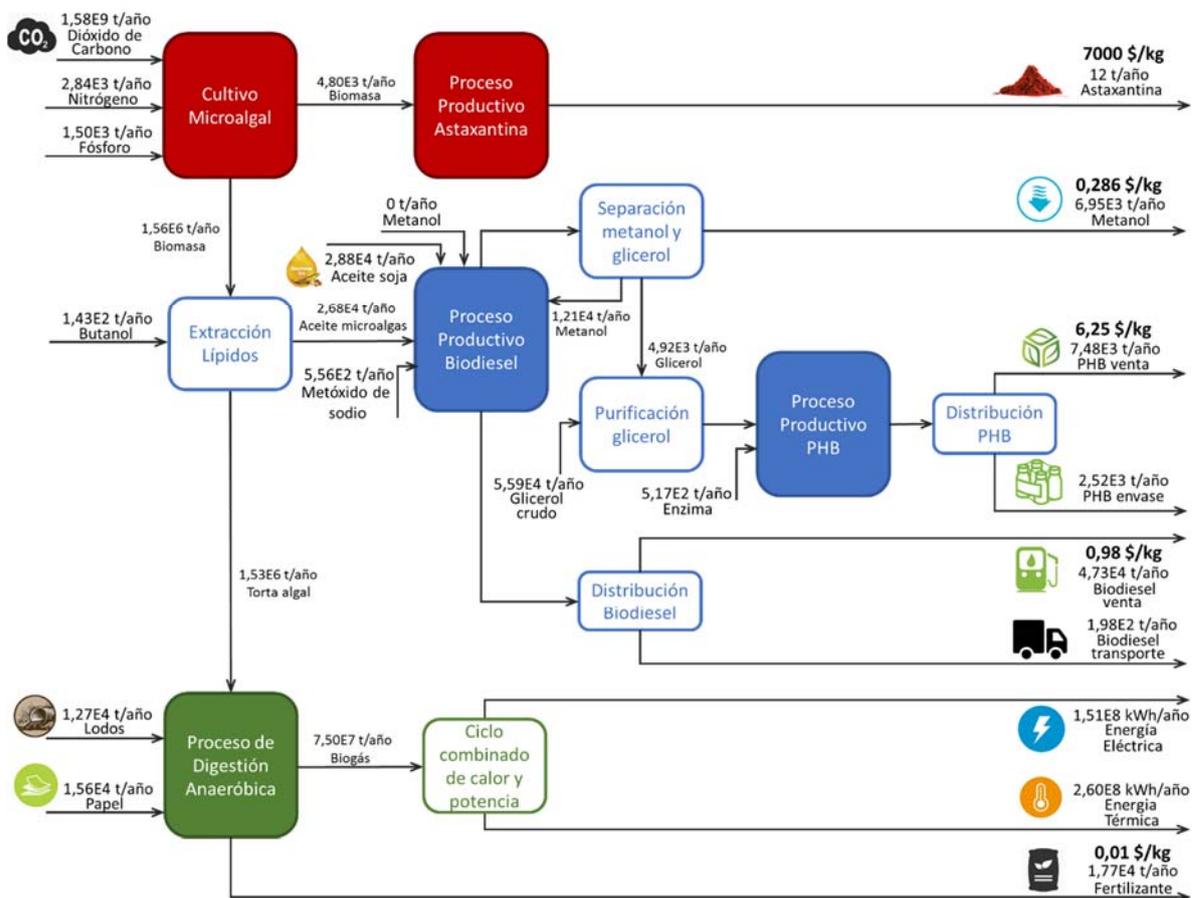


Figura 5.5. Configuración óptima, principales flujos y consumos para producción de astaxantina en biorrefinería integrada (Caso AstaGreen)

Como puede observarse en la Figura 5.5., los resultados obtenidos al resolver el MINLP formulado para determinar el diseño óptimo de la biorrefinería integrada, muestran que la venta de metanol, PHB, biodiesel y fertilizante son necesarios con el fin de maximizar el valor presente neto de la biorrefinería integrada. Estos

resultados están en línea con los obtenidos en el Capítulo 4 de esta tesis, donde la factibilidad de producir más de un producto da lugar a un proceso más flexible, adaptable a los cambios de demanda y con mejores resultados económicos. A su vez, la digestión anaeróbica de la torta algal, luego del proceso de extracción de lípidos microalgales, de los lodos de aguas residuales y del papel de desecho, permite asegurar un autoabastecimiento de energía térmica y cumplimentar con la restricción planteada respecto al 20%, como mínimo, de consumo de energía a partir de fuentes renovables. Además, la incorporación del proceso de biodigestión en la biorrefinería integrada no solo permite producir combustibles a partir de desechos orgánicos resultantes de la producción de biodiesel y de otras corrientes externas que son desechos en nuestro país (lodos y papel), sino que permite la reutilización en el cultivo algal y/o venta del fertilizante (nitrógeno y el fósforo) que se obtiene como co-producto de la biodigestión. Esto, en el contexto del nexo agua-energía-alimentos, contribuye a reducir el impacto de la producción de combustibles y alimentos en la calidad del agua (Figura 5.1), ya que el fósforo y el nitrógeno son los principales responsables de la eutrofización de los cuerpos de agua. El reciclaje de nutrientes permite la producción acoplada de biogás y biodiesel. Sialve *et al.* (2009) indican que la producción integrada de biogás a partir de la torta de algas a la producción de biodiesel es un paso necesario para producir biodiesel sustentable. Además del metano y los fertilizantes producidos en el proceso de biodigestión, se puede recircular el CO₂ producido en este paso para el cultivo microalgal, lo que permitiría reducir hasta un 71 % las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), en comparación con los combustibles fósiles (Chowdhury *et al.* 2012; González-González *et al.*, 2018). El esquema óptimo permite, como se indicó anteriormente, un

autoabastecimiento del 46,86% de la energía eléctrica mediante la transformación del biogás generado en la digestión anaeróbica y transformado en el ciclo combinado de calor y potencia. Asimismo, las alternativas de digestión anaeróbica de la biomasa microalgal y generación de energía eléctrica a partir de biodiesel, no fueron seleccionadas para el aporte hacia dicho cumplimiento. La distribución y valores respecto del consumo energético y producción de energía en el sistema se observan en la Figuras 5.6 y 5.7.

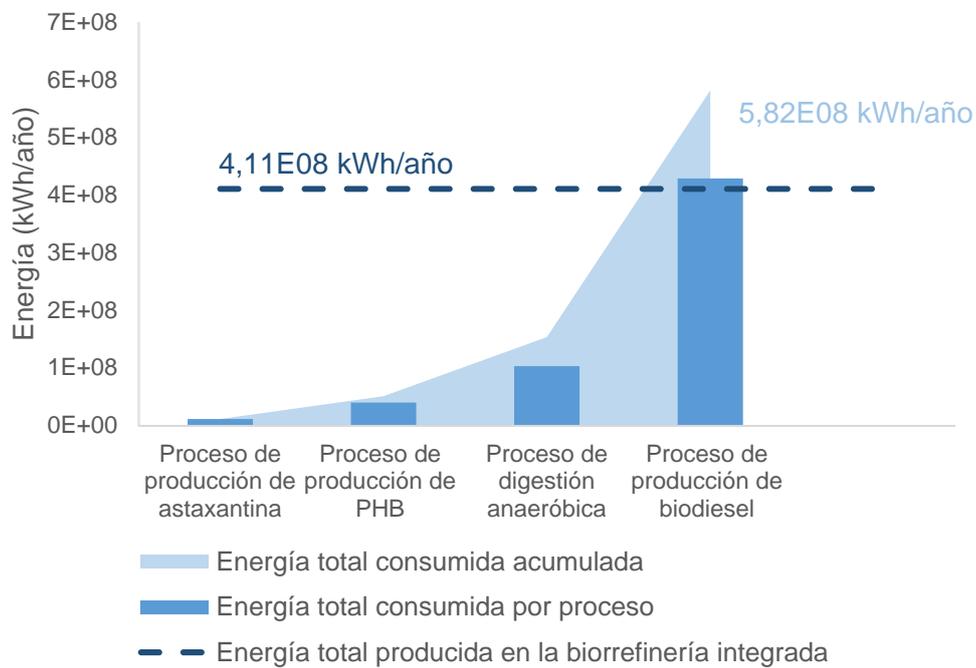


Figura 5.6. Energía anual consumida en el proceso (azul claro) y su distribución en los distintos procesos productivos (azul oscuro) en comparación a la energía anual producida en la biorrefinería integrada (línea punteada)

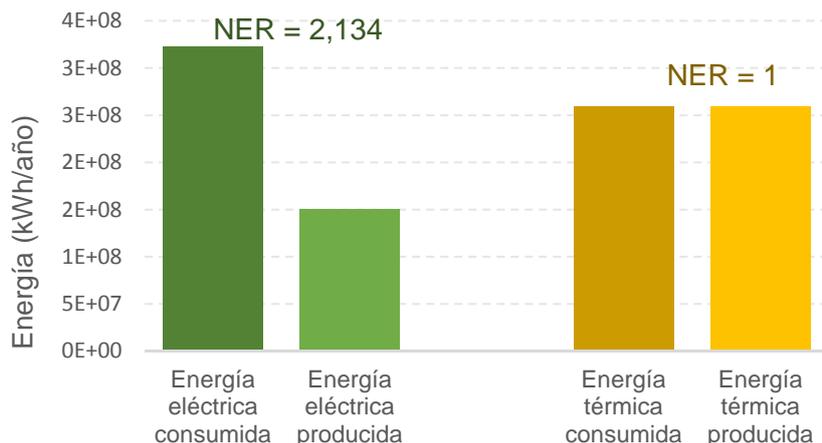


Figura 5.7. Energía térmica y eléctrica producida vs consumida

La restricción de producción de biodiesel es activa frente al problema de optimización, alcanzando el valor máximo permitido (47.500 t/año). El 94,6% del biodiesel producido se destina a la venta, mientras que el resto se utiliza como combustible para el transporte del producto final hacia un centro de distribución definido. Por otro lado, la selección de aceite de soja como materia prima se da en conjunto con la transesterificación de aceite microalgal con el fin de alcanzar la producción mencionada.

Se selecciona la alternativa de comprar glicerol crudo (5,59E4 t/año), el cual se considera proveniente de industrias de producción de biodiesel a partir de soja. Dicha corriente se purifica en la planta y eso permite una producción de PHB en su cota superior (10.000 t/año). El 75% del bioplástico producido es destinado a su venta, mientras que el resto se utiliza para el packaging correspondiente al producto final (astaxantina). A su vez, el ingreso de glicerol crudo permite aportar la masa de metanol requerida para la transesterificación del aceite y, a la vez, da lugar a la venta de metanol como producto final.

Con el fin de evaluar el impacto que tiene en la factibilidad económica la selección de procesos integrados, verdes y en línea con el Nexo: agua-energía-

alimentos, se realiza una simulación de un proceso tradicional de producción de astaxantina (AstaPetro), donde éste es el único producto de venta y no existe recirculación de nutrientes. A su vez, en esta simulación no se considera la generación de energía a partir de corrientes residuales del proceso y externas, siendo necesario el suministro total de dicho servicio a partir de la red. El combustible utilizado para el transporte del producto final, así como el plástico necesario para el packaging del mismo, se consideran en base a fuentes no renovables. Los resultados de la simulación muestran un VPN de 377 US\$MM para la misma producción de astaxantina y un beneficio bruto de 6.419 US\$/ kg astaxantina. Los resultados numéricos más relevantes se muestran en la Fig. 5.8.

Comparando ambos casos, Astagreen y Astapetro, se puede observar que el beneficio bruto es de 8.434 US\$/kg astaxantina, en el primer caso; es decir, un 30% mayor al obtenido en el caso AstaPetro. Cuando se compara el VPN, obviamente, el caso de la biorrefinería integrada (Astagreen) presenta un valor menor (10,88 % menor), debido a los mayores costos de capital requeridos frente a una planta que solo incluye extracción de astaxantina. De todas maneras, las ventas de nutraceuticos y coproductos (combustibles renovables, bioplásticos y productos químicos verdes) en la biorrefinería integrada permiten que esta diferencia sea muy pequeña. Esta diferencia puede contrarrestarse considerando un tiempo de vida del proyecto mayor al propuesto (N=15 años), donde la inversión inicial logra diluirse alcanzando un VPN mayor para el caso de AstaGreen respecto a AstaPetro.

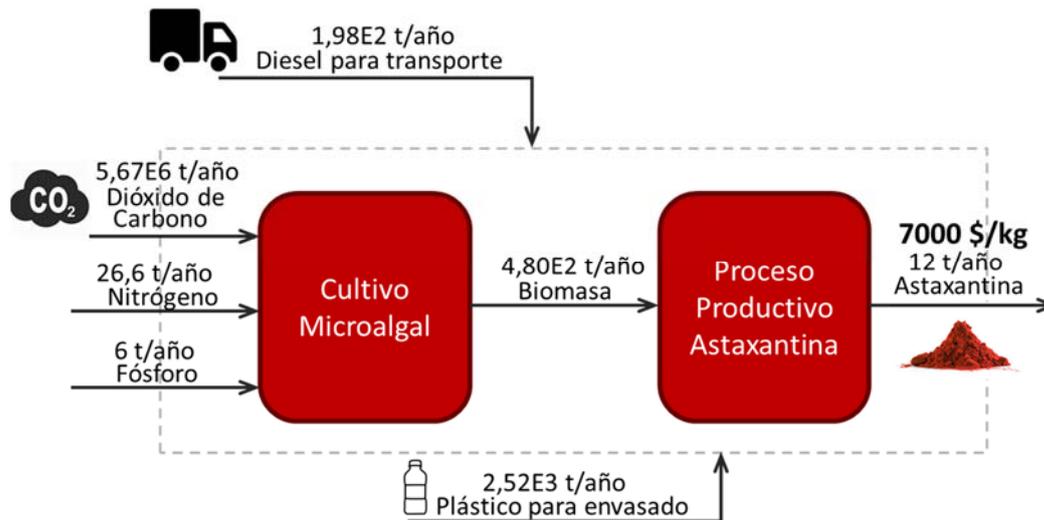


Figura 5.8. Resultados de la simulación para la producción de astaxantina como único producto a partir de microalgas y con energía en base a combustibles fósiles (Caso AstaPetro)

5.5. Conclusiones

En este capítulo, se formula un modelo de programación mixto entera no lineal para el diseño óptimo de una biorrefinería integrada basada en microalgas para la producción de astaxantina en el marco del "Nexo: agua-energía-alimentos". Los resultados numéricos muestran la factibilidad económica de la producción de astaxantina en una biorrefinería integrada bajo dicho concepto (AstaGreen). Las ventas de nutraceuticos y coproductos (combustibles renovables, bioplásticos y productos químicos verdes) permiten obtener un VPN de casi 336 US\$MM. A su vez, el proceso de producción de astaxantina puede autoabastecerse de energía térmica y complementar con el requerimiento de consumo de energía eléctrica obtenida a partir de fuentes renovables, evitando el consumo de combustibles fósiles. La incorporación de biodigestores a la biorrefinería en un sistema integrado de producción de biodiesel y biogás permitiría reducir costos y el uso de combustibles fósiles, ya que a través de la digestión anaeróbica se reciclan nutrientes, CO₂ y energía. En pos de procesos

sostenibles, el biodiesel puede utilizarse como combustible para el transporte del producto final a los centros de distribución y el PHB (biopolímero biodegradable) puede utilizarse para fines de envasado, reduciendo el consumo de los plásticos basados en fósiles, permitiendo de esta manera la producción de nutraceuticos, plásticos y biocombustibles más sustentables. Finalmente, la comparación con un proceso tradicional de producción de astaxantina a partir de microalgas, con empleo de energía basada en fuentes fósiles, muestra una mejora de cerca del 30% en los beneficios brutos por unidad de astaxantina producida.

Conclusiones y Trabajos futuros

6.1. Conclusiones generales

El trabajo realizado bajo el marco de esta tesis ha contribuido en el campo de la Ingeniería de Sistemas de Procesos aplicado a biorrefinerías, particularmente aquellas que emplean especies de microalgas para la producción de biocombustibles y compuestos de alto valor agregado. El aporte de esta tesis surge del diseño y la optimización de biorrefinerías basadas en microalgas, mediante el desarrollo de modelos de programación matemática avanzada, basados en principios fundamentales y la comprensión de las necesidades y demandas de mercado actual.

La incorporación de procesos de producción de energía alternativos dentro de una biorrefinería en base a microalgas para la producción de biodiesel está asociada, principalmente, a su alto requerimiento energético. El objetivo también es producir un biocombustible más sustentable y con ciclos de carbono más cercanos a la neutralidad que los producidos actualmente en base a maíz, soja y caña de azúcar. Los resultados obtenidos son alentadores, aunque el desarrollo de tecnologías energéticamente menos intensivas para la producción de biodiesel a partir de microalgas aún es un campo en vías de expansión.

La metodología propuesta en esta tesis para el diseño óptimo de biorrefinerías integradas permite la correcta selección de los procesos involucrados, así como también el desarrollo de esquemas de proceso que generan energía para autoabastecimiento e incluyen la recirculación de corrientes, con el objetivo de

minimizar los consumos externos de energía y materias primas. En función de esto, el desarrollo de modelos de programación mixto entero no lineal logra aportar conocimiento sobre el diseño óptimo para biorrefinerías a partir de microalgas que permiten optimizar los resultados económicos dando lugar a biocombustibles competitivos frente a los obtenidos a partir de fuentes fósiles. Los resultados obtenidos indican la necesidad de incorporar el proceso de biodigestión y la producción de co-productos de alto valor agregado en el marco de una biorrefinería integrada a la producción de biodiesel, para hacer a esta última económicamente viable.

A su vez, bajo una mirada actual de diseño y desarrollo de procesos amigables con el medioambiente, los cuales permitan reducir el impacto en aspectos tanto de seguridad energética, hídrica y de producción de alimentos, se desarrolla un modelo de programación mixto entero no lineal para la producción de nutraceuticos a partir de microalgas, donde la producción de biodiesel está pensada con el objetivo de reducir el consumo de combustibles necesarios para el transporte. De esta manera el enfoque de biorrefinerías integradas toma importancia ya que, si bien el biodiesel no es considerado como producto principal, es un co-producto que aporta en la mitigación de problemáticas medioambientales, así como también valor desde el punto de vista económico. A su vez, los modelos propuestos incluyen restricciones que reflejan la normativa vigente en Argentina respecto del consumo energético (20% autoabastecimiento con energía renovable) y los resultados aseguran la factibilidad de cumplimiento de dichas normas, sin comprometer aspectos económicos.

6.2. Conclusiones particulares

A continuación, se enumeran las principales contribuciones del trabajo realizado en la presente tesis:

En el Capítulo 2 se formula un modelo de programación no lineal de una biorrefinería a partir de microalgas para la optimización de la producción de biodiesel. Se incorpora al proceso tradicional de producción de biodiesel por catálisis básica, los procesos de cultivo y secado de la biomasa algal, extracción de lípidos, una unidad de digestión anaeróbica y posterior transformación del biogás resultante en un ciclo combinado de calor y potencia, con el objetivo de reducir la dependencia de fuentes de energía externas, así como también del consumo de nutrientes. La aplicación de técnicas de programación matemática permite arribar a resultados prometedores en cuanto al impacto que tiene la incorporación de los equipos considerados no solo en la posibilidad de independencia energética sino también en el manejo de residuos y minimización de consumo de nutrientes externos.

En el Capítulo 3 se propone el diseño óptimo de una planta de producción de biodiesel basado en microalgas, como un modelo de programación mixto entero no lineal, teniendo en cuenta etapas de generación de energía y recirculación de nutrientes desarrolladas en el capítulo anterior. Se incorporan balances de masa, de energía y ecuaciones de costos para cada una de las unidades involucradas en el proceso. En la superestructura se proponen 2 alternativas de cultivo microalgal (OP y TPBR) y 2 alternativas de extracción de lípidos (secado + n-hexano y etanol + n-hexano) siendo las seleccionadas, a partir de la optimización económica del modelo (maximización del valor presente neto), el cultivo microalgal por medio de estanques abiertos y la extracción de lípidos con hexano

en base seca. Los resultados muestran un VPN negativo (-299,8 US\$MM) y un costo de producción por encima de los correspondientes al biodiesel comercial (2,34 US\$/kg de biodiesel). Estos sugieren la incorporación de co-productos de alto valor agregado con el fin de revertir la situación resultante. En este capítulo se han analizado también aspectos de seguridad, ya que éstos son de fundamental importancia para la toma de decisiones. La simulación de los 4 casos resultantes de las tecnologías alternativas propuestas (Caso 1: OP y secado + n-hexano, Caso 2: TPBR y secado + n-hexano, Caso 3: OP y etanol + n-hexano y Caso 4: TPBR y etanol + n-hexano) brinda resultados numéricos en cuanto al consumo energético y de solventes para cada caso. Los resultados obtenidos desde el punto de vista de seguridad, están en concordancia con los obtenidos para la optimización económica de la superestructura propuesta. Debido a esto, no se ve la necesidad de incluir dichos aspectos dentro del marco de la optimización, aunque ofrece un primer acercamiento a un campo de estudio escasamente desarrollado dentro del modelado y optimización de procesos para biorrefinerías en base a microalgas.

En el Capítulo 4 se aborda el diseño óptimo de una biorrefinería integrada para la producción de biodiesel y potenciales co-productos de alto valor agregado mediante la formulación de un modelo de programación mixto entero no lineal. Los resultados de la optimización económica de la superestructura propuesta, incluyen la venta de PHB y astaxantina, siendo estos los co-productos propuestos. Si bien la incorporación de dichos compuestos incrementa la inversión necesaria, así como también los costos de operación, la venta de los mismos permite revertir los resultados económicos presentados en el capítulo anterior, es decir, el valor presente neto del proyecto toma valor positivo (174,02

US\$MM) y el costo de producción de biodiesel (\$ 0,48 / kg de biodiesel) se vuelve competitivo con respecto al que se comercializa en la actualidad. Estos resultados validan la propuesta emergente de los resultados del capítulo anterior. A su vez, se realiza un análisis de sensibilidad de ciertos parámetros clave del proceso, siendo los más relevantes la selección correcta de la cepa a utilizar en función del contenido lipídico y el precio de venta de la astaxantina. No solo factores de mercado impactan en los resultados económicos, sino que también lo hacen factores de diseño, como lo es la selección correcta del proceso de secado.

En el Capítulo 5 se formula un modelo matemático mixto entero no lineal para la producción de astaxantina bajo restricciones asociadas al “Nexo agua-alimentos-energía”. Dichas restricciones incluyen la producción mínima de biodiesel, a ser utilizado como combustible de transporte del producto final. A su vez, se considera una cota mínima en la producción de PHB, el cual es destinado a la fabricación de los envases correspondientes al producto de venta. Se incorporan potenciales procesos de producción de energía renovable con el objetivo de cumplimentar normativas nacionales que establecen un autoabastecimiento del 20% a partir de fuentes renovables para los grandes consumidores de energía eléctrica. La independencia de energía térmica se impone como una restricción al problema de programación matemática. Glicerol crudo y aceite de soja se consideran como potenciales materias primas en el modelo propuesto, siendo biodiesel, metanol, fertilizantes, PHB y glicerol los posibles productos de venta. Los resultados de la optimización económica, mediante la maximización del valor presente neto, muestran la factibilidad económica de la producción de astaxantina en una biorrefinería integrada bajo el concepto de “Nexo agua-

alimentos-energía". El valor presente neto del proyecto, el cual incluye las ventas de biodiesel, metanol, fertilizantes y bioplásticos, alcanza 336 US\$MM y un beneficio bruto de 8,434 US\$/kg astaxantina, el cual es 30% más alto que el obtenido cuando la astaxantina es producida como único producto y sin consideraciones asociadas al Nexo.

A lo largo de la presente tesis se han desarrollado herramientas computacionales robustas que permiten el diseño óptimo de biorrefinerías integradas y se pueden emplear para el análisis de numerosas alternativas, bajo el enfoque de la Ingeniería de Sistemas de Procesos.

6.3. Trabajos futuros

La metodología aplicada en esta tesis y los resultados obtenidos permiten avanzar hacia estrategias más robustas para la formulación de modelos matemáticos de biorrefinerías integradas a partir de microalgas. A continuación, se describen posibles líneas de investigación referidas al trabajo desarrollado en esta tesis:

- Incorporación de factores medioambientales, no solo desde las restricciones planteadas en el marco de esta tesis, sino a partir de un análisis de ciclo de vida (LCA, del acrónimo en inglés: *Life Cycle Assessment*) y posterior incorporación de una función objetivo medioambiental, dando lugar a problemas de programación multiobjetivos.
- Expansión en el diseño de los equipos propuestos, mediante la incorporación de las correspondientes unidades de intercambio de calor y

los balances energéticos en los mismos. Esta incorporación permitirá realizar una integración energética más detallada y precisa.

- Ampliación de las superestructuras propuestas con procesos alternativos que permitan ampliar el portfolio de productos.

Publicaciones y congresos

Los trabajos originados en esta tesis se presentan a continuación:

Carla V. García Prieto, Fernando D. Ramos, Vanina Estrada, M. Soledad Díaz, 2018. Nutraceuticals production under a water-food-energy-waste integration concept. Computer Aided Chemical Engineering. (ISBN: 978-0-444-63965-3). Aceptado.

Carla V. García Prieto, Fernando D. Ramos, Vanina Estrada, Marcelo A. Villar, M. Soledad Diaz, 2017. Optimization of an integrated algae-based biorefinery for the production of biodiesel, astaxanthin and PHB. Energy (ISSN: 0360-5442), 139, 1159-1172.

Pinedo, J., García Prieto C.V., D'Alessandro, A.A., Ibáñez R., Tonelli, S., Díaz, M.S. y Irabien, Á., 2016. Microalgae biorefinery alternatives and hazard evaluation. Chemical Engineering Research and Design, 107: 117-125.

Carla V. Garcia Prieto, Fernando D. Ramos, Vanina Estrada, M. Soledad Diaz
Optimal Design of an Integrated Microalgae Biorefinery for the Production of Biodiesel and PHBs. Chemical Engineering Transactions (ISSN 2283-9216), 37, 2014

Carla V. García Prieto, Fernando D. Ramos, Vanina Estrada, Marcelo A. Villar, M. Soledad Diaz. Biorrefinería Integrada basada en Microalgas para la Producción de Astaxantina. IX Congreso Argentino de Ingeniería Química 2017,

Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina, 6-9 de Octubre de 2017. (ISSN: 1850-3500/1850-3519)

Javier Pinedo, Agustín D'alejandro, Carla V. Garcia Prieto, M. S. Diaz, S.Tonelli, R. Ibáñez, A. Irabien . Industrial risk estimation as a decision tool in an integrated microalgae biorefinery process. 7th European Meeting on Chemical Industry and Environment EMChIE 2015, 10-12 June, 2015, Tarragona, España

Javier Pinedo, Carla V. Garcia Prieto, Agustín D'alejandro, M. S. Diaz, S.Tonelli, R. Ibáñez, A. Irabien Biorefinery Process Optimization and Quantitative Risk Estimation at Industrial Level. 12th PSE and 25th ESCAPE Joint Event, 31 May - 4 June, 2015, Copenhagen, Denmark

Fernando D. Ramos, Carla V. Garcia Prieto, Marcelo Villar, Vanina Estrada, M. Soledad Diaz. Optimal Design of an Integrated Algae-Based Biorefinery for Biodiesel, Astaxanthin and PHB Production. AIChE Annual Meeting, 16-21 November 2014, Atlanta, USA

Fernando D. Ramos, Carla V. Garcia Prieto, Vanina Estrada, Marcelo Villar, M. Soledad Diaz. Design of an Algae-Based Biorefinery for the Integrated Production of Biodiesel and Bioplastics. III Reunión Interdisciplinaria de Tecnología y Procesos Químicos, Abril, 2014, Los Cocos, Argentina

Federico Andersen, Jimena Di Maggio, Carla V. Garcia Prieto, C. Delpino, V. Estrada, M. Soledad Diaz. Optimal design of biorefineries. International

Workshop on Bioenergy and Industrial Biotechnology, December, 2013, Bs. As., Argentina

Carla V. Garcia Prieto, Vanina Estrada, M. Soledad Diaz. Integrated microalgae biorefinery for the production of biodiesel and value added products. AIChE Annual Meeting, 3-8 November, 2013, San Francisco, USA

Carla V. Garcia Prieto, Vanina Estrada, M. Soledad Diaz. Optimización energética de biorrefinerías integradas basadas en microalgas. VII Congreso Argentino de Ingeniería Química 2013, 20-23 Octubre, 2013, Rosario, Argentina. ISSN: 1850-3527/1850-3500.

Carla V. Garcia Prieto, Vanina Estrada, M. Soledad Diaz. Biorrefinería integrada basada en microalgas para la producción de biodiesel y co-productos de alto valor agregado. Jornada de Intercambio de Becarios "Medioambiente y preservación", Agosto, 2013.

Carla V. Garcia Prieto, Vanina Estrada, M. Soledad Diaz. Optimización de la producción de biocombustibles mediante técnicas avanzadas de programación matemática. XIV Jornadas de Exposición de Temas de Inv.de Becarios y Tesistas, Marzo, 2013, Ba. Bca., Argentina

Bibliografía

A

Abdelaziz, O. Y., Gadalla, M. A., El-Halwagi, M. M., Ashour, F. H., 2015. A hierarchical approach for the design improvements of an Organocat biorefinery. *Bioresource Technology*, 181: 321-329.

Agroads.com.ar. Domestic land cost, 2015. <<http://www.agroads.com.ar/>> (Junio 2015).

Ahn Y. C., Lee I. B., Lee K. H., Han J. H., 2015. Strategic planning design of microalgae biomass-to-biodiesel supply chain network: Multi-period deterministic model. *Applied Energy*, 154: 528-542.

AIChE, 1995. Guidelines for consequences analysis of chemical release. New York, NY: Center for Chemical Process Safety/AIChE.

AIChE, 2000. Guidelines for chemical process quantitative risk analysis (2nd ed.). New York: Center for Chemical Process Safety/AIChE.

Alibaba.com. International Prices, 2015. <<http://www.alibaba.com/>> (Junio 2015).

Amore A., Ciesielski P.N., Lin C., Salvachúa D., Sánchez i Nogué, V., 2016. Development of lignocellulosic biorefinery technologies: Recent advances and current challenges. *Australian Journal of Chemistry*, 69:1201-1218.

Ansari, F.A., Gupta, S.K., Shriwastav, A., Guldhe, A., Rawat I., Bux, F., 2017. Evaluation of various solvent systems for lipid extraction from wet microalgal biomass and its effects on primary metabolites of lipid-extracted biomass. *Environmental Science and Pollution Research*, 24: 15299-15307.

Arias Peñaranda M., Cañizares Villanueva R., Martínez Roldán A., 2013. Producción de biodiesel a partir de microalgas: parámetros del cultivo que afectan la producción de lípidos. *Acta biol. Colomb.* 18: 43-68.

Arrieta, M. P., López, J., Hernández, A., Rayón, E., 2013. Ternary PLA–PHB–Limonene blends intended for biodegradable food packaging applications. *European Polymer Journal*, 50: 255-270.

Ashby, R.D., Solaiman D.K.Y., Foglia T.A., 2004. Bacterial Poly(hydroxyalkanoate) polymer production from the biodiesel co-product stream. *Journal of Polymers and the Environment*, 12: 105-112.

B

Baker, N.V., 2009. The handbook of sustainable refurbishment: Non-domestic buildings, Earthscan co-published with RIBA Publishing, London.

Bellfield, H., 2015. Water, energy and food security nexus in Latin America and the Caribbean. Trade-offs, strategic priorities and entry points, Global Canopy Programme.

Bertran, M.O., Orsi, A., Gani, R., 2015. Superstructure-based optimization of biorefinery networks: Production of biodiesel. Book of abstracts for PSE-2015/ESCAPE-25.

Bolsadecereales.com. Soybean cultivation area, 2015. <<http://www.bolsadecereales.com/>> (Junio 2015).

BP Statistical Review of World Energy, 2017. <https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review-2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf>

Brennan, L. y Owende, P., 2010. Biofuels from microalgae - A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 14(2): 557-577.

Brentner, L., Eckelman, M., Zimmerman, J., 2011. Combinatorial life cycle assessment to inform process design of industrial production of algal Biodiesel. *Environmental Science Technology*, 45: 7060-7067.

Brooke, A., Kendrick, D., Meeraus, A. y Raman, R., 2013. GAMS-A User's Guide, GAMS Development Corporation: Washington.

Burja, A.M., Armenta, R.E., Radianingtyas, H., Barrow, C.J., 2007. Evaluation of fatty acid extraction methods for *Thraustochytrium* sp. ONC-T18. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55: 4795-4801.

Brunet, R., Boer, D., Guillén-Gosálbez, G., Jiménez, L., 2015. Reducing the cost, environmental impact and energy consumption of biofuel processes through heat integration. *Chemical Engineering Research and Design*, 93: 203-212.

C

- Camacho Kurmen, J., Gonzalez, G., Klotz, B., 2013. Producción de astaxantina en *Haematococcus pluvialis* bajo diferentes condiciones de estrés. Nova, Universidad Colegio Mayor de Cundinamarca, 11: 94-104.
- Cavalheiro, J. M. B. T., Catarina, M. M. D., Grandfils, C., Fonseca, M. M. R., 2009. Poly(3-hydroxybutyrate) production by *Cupriavidus necator* using waste glycerol. Process Biochemistry, 44: 509-515.
- Chatzidoukasa, C., Penlogloub, G., Kiparissidesa, C., 2013. Development of a structured dynamic model for the production of Polyhydroxybutyrate (PHB) in *Azohydromonas lata* cultures. Biochemical Engineering Journal, 71: 72-80.
- Chanprateep, S., 2010. Current trends in biodegradable polyhydroxyalcanoates. Journal of Bioscience and Bioengineering, 110: 621-632.
- Chauvel A., 1981. Institut Français du Pétrole. Manual of economics analysis of chemical processes; McGraw-Hill: New York.
- Cheali P., Vivion A., Gernaey K.V., Sin G., 2015. Optimal design of algae biorefinery processing networks for the production of protein, ethanol and biodiesel. Computer Aided Chemical Engineering, 37: 1151–1156.
- Chen, M., Liu, T., Chen, X., Chen, L., Zhang, W., Wang, J., Gao, L., Chen, Y., Peng, X., 2012. Subcritical co-solvents extraction of lipid from wet microalgae pastes of *Nannochloropsis* sp. European Journal of Lipid Science and Technology, 114: 205–212.
- Chisti, Y. (2007). Biodiesel from Microalgae. Biotechnology Advances, 25: 294-306.
- Christaki, E., Florou-Paneri, P., Bonos, E., 2011. Microalgae: a novel ingredient in nutrition. International Journal of Food Sciences and Nutrition. 62: 794–799.
- Chowdhury R, Viamajala S, Gerlach R., 2012. Reduction of environmental and energy footprint of microalgal biodiesel production through material and energy integration. Bioresour Technol, 108:102–111.
- Clearsynth.com, 2018. Estructura molecular de la astaxantina. <<https://www.clearsynth.com/en/home.asp>> Enero 2018.
- Collet P., Hélias H., Lardon L., Ras M., Goy R. y Steyer P., 2011. Life-cycle assessment of microalgae culture coupled to biogas production, Bioresource Technology, 102: 207-214
- Converti, A., Casazza, A., Y. Ortiz, E., Perego, P., Del Borghi, M., 2013. Effect of temperature and nitrogen concentration on the growth and lipid content of *Nannochloropsis oculata* and *Chlorella vulgaris* for biodiesel production. Chemical Engineering and Processing, 48:1146–1151.

Čuček L., Martín M., Grossmann I.E., Kravanja Z., 2014. Multi-period synthesis of optimally integrated biomass and bioenergy supply network. *Computers and Chemical Engineering*. 66: 57–70.

cwsec-sc.org, 2015. Relación C/N para el papel de desecho. <<http://cwsec-sc.org>> Junio 2015.

D

D'alejandro, A.A., Tonelli, S., 2011. Risk Analysis in Biodiesel Plants. 3rd CCPS Latin American Conference, Buenos Aires, Argentina.

Damiani, M., Popovich, C., Constenla, D. y Leonardi, P., 2010. Lipid analysis in *Haematococcus pluvialis* to assess its potential use as a biodiesel feedstock. *Bioresource technology*, 101: 3801-3807.

Daoutidis P., Kelloway A., Marvin W.A., Rangarajan S. y Torres A., 2013. Process systems engineering for biorefineries: new research vistas. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2: 442-447.

de Jong E. y Jungmeier G., 2015. Chapter 1: Biorefinery concepts in comparison to petrochemical refineries. *Industrial Biorefineries & White Biotechnology*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63453-5.00001-X>.

Diaz, M.S. y Brignole, E.A., 2009. Modeling and optimization of supercritical fluid processes. *The Journal of Supercritical Fluids*, 47: 611-618.

Diaz, M. S., Espinosa, S. y Brignole, E. A., 2009. Model-based cost minimization in noncatalytic biodiesel production plants. *Energy Fuels*, 23: 5587-5595.

DOE (U.S. Department of Energy), 2016. National Algal Biofuels Technology Review. U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Bioenergy Technologies Office.

Doshi, A., Pascoe, S., Cogle, L. y Rainey, T., 2016. Economic and policy issues in the production of algae-based biofuels: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 64: 329-337.

Dufossé L., Galaup P., Yaron A., Arad S.M., Blanc P., Chidambara Murthy K.N. y Ravishankar G.A., 2005. Microorganisms and microalgae as sources of pigments for food use: a scientific oddity or an industrial reality? *Trends in Food Science & Technology*. 16: 389-406.

Dutta, D., De D., Chaudhuri S. y Bhattachary S., 2005. Hydrogen production by Cyanobacteria. *Microbial Cell Factories*, 4: 36.

E

Ehimen, E. A., Sun, Z. F., Carrington, C. G., Birch, E. J. y Eaton-Rye, J. J., 2011. Anaerobic digestion of microalgae residues resulting from the biodiesel production process. *Applied Energy*, 88: 3454-3463.

Eia.gov. Energy Information Administration, 2015. Energy Statistics from the U.S. Government. <<http://www.eia.gov/>> (Junio 2015).

Elliot, D., Hart, T., Neuenscheander, G., Rotness, L., Olarte, M., Zacher, A., 2012. Chemical processing in high-pressure aqueous environments. 9. Process development for catalytic gasification of algae feedstocks. *Industrial Engineering Chemical Research*, 51: 10768–10777.

Elsayed, M. A., Matthews, R. y Mortimer, N. D., 2003. Carbon and energy balances for a range of biofuels options. Report for Resources Research Unit Sheffield Hallam University: United Kingdom.

Energia.gov.ar. Biodiesel price, 2016. <<http://www.energia.gov.ar/home/>> (Marzo 2016).

F

Fabian, P., Cusack, R., Hennessey, P., Neuman, M., 1993. Demystifying the Selection of Mist Eliminators. *Chemical Engineering*, 100: 148-156.

Fernandes, J. C., Correia, D. M., Botelho, G., Padrao, J., Dourado, F., Ribeiro, C., Lanceros-Méndes, S. y Sencadas, V., 2014. PHB-PEO electrospun fiber membranes containing chlorhexidine for drug delivery applications. *Polymer Testing*, 34: 64-71.

Ferreira, A. F., Soares Dias, A. P., Silva, C. M. y Costa, M., 2015. Evaluation of thermochemical properties of raw and extracted microalgae. *Energy*, 92: 365-372.

G

Galadima, A. Muraza, O., 2014. Biodiesel production from algae by using heterogeneous catalysts: A critical Review. *Energy*, 78: 72-83.

Garlapati, V. K., Shankar, U. y Budhiraja, A., 2016. Bioconversion technologies of crude glycerol to value added industrial products. *Biotechnology Reports*, 9, 9-14.

Garcia, D. y You, F., 2017. Systems engineering opportunities for agricultural and organic waste management in the food–water–energy nexus. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 18: 23-31.

García Prieto, C., Estrada, V., Díaz, M.S., 2013. Optimización energética de biorrefinerías integradas basadas en microalgas. VII Congreso Argentino de Ingeniería Química 2013, 20-23 Octubre, 2013, Rosario, Argentina. ISSN: 1850-3527/1850-3500.

García Prieto, C., Ramos, F., Estrada, V., Díaz, M. S., 2014. Optimal dDesign of an integrated microalgae biorefinery for the production of biodiesel and PHBs. *Chemical Engineering Transactions*, 37: 319-324.

Gebreslassie, B. H., Waymire R. y You F., 2013. Sustainable design and synthesis of algae-based biorefinery for simultaneous hydrocarbon biofuel production and carbon sequestration. *AIChE Journal*, 59: 1599-1621.

Ghasemi Naghdi, F., González González L., Chan, W., Schenk, P., 2016. Progress on lipid extraction from wet algal biomass for biodiesel production. *Microbial biotechnology*, 9: 718-726.

Global Industry Analysts Inc. Carotenoids-A Global Strategic Business Report. 2013, MCP-1700: 389 pp.

Gminsights.com, 2015. <<https://www.gminsights.com/industry-analysis/biotechnology-market>> (Junio 2015).

Gong, Y., Jiang, M., 2011. Biodiesel production with microalgae as feedstock: from strains to biodiesel. *Biotechnology Letters*, 33: 1269-1284.

Gong, J., You, F., 2014a. Optimal design and synthesis of algal biorefinery processes for biological carbon sequestration and utilization with zero direct greenhouse gas emissions: MINLP model and global optimization algorithm. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53: 1563-1579.

Gong, J. and You, F., 2014b, Global optimization for sustainable design and synthesis of algae processing network for CO₂ mitigation and biofuel production using life cycle optimization. *AIChE Journal*, 60: 3195–3210.

Gong, J. y You, F., 2015. Value-added chemicals from microalgae: Greener, more economical, or both? *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3: 82-96.

Gong, J. y You, F., 2017. Consequential life cycle optimization: general conceptual framework and application to algal renewable diesel production. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5. <http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00631>.

González-González, L. M., Correa, D. F., Ryan, S., Jensen, P. D., Pratt, S., Schenk, P. M., 2018. Integrated biodiesel and biogas production from

microalgae: Towards a sustainable closed loop through nutrient recycling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82: 1137-1148.

Grobbelaar, J.U., 2004. Chapter 6: Algal Nutrition-Mineral Nutrition, *Handbook on microalgal culture. Biotechnology and Applied Phycology*, 97-115.

Grossmann I.E., Ruiz J.P., 2012. Generalized disjunctive programming: A framework for formulation and alternative algorithms for MINLP optimization. In: Lee J., Leyffer S. (eds) *Mixed Integer Nonlinear Programming. The IMA Volumes in Mathematics and its Applications*, vol. 154. Springer, New York, NY.

Grossmann, I. y Westerberg, A., 2000. Research challenges in process systems engineering. *AIChE Journal*. 46: 1700-1703.

Guerin M., Huntley, M. E. y Olaizola, M., 2003. *Haematococcus astaxanthin*: application for human health and nutrition. *Trends Biotechnology*, 21: 210–216.

Gutiérrez-Arriaga, C.G., Serna-González, M., Ponce-Ortega, J.M. y El-Halwagi, M. M., 2014. Sustainable integration of algal biodiesel production with steam electric power plants for greenhouse gas mitigation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2: 1388–1403.

H

Harding, K. G., Dennis, J. S., Blottnitz, H., Harrison, S. T. L., 2007. Environmental analysis of plastic production processes: comparing petroleum-based polypropylene and polyethylene with biologically-based polyhydroxybutyric acid using life cycle analysis. *Journal of Biotechnology*, 130, 57-66.

Harun R., Singh M., Forde, G. M. y Danquah, M. K., 2010. Bioprocess engineering of microalgae to produce a variety of consumer products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 14: 1037-104.

Hu, Q., Sommerfeld, M., Jarvis, E., Ghirardi, M., Posewitz, M., Seibert, M. y Darzins, A., 2008. Microalgal triacylglycerols as feedstocks for biofuel production: perspectives and advances. *Plant Journal*, 54: 621-39.

Huang, G., Chen, F., Wei, D., Zhang, X. y Chen G., 2010. Biodiesel production by microalgal biotechnology. *Applied Energy*. 87: 38-46.

Huntley, M.E. y Redalje, D.G., 2007. CO₂ Mitigation and renewable oil from photosynthetic microbes: A new appraisal. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 12: 573-608.

I

iae.edu.ar. Matriz energética Argentina para el año 2015.
<<https://www.iae.edu.ar/en/LaEscuela/IAEHoy/Pages/Lo-que-debe-saber-y-no-le-contaron-esta-es-la-compleja-trama-del-millonario-negocio-energetico-en-Argentina.aspx> > Enero 2018.

Ina.ac.cr, 2007.

http://www.ina.ac.cr/mecanica_de_vehiculos/Transferencia%20tecnologica%20sobre%20ventajas%20y%20desventajas%20de%20la%20utilizacion%20del%20Obiodiesel.pdf.(Diciembre 2017).

www.industry-experts.com, 2017. <<http://industry-experts.com/verticals/files/articles/ph009-global-astaxanthin-market-sources-technologies-and-applications.pdf>> (diciembre 2017).

Illman, A., Scragg, A. y Shales S. 2000. Increase in *Chlorella* strains calorific values when grown in low nitrogen medium. *Enzyme and Microbial Technology*. 27: 631–635.

International Energy Agency (iea), 2017. World Energy Outlook 2017.
<http://www.iea.org>

IPCC, 2007: Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, Pachauri, R.K and Reisinger, A. (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 104 pp.

Isr.umd.edu. Chemical engineering plant cost index, 2015.
<<http://www.isr.umd.edu/~adomaiti/chbe446/literature/ChECostIndexJan2015/>> Julio 2015.

J

Jacquel, N., Lo, C-W., Wei, Y-H., Wu, H-S. y Wang, S. S. 2008. Isolation and Purification of Bacterial Poly(3-hydroxyalcanoates). *Biochemical Engineering Journal*, 39: 15-27.

Jin, Y. X., Shi, L. H., Kawata, Y., 2013. Metabolomics-based component profiling of *Halomonas* sp. KM-1 during different growth phases in poly(3-hydroxybutyrate) production. *Bioresource Technology*, 140: 73-79.

Jorquera, O., Kiperstok, A., Sales, E. A., Embiruçu, M., Ghirardi, M. L., 2010. Comparative energy life-cycle analyses of microalgal biomass production in open ponds and photobioreactors. *Bioresource Technology*, 101: 1406-1413.

Jungbluth, N., Chudacoff, M., Dauriat, A., Dinkel, F., Doka, G., Emmenegger, M. F., Gnansounou, E., Kljun, N., Spielmann, M., Stettler, C. y Sutter, J., 2007. Life cycle inventories of bioenergy. Final Report Ecoinvent Data v2.0 No.17, Technical Report. Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, CH.

K

Keskinen, M., Guillaume, J.H.A., Kattelus, M., Porkka, M., Räsänen, T.A., Varis, O., 2016. The Water-Energy-Food nexus and the transboundary context: Insights from large asian Rivers. *Water*, 8: 1-23.

Kumar, A. y Shankar Singh J., 2016. Microalgae and cyanobacteria biofuels: A sustainable alternate to crop-based Fuels. *Microbes and Environmental Management*, Chapter: 1, Studium Press, USA.

L

lanacion.com, 2017. <http://www.lanacion.com.ar/1831948-para-2017-el-8-de-la-generacion-electrica-argentina-debera-ser-de-energias-renovables> Enero 2018.

Lardon, L., Helias, A., Sialve, B., Steyer, J.P. y Bernard, O., 2009. Life-cycle assessment of biodiesel production from microalgae. *Science & Technology*, 17: 6475-6481.

Lasry Testa, R., Delpino C., Estrada V., Diaz M.S., 2017. Metabolic network design of *Synechocystis* sp. PCC 6803 to obtain bioethanol under autotrophic conditions. *Computer Aided Chemical Engineering*, 40: 2857-2862.

Ledda C., Schievano A., Scaglia B., Rossoni M., Ación Fernández F.G. y Adani F., 2016. Integration of microalgae production with anaerobic digestion of dairy cattle manure: an overall mass and energy balance of the process. *Journal of Cleaner Production*, 112: 103-112.

Lee, A.K., Lewis, D.M. y Ashman, P.J., 2010. Energy requirements and economic analysis of a full-scale microbial flocculation system for microalgal harvesting. *Chemical Engineering Research & Design*, 88: 988-996.

Lee O.K., Seong D.H., Lee C.G. y Lee E. Y., 2015. Sustainable production of liquid biofuels from renewable microalgae biomass. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 29: 24-31.

Li, J., Zhu, D., Niu, J., Shen, S., Wang, G., 2011. An economic assessment of astaxanthin production by large scale cultivation of *Haematococcus pluvialis*. *Biotechnology Advances*, 29: 568-574.

Li, Y., Naghdi, F.G., Garg, S., C. Adarme-Vega, T., Thurecht, K.J., Ghafor, W.A., Tannock, S. y Schenk, P.M., 2014. A comparative study: the impact of different lipid extraction methods on current microalgal lipid research. *Microbial Cell Factories*, 13:14.

Lynd, L., Laser, M., Bransby, D., Dale, B., Davison, B., Hamilton, R., Himmel, M., Keller, M., D McMillan, J., Sheehan, J., Wyman, C., 2008. How biotech can transform biofuels. *Nature Biotechnology*. 26: 169-72.

M

Mandal, S. y Mallick, N., 2009. Microalga *Scenedesmus obliquus* as a potential source for biodiesel production. *Applied Microbiology Biotechnology*, 84: 281-291.

Mansoomejad, V. Chambost y P. Stuart, 2010. Integrating product portfolio design and supply chain design for the forest biorefinery. *Computers & Chemical Engineering*, 34: 1497-1506.

Maranduba, H. L., Robra, S., Nascimento, I. A., Cruz, R. S., Rodrigues, L. B. y Almeida Neto, J. A., 2016. Improving the energy balance of microalgae biodiesel: Synergy with an autonomous sugarcane ethanol distillery. *Energy*, 115: 888-895.

Martín, M. y Grossmann, I.E., 2012. Simultaneous optimization and heat integration for biodiesel production from cooking oil and algae. *Industrial Engineering Chemical Research*, 51: 7998-8014.

Martín, M. y Grossmann, I. E., 2013. Towards the optimal integrated production of biodiesel with internal recycling of methanol produced from glycerol. *Environm. Prog. Sustain. Ener.*, 32: 891-901.

Martín, M. y Grossmann, I.E., 2014. Design of an optimal process for enhanced production of bioethanol and biodiesel from algae oil via glycerol fermentation. *Applied Energy*, 135: 108.114.

Martín, M. y Grossmann, I.E, 2016. Enhanced production of methanol from switchgrass: CO₂ to methanol. *Computer Aided Chemical Engineering*, 38: 43-48.

Martín, M. y Grossmann, I.E, 2017. Optimal integration of a self-sustained algae-based facility with solar and/or wind energy. *Journal of Cleaner Production*. 145: 336-347

Martinez-Guerra E. y Gnaneswar Gude V., 2016. Energy aspects of microalgal biodiesel production. *AIMS Energy*, 4: 347-362.

Martinez-Hernandez, E., Campbell, G. y Sadhukhan, J., 2013. Economic value and environmental impact (EVEI) analysis of biorefinery systems. *Chemical Engineering Research and Design* 91, 1418-1426.

Martinez-Hernandez, E., Samsatli y S., 2017. Biorefineries and the food, energy, water nexus - towards a whole systems approach to design and planning. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 18: 16-22.

Mata T., Martins A. y Caetano N., 2010. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14: 217-232.

McCarl B. *et. al.* McCarl Expanded GAMS User Guide, GAMS Release 24.2.1. GAMS Development Corporation, Washington, DC, USA, 2013.

Medina-Herrera, N., Jiménez-Gutiérrez, A. y Grossmann, I.E., 2014. A mathematical programming model for optimal layout considering quantitative risk analysis. *Computers and Chemical Engineering*, 68: 165-181.

Menetrez, M.Y., 2012. An overview of algae biofuel production and potential environmental impact. *Environmental Science & Technology*, 46: 7073–7085.

Mepriv.mecon.gov.ar, 2017.
http://mepriv.mecon.gov.ar/Agua_y_Energia/central_piedrabuena/produccion-00.html. (Diciembre 2017)

Miao X., Wu Q., 2006. Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil. *Bioresource Technology* 97:841-846.

Michalak, M., Marek, A. A., Zawadiak, J., Kawalec, M., Kurcok, P., 2013. Synthesis of PHB-based carrier for drug delivery systems with pH-controlled Release. *European Polymer Journal*, 49: 4149-4156.

Milledge, J.J. y Heaven, S., 2013. A review of the harvesting of micro-algae for biofuel production. *Rev Environ Sci Biotechnol.* 12: 165.

Milano, J. Ong HC, Masjukia HH, Chong WT, Lam MK, Loh PK, Vellayan V., 2016. Microalgae biofuels as an alternative to fossil fuel for power generation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58: 180-197.

Moncada, J., El-Halwagi, M. M. y Cardona, C. A., 2013. Techno-economic analysis for a sugarcane biorefinery: Colombian case. *Bioresource Technology*, 135: 533-543.

Mondal, M., Goswami, S., Ghosh, A. et al., 2017. Production of biodiesel from microalgae through biological carbon capture: A Review. *3 Biotech*, 7: 99.

Moreno, P., Yañez, C., Medeiros Cardozo, N. S., Escalante, H., Combariza, M. Y. y Guzman, C., 2015. Influence of nutritional and physicochemical variables on

PHB production from raw glycerol obtained from a Colombian biodiesel plant by a wild-type *Bacillus megaterium* strain. *New Biotechnology*, 32: 682-689.

Morke, J., Sapci, Z. y Strømme, J. E. T., 2013. Modeling of biodiesel production in algae cultivation with anaerobic digestion (ACAD). *Energy Policy*, 60: 98-105.

Mothes, G., Schnorpfel, C. y Ackermann, C. J. U., 2007. Production of PHB from Crude Glycerol. *Engineering Life Science*, 7: 475-479.

Mubarak, M., Shaija, A. y Suchithra, T.V., 2015. A review on the extraction of lipid from microalgae for biodiesel production. *Algal Research*. 7: 117-123.

N

National Algal Biofuels Technology Roadmap, 2010. http://www1.eere.energy.gov/bioenergy/pdfs/algal_biofuels_roadmap.pdf.

National Research Council, 2010. Advancing the science of climate change. Washington, DC: The National Academies Press. <https://doi.org/10.17226/12782>.

Neves, V., Sales E.A. y Perelo, L. W., 2016. Influence of lipid extraction methods as pre-treatment of microalgal biomass for biogas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 59: 160-165.

Nolan, 2014. Safety and security review for the process industries: Application of HAZOP, PHA and What-if and SVA Reviews. Elsevier/GPP, Oxford.

O

Oilgae.com. International price for natural astaxanthin, 2015. <http://www.oilgae.com/> (Junio 2015)

Olivier, J.G.J., Schure, K.M. y Peters, J.A.H.W., 2017. Trends in global CO₂ and total greenhouse gas emissions: 2017 Report. PBL Netherlands Environmental Assessment Agency, The Hague. www.pbl.nl/en.

P

Pahl S.L., Lee A.K., Kalaitzidis T., Ashman P.J., Sathe S., Lewis D.M., 2013. Harvesting, thickening and dewatering microalgae biomass. In: Borowitzka M., Moheimani N. (eds) *Algae for biofuels and energy*. Developments in Applied Phycology, vol 5. Springer, Dordrecht

Peters M.S. y Timmerhaus K.D., Plant design and economics for chemical engineers. McGraw-Hill, New York, 1991.

PGS-3, 2005. 'Purple book', Guidelines for quantitative risk assessment. VROM, The Hague, The Netherlands.

Phbottle.eu. PHBOTTLE project. < <http://www.phbottle.eu/> > (Febrero 2016).

Pinedo, J., García Prieto C.V., D'Alessandro, A.A., Ibáñez R., Tonelli, S., Díaz, M.S. y Irabien, Á., 2016. Microalgae biorefinery alternatives and hazard evaluation. Chemical Engineering Research and Design, 107: 117-125.

Pleissner, D. y Eriksen, N.T., 2012. Effects of phosphorous, nitrogen, and carbon limitation on biomass composition in batch and continuous flow cultures of the heterotrophic dinoflagellate *Cryptothecodinium cohnii*. Biotechnology and Bioengineering. 109(8): 1-12.

Posada, J. A.; Naranjo, J.M.; López, J. A.; Higuera J. C.; Cardona C. A., 2011. Design and analysis of poly-3-hydroxybutyrate production processes from crude glycerol. Process Biochemistry, 46: 310-317.

Posada, J.A., Brentner, L. B., Ramirez, A., Patel, M.K., 2016. Conceptual design of sustainable integrated microalgae biorefineries: Parametric analysis of energy use, greenhouse gas emissions and techno-economics. Algal Research, 17: 113-131.

Q

Quiminet.com, 2017. <<https://www.quiminet.com/productos/aceite-de-soja-crudo-3274627777/precios.htm>> (Diciembre 2017).

R

Rabaçal M., Ferreira A., Silva C. y Costa M., 2017. Biorefineries: Targeting energy, high value products and waste valorisation. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-48288-0>

Ramadhan, N.J., Wan, Y.K., Ng, R.T.L., Ng, D.K.S., Hassim, M.H., Aviso, K.B. y Tan, R.R., 2014. Life cycle optimization (LCO) of product systems with consideration of occupational fatalities. Process Safety and Environmental Protection, 92: 390-405.

Ramos, F.D., Villar, M. A. y Diaz, M. S., 2017. Optimal design of Poly(3-hydroxybutyrate) production using alternative carbon Sources. *Computer Aided Chemical Engineering*, 40: 877-882.

Ray, S., Prajapati, V., Patel, K. y Trivedi, U., 2016. Optimization and characterization of PHA from isolate *Panonibacter* ERC8 using glycerol waste. *International Journal of Biological Macromolecules*, 86: 741-749.

REN21 Renewables, 2015. Global Status report. REN21, Secrétariat Paris, France.

Rizwan, M., Lee, J. H. y Gani, R., 2015. Optimal design of microalgae-based biorefinery: Economics, opportunities and challenges. *Applied Energy*, 150: 69-79.

Rocca S., Agostini A., Giuntoli J. y Marelli L., 2015. Biofuels from algae: technology options, energy balance and GHG emissions, Insights from a literature review. EUR 27582. <https://doi.org/10.2790/125847>.

Rodriguez-Contreras, A., Koller, M., Miranda de Sousa Dias, M., Calafell-Monfort, M. y Marqués-Calvo, M. S, 2013. High production of poly(3-hydroxybutyrate) from a wild *Bacillus megaterium* Bolivian strain. *Journal of Applied Microbiology*, 114: 1378-1387.

Roux, J., Lamotte y H., Achard, J. 2017. An overview of microalgae lipid extraction in a biorefinery framework. *Energy Procedia*. 112: 680-688.

Rulong, L., Wenxuan, C., Bingpeng, X. y Xiurong, K., 2012. Optimalization of extraction conditions for increasing microalgal lipid yield by using accelerated solvent extraction method (ASE) based on the orthogonal array design. *Energy conservation*. 9: 221-238.

S

Sabol, M., Bertran, M.-O., Raftery, J. P., Woodley, J. M., Gani, R., Karim, M. N., 2017. Separation and recovery of intracellular beta-carotene using a process synthesis framework. *Computer Aided Chemical Engineering*, 40: 2851-2856.

Sadhukhan, J., Ng, K. y Martinez, E., 2014. Chapter 15: Biorefineries and Chemical Processes: Design, Integration and Sustainability Analysis. <https://doi.org/10.1002/9781118698129.ch15>.

Sahinidis, N. V., BARON 14.4.0: Global Optimization of Mixed-Integer Nonlinear Programs, User's manual, 2014.

Saito, S., 2010. Role of nuclear energy to a future society of shortage of energy resources and global warming. *Journal of Nuclear Materials*, 398: 1-9.

Sammons, N.E. Jr., Yuan, W., Eden, M.R., Aksoy, B. y Cullinan, H.T., 2008. Optimal biorefinery product allocation by combining process and economic modeling. *Chem Eng Res Des.* 86: 800–808.

Sander, K. y Murthy, G. S., 2010. Life cycle analysis of algae biodiesel. *Int. J. Life Assess.* 15, 704-714.

Santibanez-Aguilar, J.E., Gonzalez-Campos, B.J., Ponce-Ortega, J.M., Serna-Gonzalez, M. y El-Halwagi, M.M., 2014. Optimal planning and site selection for distributed multiproduct biorefineries involving economic, environmental and social objectives. *Journal of Cleaner Production*, 65: 270-294.

Sawaengsak, W., Silaltruksa, T., Bangviwat, A. y Gheewala, S. H., 2014. Life cycle cost of biodiesel production from microalgae in Thailand. *Energy Sustainable Development*, 18: 67-74.

Schenk, P.M., Thomas-Hall, S.R., Stephens, E., Marx, U., Mussgnug, J., Posten, C., Kruse, O. y Hankamer, B., 2008. *Bioenergy Research*, 1: 20.

Shah, M.M.R., Liang, Y., Cheng, J.J. y Daroch, M., 2016. Astaxanthin-producing green microalga *Haematococcus pluvialis*: from single cell to high value commercial products. *Frontiers in Plant Science*, 7: 531.

Shahriar, A., Sadiq, R. y Tesfamariam, S., 2012. Risk analysis for oil & gas pipelines: A sustainability assessment approach using fuzzy based bow-tie analysis. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 25: 505-523.

Sharma B., Ingalls R., Jones C., Huhnke R. y Khanchi A., 2013. Scenario optimization modeling approach for design and management of biomass-to-biorefinery supply chain system. *Bioresource Technology*. 150: 163-171.

Shelef, G. S. y Sukenik, A.M., 1984. Green microalgae harvesting and processing: A Literature Review. Golden, CO: Solar Energy Research Institute SERI.

Sierra, E., Ación, F.G., Fernández, J.M., Garcia, J.L., González, C. y Molina, C. 2008. Characterization of a flat plate photobioreactor for the production of microalgae. *Chemical Engineering Journal*, 138: 136-147.

Sialve, B., Bernet, N. y Bernard, O., 2009. Anaerobic digestion of microalgae as a necessary step to make microalgal biodiesel sustainable. *Biotechnology Advances*, 27: 409-16.

Slade R. y Bauen A., 2013. Micro-algae cultivation for biofuels: Cost, energy balance, environmental impacts and future prospects. *Biomass and Bioenergy*. 53: 29-38.

Smith, 2017. Process Integration: Current status and future challenges, *Computer Aided Chemical Engineering*, 40, 9-12.

Soleybio.com, 2017. <<http://www.soleybio.com/oil-trade.html>> (Diciembre 2017)

Spirax-Sarco, 2014. Energy Consumption of Tanks and Vats. In: Spirax-Sarco Limited (Ed.), The Steam and Condensate Loop. ,2nd ed.

Spolaore, P., Joannis-Cassan, C., Duran, E. y Isambet, A., 2006. Commercial applications of microalgae. J. Biosci. Bioeng., 101: 87–96.

Strømme, J. (2010). Modeling a Biorefinery – an ecotechnological approach to energy production using microalgae and anaerobic digestion. MSc Dissertation, Department of Mathematical Sciences and Technology, Norwegian University of Life Sciences.

T

Tapasvi, D., Wiesenborn, D. y Gustafson, C., 2005. Process model for biodiesel production from various feedstocks. Trans ASAE, 48: 2215-2221.

Tasić, M., Rios Pinto L., Colling Klein B., Veljković V. y Maciel Filho R., 2016. *Botryococcus braunii* for biodiesel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 64: 260-270.

Telam.com.ar, 2017. <http://www.telam.com.ar/notas/201504/101205-informe-afac-promotive-parque-automotor-argentina.html>. (diciembre 2017).

Thinkkentucky.com. Biodiesel production incentives, 2015. <http://www.thinkkentucky.com/kyedc/pdfs/kybusinc.pdf> / (Enero 2015).

U

Ubando, A. T., Culaba, A. B., Aviso, K. B., Tan, R. R., Cuello, J. L., Ng, D. K. S., El-Halwagi, M. M, 2016. Fuzzy mixed integer non-linear programming model for the design of an algae-based eco-industrial park with prospective selection of support tenants under product price variability. Journal of Cleaner Production, 136: 183-196.

Uduman, N., Qi, Y., Danquah, M. K., Forde, G., y Hoadley, A. F. A., 2010. Dewatering of microalgal cultures: A major bottleneck to algae-based fuels. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2: 1-15.

Ulrich, G. D., Vasudevan, P. T., 2004. Chemical engineering process design and economics: A practical guide. Durham, N.H: Process Pub.

United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division (2015). World Population Prospects: The 2015 Revision, Key Findings and Advance Tables. Working Paper No. ESA/P/WP.241.

V

Van Gemert G. W. 2009. The Delta dryer: Theoretical and technological development of an energy-efficient dryer for sludge. uuid:9e39860a-5116-445c-ad0b-5677b9610a2c

van Poppel E.J.M. y Rem P.C., 2000. Method and apparatus for the continuous dehydration of sludge. WO Patent 98/09920, 1998. US Patent 6,163,980, 2000.

Vílchez, J.A., Espejo, V. y Casal, J., 2011. Generic event trees and probabilities for the release of different types of hazardous materials. J. Loss Prev. Process Ind. 24: 281-287.

Vineet Singh, S., Ming, Z., Shah, N. y Anthony, E. J., 2017. Progress in biofuel production from gasification. Progress in Energy and Combustion Science, 61: 189-248.

W

Wang, B., Zarka, A., Trebst, A. and Boussiba, S., 2003. Astaxanthin accumulation in *Haematococcus pluvialis* (chlorophyceae) as an active photoprotective process under high irradiance. Journal of Phycology, 39: 1116–1124.

Ward, A., Lewis, D. y Green, F., 2014. Anaerobic digestion of algae biomass: A review. Algal research, 5: 204-214.

Widjaja, A., Chien C. y Ju Y. 2009. Study of increasing lipid production from fresh water microalgae *Chlorella vulgaris*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 40:13-20.

Weforum.org. Electric energy cost, 2015. <http://www3.weforum.org/docs/WEF_EN_NEA_Report_2014.pdf/> (Junio 2015).

Y

Yang, F., Xiang, W., Sun, X., Wu, H., Li, T. y Long, L., 2014. A Novel lipid extraction method from wet microalga *Picochlorum* sp. at room temperature. Marine Drugs, 12: 1258-1270.

Yen, H. W. y Brune, D. E., 2007. Anaerobic co-digestion of algal sludge and waste paper to produce methane. *Bioresource Technology*, 98,130–134.

Yen, H., Yang, S., Chen, C. y Jo-Shu Chang, J., 2015. Supercritical fluid extraction of valuable compounds from microalgal biomass. *Bioresource Technology*.184: 291-296.

Youngs R. y Cook, J., 2012. Univenture Inc. Method and apparatus for separating particles from a liquid. US Patent 8092691 B2. 10 Enero 2012. <https://www.google.com/patents/US8092691>.

Yuan, J., Kendall, A. y Zhang, Y., 2015. Mass balance and life cycle assessment of biodiesel from microalgae incorporated with nutrient recycling options and technology uncertainties. *GCB Bioenergy*, 7: 1245–1259.

Yue, D., You, F. y Snyder, S.W., 2014. Biomass-to-bioenergy and biofuel supply chain optimization: Overview, key issues and challenges. *Computers and Chemical Engineering*. 66: 36-56.

Z

Zhang, F., Zhang, Y., Chen, Y., Dai, K., van Loosdrecht, M. C. M. y Zeng, R. J., 2015. Simultaneous production of acetate and methane from glycerol by selective enrichment of hydrogenotropic methanogens in extreme-thermophilic (70°C) mixed culture fermentation. *Applied Energy*, 148: 326-333.

Diseño y cálculo de costos de equipos para la producción de biodiesel

En este Anexo se presentan las ecuaciones y correlaciones empleadas para el diseño y cálculo de costos de capital de los equipos que forman parte de las superestructuras propuestas en la presente tesis.

Los equipos mencionados a continuación hacen referencia a los presentados en la Figura 3.3. El costo de capital del reactor fototubular (*TPBR*), estanque abierto (*OP*), filtro prensa (*FP*), unidad de extracción de lípidos y de recuperación de solvente (*LE* y *LE1*) se calculan utilizando la regla de los seis décimos. Para los balances de masa, se considera a la etapa de extracción de lípidos como una unidad global, la cual contiene un equipo dónde se realiza la extracción y una columna para recuperar el solvente, para el caso de la extracción con hexano y 2 columnas para el caso de extracción con hexano-etanol. Para el cálculo de costos, las columnas de recuperación de solventes son consideradas como equipos individuales (*HR1*, *HR2*, *ER2*).

$$C_{\theta,1} = CEPCI_{\theta,1}/CEPCI_{\theta,2} \cdot C_{\theta,2} \cdot (Q_{\theta,1}/Q_{\theta,2})^{\gamma} \quad (A.1)$$
$$\forall \theta \in \{TPBR, OP, FP, LE, LE1, HR1, HR2, ER2\}$$

siendo $C_{\theta,1}$ y $C_{\theta,2}$ el costo de compra del equipo θ en el año actual y el de referencia, respectivamente, en US\$. $CEPCI_{\theta,1}$ y $CEPCI_{\theta,2}$ son los índices de costos para ingeniería química del año de interés y el de referencia, respectivamente (Isr.umd.edu, 2015). $Q_{\theta,1}$ y $Q_{\theta,2}$ corresponden a las capacidades

de los equipos y γ es el factor de escala, característico de cada tecnología (0.6, para la mayoría de los casos).

El decantador primario, usado para cosechar y concentrar el cultivo algal (*SB*), el secador (*DRY1* y *DRY2*), los decantadores (*DC1* y *DC2*) y la columna de lavado con agua (*WC*), utilizados para purificar el biodiesel de la corriente rica en glicerol y metanol, el separador (*GAS*) y la columna de destilación (*DIS*) necesarios para recuperar el metanol, así como el decantador (*DC3*) y flash (*FSH*) destinados a la purificación del glicerol, son considerados como recipientes a la hora de realizar su correspondiente cálculo de costos. El tamaño de los equipos mencionados se calcula con un 40% de sobreestimación. La siguiente ecuación se utiliza para definir el diámetro del equipo (Ulrich y Vasudevan, 2004):

$$D_{\theta}^2 = \frac{4 \cdot f_{\theta}^k}{\pi \cdot u_{sg}^{f_{\theta}^k} \cdot \rho_g^{f_{\theta}^k} \cdot 86400} \quad (\text{A.2})$$

$$\forall \theta \in \{SB, DRY1, DRY2, DC1, DC2, WC, GAS, DIS, DC3, FSH\}$$

siendo D_{θ} el diámetro del equipo θ en m , f_{θ}^k el flujo total en $kg/día$ proveniente de la corriente k al equipo θ , considerando que este flujo en todos los casos se encuentra totalmente en estado vapor, siendo de esta manera conservativos a la hora de realizar dicho cálculo. $u_{sg}^{f_{\theta}^k}$ es la velocidad del flujo de vapor f_{θ}^k basado en la sección transversal total del equipo en m/s , y $\rho_g^{f_{\theta}^k}$ es la densidad del gas correspondiente a la corriente f_{θ}^k en kg/m^3 .

La velocidad de flujo de vapor puede ser expresada utilizando la ecuación de Souders-Brown (Fabian *et al.*, 1993):

$$u_{sg}^{f_{\theta}^k} = K_{SB} \left(\frac{\rho_l^{f_{\theta}^k} - \rho_g^{f_{\theta}^k}}{\rho_g^{f_{\theta}^k}} \right)^{0,5} \quad (\text{A.3})$$

$$\forall \theta \in \{SB, DRY1, DRY2, DC1, DC2, WC, GAS, DIS, DC3, FSH\}$$

siendo K_{SB} la constante de Souders-Brown, que varía entre 0,06 y 0,12 m/s y en este caso toma valor 0,1 para todos los cálculos; $\rho_l^{f_{\theta}^k}$ la densidad del líquido de la corriente $\rho_l^{f_{\theta}^k}$ en kg/m^3 .

Para este caso, el costo del equipo se calcula como:

$$C_{\theta,1} = f_t^{\theta} \cdot f_p^{\theta} \cdot \frac{CEPCI_{\theta,1}}{182,1} (C_{\theta,shell} + C_{\theta,acces}) \quad (\text{A.4})$$

$$\forall \theta \in \{SB, DRY1, DRY2, DC1, DC2, WC, GAS, DIS, DC3, FSH\}$$

donde f_t^{θ} es un factor para tanques, que toma valor 1,15 para todos los equipos involucrados (Chauvel, 1981). f_p^{θ} es un factor de corrección por presión y su valor es 1 si el equipo no es construido para operar a altas presiones y temperaturas. $C_{\theta,shell}$ y $C_{\theta,acces}$ corresponden al costo de la carcasa y de los accesorios, respectivamente en US\$ y se calculan en función de las siguientes ecuaciones.

$$C_{\theta,shell} = (98,04098 - 95,99045 \cdot D_{\theta}^{0,00436}) \cdot f_m^{\theta} \cdot f_e^{\theta} \cdot m_{mat}^{\theta} \quad (\text{A.5})$$

$$\forall \theta \in \{SB, DRY1, DRY2, DC1, DC2, WC, GAS, DIS, DC3, FSH\}$$

$$C_{\theta,acces} = 1861,42108 + 199,90278 \left(m_{mat}^{\theta} \right)^{0,42652} \quad (\text{A.6})$$

$$\forall \theta \in \{SB, DRY1, DRY2, DC1, DC2, WC, GAS, DIS, DC3, FSH\}$$

donde f_m^{θ} es el factor de corrección por material y f_e^{θ} el factor de corrección por espesor. m_{mat}^{θ} corresponde a la cantidad de material utilizado para la

construcción del equipo θ en kg , considerando que el mismo es construido en acero al carbón y se calcula de la siguiente manera:

$$m_{mat}^{\theta} = \rho_{csteel} \cdot V_{mat}^{\theta} \quad (A.7)$$

$$\forall \theta \in \{SB, DRY1, DRY2, DC1, DC2, WC, GAS, DIS, DC3, FSH\}$$

donde ρ_{csteel} es la densidad del acero al carbón (8750 kg/m^3) y V_{mat}^{θ} es el volumen del material necesario para el equipo θ en m^3 . El volumen del material se calcula de la siguiente manera considerando que el espesor es de 8 mm :

$$V_{mat}^{\theta} = \pi \cdot \left(D_{\theta} \cdot L_{\theta} + \frac{D_{\theta}^2}{2} \right) \cdot 0,008 \quad (A.8)$$

$$\forall \theta \in \{SB, DRY1, DRY2, DC1, DC2, WC, GAS, DIS, DC3, FSH\}$$

siendo L_{θ} la altura del equipo la cual se calcula en función del diámetro y un parámetro relativo a cada equipo (HD_{θ})

$$L_{\theta} = D_{\theta} \cdot HD_{\theta} \quad (A.9)$$

$$\forall \theta \in \{SB, DRY1, DRY2, DC1, DC2, WC, GAS, DIS, DC3, FSH\}$$

Para el caso de los equipos potenciales ($DRY1$ y $DRY2$), los términos fijos de los costos asociados a la compra del equipo son multiplicados por su correspondiente variable binaria, con el objetivo de anular dichos valores, para el caso en que la tecnología no sea seleccionada.

El costo del reactor de transesterificación ($TRANS$) y el de neutralización ($NEUT$), utilizado en la etapa de purificación del glicerol, se calculan a partir de las correlaciones propuestas por Ulrich y Vasudevan (2004) en función del volumen del equipo.

$$V_{\theta} = \pi \cdot L_{\theta} \cdot \left(\frac{D_{\theta}}{2}\right)^2 \quad \forall \theta \in \{TRANS, NEUT\} \quad (\text{A.10})$$

$$C_{\theta,1} = \frac{CEPCI_{\theta,1}}{400} \cdot f_m^{\theta} \cdot 10^{[3,6+0,17 \log(V_{\theta})+0,083 \log^2(V_{\theta})]} \quad (\text{A.11})$$

$$\forall \theta \in \{TRANS, NEUT\}$$

Tabla A.1. Parámetros utilizados para el cálculo de costos de equipamiento a partir de la regla de los 6 décimos.

Equipo (θ)	γ_{θ}	$C_{\theta,2}$ (US\$)	$Q_{\theta,2}$ (kg/día)	$CEPCI_{\theta,2}$	Referencia
TPBR	0,6	1,44E6	5,182E3	521.9	Gebreslassie <i>et al.</i> , (2013)
OP	0,6	0,0276E6	16,4E3	521.9	Gebreslassie <i>et al.</i> , (2013)
FP	0,6	0,137E6	17,76E3	394.1	Gong and You (2014b)
LE1 – LE2	0,6	2,43E6	23,23E6	539.1	Gong and You (2014a)
HR1 – HR2	0,65	0,55E6	968E3	525.4	Gong and You (2014b)
ER2	0,65	0,55E6	968E3	525.4	Gong and You (2014b)

Tabla A.2. Parámetros utilizados para el cálculo de costos de equipamiento a partir de la formulación propuesta por Ulrich y Vasudevan (2004)

Equipo (θ)	$\rho_t^{f_{\theta}^k}$	$\rho_g^{f_{\theta}^k}$	f_t^{θ}	f_p^{θ}	f_m^{θ}	f_e^{θ}	HD_{θ}
DRY1	1000	0.5797	1.15	1	4	0.8847	2
DRY2	1000	0.5797	1.15	1	4	0.8847	2
TRANS	880	0.5797	-	-	4	-	1.5
DC1	1000	0.5797	1.15	1	4	0.9061	3
DC2	880	0.5797	1.15	1	4	0.8983	3
WC	1000	0.5797	1.15	1.4	4	0.8967	30
GAS	791.84	1.199	1.15	1.6	4	1.2	30
DIS	791.84	1.199	1.15	1.6	4	1.2	5
NEUT	1000	0.5797	-	-	4	-	1.5
DC3	1000	0.5797	1.15	1.6	4	1.2	3
FSH	1000	0.5797	1.15	1.6	4	1.2	5

Proceso de producción de PHB

En este Anexo se presentan las ecuaciones correspondientes al modelo del sector de producción de PHB descrito en el Capítulo 4. Los equipos referenciados se presentan en la Figura 4.4 del Capítulo 4 de la presente tesis. Un mayor detalle de las ecuaciones puede consultarse en la tesis del Ing. F. Ramos.

B.1. Biosíntesis de PHB

Mezclador (MX10)

El flujo másico alimentado a la etapa de biosíntesis ($f_{BR1,j}^{MX10}$) está dado por la contribución de la corriente de glicerol, proveniente de la etapa de purificación ($f_{MX10,j}^{glycs3}$), y por una corriente auxiliar de agua ($f_{MX10,j}^{mwr4}$), con el fin de diluir el glicerol hasta la concentración deseada.

$$f_{MX10,j}^{glycs3} + f_{MX10,j}^{mwr4} = f_{BR1,j}^{MX10} \quad \forall j \in \{glyc, wr\} \quad (B.1)$$

El flujo másico de agua necesario para la dilución de glicerol ($f_{MX10,wr}^{mwr4}$) se calcula en función de la corriente total de glicerol que ingresa desde el sector de purificación mediante el parámetro WGR en kg agua/kg glicerol.

$$f_{MX10,wr}^{mwr4} = WGR \cdot f_{MX10,j}^{glycs3} \quad (B.2)$$

Biorreactor 1 (BR1)

Durante la primera etapa de biosíntesis el agua no es consumida ni generada, por lo tanto, el balance de agua en el $BR1$ puede expresarse como:

$$f_{BR2,wr}^{BR1} = f_{BR1,wr}^{MX10} \quad (B.3)$$

El flujo de glicerol a la salida del $BR1$ ($f_{BR2,glyc}^{BR1}$) se expresa como la diferencia entre el flujo alimentado de dicho componente ($f_{BR1,glyc}^{MX10}$) y el glicerol consumido por los microorganismos.

$$f_{BR2,glyc}^{BR1} = f_{BR1,glyc}^{MX} \cdot (1 - C_{glyc}^{BR1}) \quad (B.4)$$

donde C_{glyc}^{BR1} es un parámetro de consumo de glicerol, el cual depende de la cepa considerada para la biosíntesis de PHB en el $BR1$.

El PHB generado durante la primera etapa de biosíntesis se calcula en función de un parámetro de conversión C_{phb}^{BR1} como se muestra a continuación:

$$f_{BR2,phb}^{BR1} = f_{BR1,glyc}^{MX10} \cdot C_{phb}^{BR1} \cdot \frac{M_{phb}}{M_{glyc}} \quad (B.5)$$

donde M_{phb} y M_{glyc} corresponden a los pesos moleculares del PHB y glicerol, respectivamente.

La corriente de biomasa producida en el primer biorreactor ($f_{BR2,micr}^{BR1}$) se calcula en función del glicerol que ingresa a esta etapa ($f_{BR1,glyc}^{MX10}$), aplicando un parámetro MGR .

$$f_{BR2,micr}^{BR1} = MGR \cdot f_{BR1,glyc}^{MX10} \quad (B.6)$$

Biorreactor 2 (BR2)

En esta etapa de la biosíntesis de PHB, así como en el primer biorreactor, el agua no es consumida ni producida. El balance de masa de dicho componente en el segundo biorreactor ($BR2$) se expresa de la siguiente manera:

$$f_{DU,wr}^{BR2} = f_{BR2,wr}^{BR1} \quad (B.7)$$

donde $f_{DU,wr}^{BR2}$ es el flujo másico de agua desde $BR2$ a la unidad DU y $f_{BR2,wr}^{BR1}$ el correspondiente desde $BR1$ a $BR2$. DU es una unidad potencial la cual puede representar a la unidad $RC1$ u HOM en función de la selección del proceso de extracción de PHB.

El caudal másico de glicerol a la salida del segundo biorreactor ($f_{DU,glyc}^{BR2}$) se calcula en función de la corriente de entrada al mismo ($f_{BR2,glyc}^{BR1}$) y considerando una conversión completa de la fuente de carbono ($CONV_{glyc} = 1$).

$$f_{DU,glyc}^{BR2} = f_{BR2,glyc}^{BR1} \cdot (1 - CONV_{glyc}) \quad (B.8)$$

El flujo de células a la salida del segundo biorreactor ($f_{DU,micr}^{BR2}$) se expresa en función de la biomasa de microorganismos presentes en el primer biorreactor ($f_{BR2,micr}^{BR1}$), teniendo en cuenta un parámetro de muerte celular en el segundo biorreactor $DB2$.

$$f_{DU,micr}^{BR2} = f_{BR2,micr}^{BR1} \cdot (1 - DB2) \quad (B.9)$$

El PHB generado durante la segunda etapa de biosíntesis se calcula como la suma de lo producido tanto en la primera etapa $f_{BR2,phb}^{BR1}$ como en esta segunda etapa, siendo lo producido en esta última etapa una relación en función del parámetro C_{phb}^{BR2} :

$$f_{DU,phb}^{BR2} = f_{BR2,glyc}^{BR1} \cdot C_{phb}^{BR2} \cdot \frac{M_{phb}}{M_{glyc}} + f_{BR2,phb}^{BR1} \quad (B.10)$$

B.2. Extracción de PHB

La superestructura propuesta en el Capítulo 4 de la presente tesis incorpora dos alternativas para la extracción de PHB de los microorganismos: a) uso de surfactante-quelato y b) uso de solvente. Ambos procesos se describen a continuación.

a) Surfactante - quelato

Reactor (RC1)

El balance de masa para cada especie en el reactor *RC1*, donde se extrae el PHB de los microorganismos mediante el uso de betaína como surfactante y ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) como agente quelante, se muestra a continuación:

$$f_{CN1,j}^{RC1} = f_{RC1,j}^{BR2} + f_{RC1,j}^{schs} \quad \forall j \in \{che, micr, phb, srf, wr\} \quad (B.11)$$

donde $f_{RC1,j}^{BR2}$ representa el flujo másico de la especie *j* a la salida del segundo biorreactor *BR2*; $f_{RC1,j}^{schs}$ el flujo másico de surfactante y quelato que ingresa al reactor *RC1* y $f_{CN1,j}^{RC1}$ el flujo másico de cada componente *j* a la salida del reactor *RC1*.

El caudal másico de surfactante y quelato necesarios para la extracción de PHB ($f_{RC1,j}^{schs}$) se calcula como función del flujo de microorganismos presentes en el reactor ($f_{RC1,micr}^{BR2}$), provenientes de la etapa de biosíntesis, mediante los parámetros *SMR* y *CMR* respectivamente.

$$f_{RC1,j}^{schs} = (SMR + CMR) \cdot f_{RC1,micr}^{BR2} \quad (B.12)$$

Centrífuga (CN1)

El balance de masa para cada componente en la centrífuga CN1 se expresa a continuación:

$$f_{CN1,j}^{RC1} = f_{DC4,j}^{CN1} + f_{wst4,j}^{CN1} \quad \forall j \in \{che, micr, phb, srf, wr\} \quad (B.13)$$

El flujo másico de cada componente hacia la corriente principal de proceso ($f_{DC4,j}^{CN1}$) es función de un parámetro de distribución SF_j^{CN1} , el cual se asume 0 para el quelato (*che*), los microorganismos (*micr*) y el surfactante (*srf*) y 1 para el PHB (*phb*).

$$f_{DC4,j}^{CN1} = SF_j^{CN1} \cdot f_{CN1,j}^{RC1} \quad \forall j \in \{che, micr, phb, srf, wr\} \quad (B.14)$$

Decantador (DC4)

La corriente principal de proceso, rica en PHB ($f_{SD2,j}^{DC4}$), se separa de una corriente de desecho ($f_{wst5,j}^{DC4}$). El balance de masa de cada especie *j* en el DC4 se muestra a continuación:

$$f_{DC4,j}^{CN1} = f_{SD2,j}^{DC4} + f_{wst5,j}^{DC4} \quad \forall j \in \{che, micr, phb, srf, wr\} \quad (B.15)$$

Se utilizan parámetros de distribución individual (SF_j^{DC4}) para calcular el flujo másico de cada componente a la salida del decantador DC4 ($f_{SD2,j}^{DC4}$), en función de lo ingresado ($f_{DC4,j}^{CN1}$).

$$f_{SD2,j}^{DC4} = SF_j^{DC4} \cdot f_{DC4,j}^{CN1} \quad \forall j \in \{phb, wr\} \quad (B.16)$$

b) Solvente

Homogeneizador (HOM)

El balance de masa en el homogeneizador indica que el flujo másico de las especies a la entrada del mismo ($f_{HOM,j}^{BR2}$) es igual al flujo de dicho componente a la salida ($f_{CN2,j}^{HOM}$). En dicho equipamiento no ocurre reacción química, sino que se implementa con el objetivo de romper la pared celular de los microorganismos que contienen el PHB por medio de altas presión (70 MPa) y temperatura (110 °C) en función de lo detallado por Parkin y Owen (1986).

$$f_{CN2,j}^{HOM} = f_{HOM,j}^{BR2} \quad \forall j \in \{micr, phb, wr\} \quad (B.17)$$

Centrífuga (CN2)

El balance de masa alrededor de la centrífuga CN2 determina que la corriente de entrada ($f_{CN2,j}^{HOM}$) es separada en una corriente rica en PHB ($f_{RC2,j}^{CN2}$) y una de desecho ($f_{wst6,j}^{CN2}$).

$$f_{CN2,j}^{HOM} = f_{RC2,j}^{CN2} + f_{wst6,j}^{CN2} \quad \forall j \in \{micr, phb, wr\} \quad (B.18)$$

Se asume que el 80% del agua que ingresa a la centrífuga es removida (SF_{wr}^{CN2}), y abandona el equipo en la corriente de desecho.

$$f_{wst6,wr}^{CN2} = SF_{wr}^{CN2} \cdot f_{CN2,wr}^{HOM} \quad (B.19)$$

$$f_{wst6}^{CN2} = f_{wst6,wr}^{CN2} \quad (B.20)$$

Reactor (RC2)

El balance de masa en el reactor $RC2$ determina que el flujo másico a la salida del mismo ($f_{CN3,j}^{RC2}$) es igual a la suma de la corriente rica en PHB que ingresa al mismo ($f_{RC2,j}^{CN2}$) y el solvente necesario para la extracción del biopolímero ($f_{RC2,j}^{dess}$).

$$f_{CN3,j}^{RC2} = f_{RC2,j}^{CN2} + f_{RC2,j}^{dess} \quad \forall j \in \{des, micr, phb, wr\} \quad (B.21)$$

La alimentación de solvente necesario para realizar la extracción química del PHB ($f_{RC2,des}^{dess}$) está dada como una función del biopolímero acumulado ($f_{RC2,phb}^{CN2}$) mediante el parámetro TMR .

$$f_{RC2,des}^{dess} = TMR \cdot f_{RC2,phb}^{CN2} \quad (B.22)$$

Centrífuga (CN3)

El balance de masa para las especies individuales en la centrífuga $CN3$ se formula a continuación:

$$f_{CN3,j}^{RC2} = f_{DC5,j}^{CN3} + f_{wst7,j}^{CN3} \quad \forall j \in \{des, micr, phb, wr\} \quad (B.23)$$

donde $f_{CN3,j}^{RC2}$, $f_{DC5,j}^{CN3}$ and $f_{wst7,j}^{CN3}$ corresponde al flujo másico a la entrada de la centrífuga $CN3$, la corriente de proceso rica en PHB a la salida de la centrífuga $CN3$ y la corriente de desecho de dicho proceso, respectivamente

Se asume que la totalidad de los residuos provenientes de los microorganismos, luego de extraído el PHB son recuperados e incorporados al digester anaeróbico con el fin de incrementar la producción de biogás y tratar las corrientes residuales del proceso propuesto en el modelo correspondiente a este capítulo.

Decantador (DC5)

El balance de masa en el decantador $DC5$ esta dado por la Ec. (4.30).

$$f_{DC5,j}^{CN3} = f_{SD2,j}^{DC5} + f_{wst8,j}^{DC5} \quad \forall j \in \{des, phb, wr\} \quad (B.24)$$

Secador por aspersion (SD2)

El balance de masa en el secador por aspersion (SD2) determina que el flujo de entrada por la unidad *UU* es igual a la suma del flujo másico correspondiente al producto final (*pb*) y una corriente de desecho (*wst9*).

$$f_{SD2,j}^{UU} = f_{wst9,j}^{SD2} + f_{pb,j}^{SD2} \quad \forall j \in \{phb, wr\} \quad (B.25)$$

El agua removida gracias a la implementación de esta unidad de proceso se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$f_{wst9,wr}^{SD2} = SF_{wr}^{SD2} \cdot f_{SD2,wr}^{UU} \quad (B.26)$$

UU representa a los decantadores *DC4* o *DC5*, dependiendo del método de extracción seleccionado.

La Tabla B.1 presenta los parámetros incluidos en los modelos correspondientes a los procesos de producción PHB.

Tabla B.1. Parámetros involucrados en el proceso de producción de astaxantina y PHB

Parámetro	Valor	Unidad	Referencia
<i>WGR</i>	3,197	kg <i>wr</i> /kg <i>glyc</i>	Elsayed <i>et al.</i> (2003)
C_{glyc}^{BR1}	0,6294	kg <i>glyc</i> /kg <i>glyc</i>	Shelef y Sukenik (1984)
C_{phb}^{BR1}	0,02696	kmol <i>phb</i> /kmol <i>glyc</i>	Shelef y Sukenik (1984)
M_{phb}	42,7927	kg <i>phb</i> /kmol <i>phb</i>	-
M_{glyc}	92,094	kg <i>glyc</i> /kmol <i>glyc</i>	-
<i>MGR</i>	0,282787	kg <i>micr</i> /kg <i>glyc</i>	Shelef y Sukenik (1984)
<i>DB2</i>	0,089	kg <i>micr</i> /kg <i>micr</i>	Shelef y Sukenik (1984)

C_{phb}^{BR2}	0,439829	kmol <i>phb</i> /kmol <i>glyc</i>	Shelef y Sukenik (1984)
<i>SMR</i>	0,12	kg <i>srf</i> /kg <i>micr</i>	Eia.gov (2015)
<i>CMR</i>	0,08	kg <i>che</i> /kg <i>micr</i>	Eia.gov (2015)
SF_{wr}^{CN1}	0,048	kg <i>wr</i> /kg <i>wr</i>	Parkin y Owen (1986)
SF_{wr}^{DC4}	0,92	kg <i>wr</i> /kg <i>wr</i>	Parkin y Owen (1986)
SF_{wr}^{CN2}	0,8	kg <i>wr</i> /kg <i>wr</i>	Parkin y Owen (1986)
<i>TMR</i>	20	kg <i>des</i> /kg <i>phb</i>	Parkin y Owen (1986)
SF_{wr}^{SD2}	0,999	kg <i>wr</i> /kg <i>wr</i>	Sander y Murthy (2010)

Extracción de PHB con enzimas

En este Anexo se presentan las ecuaciones que completan el modelo del sector de producción de PHB, presentado en el Capítulo 5. Más detalle se presenta en la tesis doctoral del Ing. Fernando Ramos.

El flujo a la salida del segundo biorreactor (*BR2*), en el proceso de producción de PHB (Figura 5.4), es enviada a un digestor (*DIG1*), previo un calentamiento hasta 85°C (*HX1*) según lo expuesto por Posada *et al.* (2011). En el digestor (*DIG1*), se produce la ruptura de la membrana celular mediante el suministro de la enzima pancreatina (Kapritchkoff *et al.*, 2006). El flujo de enzima suministrado ($f_{DIG1,enz}^{enz}$) es el necesario para obtener una concentración del 2% en peso de enzima dentro del digestor (x_{enz}^{DIG1}). A su vez, para facilitar la disolución de la membrana celular, que luego es removida del proceso mediante centrifugación ($f_{CN4,micr}^{DIG1}$), se añade 0,5 kg de NaOCl, al 30% en peso ($x_{naocl}^{naocls}=0.3$; $x_{wr}^{naocls}=0.7$), por cada kg de biomasa total ($NACLR = 0.5 \text{ kg NaOCl/kg biomasa total}$). Este cálculo se da mediante las Ecs. (C.15-C.18). Se considera que es posible extraer el 90% del biopolímero presente en la biomasa de los microorganismos ($PRR=0.9$).

$$f_{CN4,phb}^{DIG1} = PRR f_{DIG1,phb}^{BR2} \quad (C.1)$$

$$f_{CN4,micr}^{DIG1} = f_{DIG1,micr}^{BR2} + (1 - PRR) \cdot f_{DIG1,phb}^{BR2} \quad (C.2)$$

$$f_{DIG1,naocl}^{naocls} = f_{CN4,naocl}^{DIG1} \quad (C.3)$$

$$f_{DIG1,wr}^{naocls} = f_{CN4,wr}^{DIG1} \quad (C.4)$$

$$f_{DIG1,enz}^{enzs} = f_{CN4,enz}^{DIG1} \quad (C.5)$$

$$f_{CN4}^{DIG} = f_{CN4,phb}^{DIG} + f_{CN4,micr}^{DIG} + f_{CN4,naocl}^{DIG} + f_{CN4,wr}^{DIG} + f_{CN4,enz}^{DIG} \quad (C.6)$$

$$f_{DIG1}^{naocls} = f_{DIG1,naocl}^{naocls} + f_{DIG1,wr}^{naocls} \quad (C.7)$$

$$f_{DIG1}^{naocls} = NACLR \cdot f_{DIG1}^{BR2} \quad (C.8)$$

$$f_{DIG1,naocl}^{naocls} = x_{naocl}^{naocls} \cdot f_{DIG1}^{naocls} \quad (C.9)$$

$$f_{DIG1,wr}^{naocls} = x_{wr}^{naocls} \cdot f_{DIG1}^{naocls} \quad (C.10)$$

$$f_{DIG1}^{enzs} = f_{DIG1,enz}^{enzs} \quad (C.11)$$

$$f_{DIG1,enz}^{enzs} = x_{enz}^{DIG} \cdot (f_{DIG1}^{naocls} + f_{DIG1}^{BR2} + f_{DIG1}^{enzs}) \quad (C.12)$$

La biomasa residual disuelta en el NaOCl se elimina del proceso mediante centrifugación (CN4).

$$f_{CN4}^{DIG1} = f_{TK1}^{CN4} + f_{wst10}^{CN4} \quad (C.13)$$

$$f_{CN4,enz}^{DIG1} = f_{wst10,enz}^{CN4} \quad (C.14)$$

$$f_{CN4,micr}^{DIG1} = f_{wst10,micr}^{CN4} \quad (C.15)$$

$$f_{CN4,naocl}^{DIG1} = f_{wst10,naocl}^{CN4} \quad (C.16)$$

$$f_{CN4,phb}^{DIG1} = f_{TK1,phb}^{CN4} \quad (C.17)$$

$$f_{CN4,wr}^{DIG1} = f_{TK1,wr}^{CN4} \quad (C.18)$$

$$f_{TK1}^{CN4} = f_{TK1,phb}^{CN4} + f_{TK1,wr}^{CN4} \quad (C.19)$$

$$f_{wst10}^{CN4} = f_{wst10,enz}^{CN4} + f_{wst10,micr}^{CN4} + f_{wst10,naocl}^{CN4} \quad (C.20)$$

Con el objetivo de decolorar el polímero (Jacquel *et al.*, 2008), el PHB se trata en un tanque (TK1) con una solución de H₂O₂ al 1,73% en peso, en una

proporción 3,0542 kg de solución por kg de PHB (Harding *et al.*, 2007) ($H2PR = 0,05284$ kg H_2O_2 /kg PHB; $WRPR = 3,00136$ kg H_2O /kg PHB).

$$f_{TK1}^{CN4} + f_{TK1}^{peroxs} = f_{FL1}^{TK1} \quad (C.21)$$

$$f_{TK1,h2o2}^{peroxs} = f_{FL1,h2o2}^{TK1} \quad (C.22)$$

$$f_{TK1,wr}^{peroxs} + f_{TK1,wr}^{CN4} = f_{FL1,wr}^{TK} \quad (C.23)$$

$$f_{TK1,phb}^{CN4} = f_{FL1,phb}^{TK1} \quad (C.24)$$

$$f_{TK1,h2o2}^{peroxs} = H2PR \cdot f_{TK1,phb}^{CN4} \quad (C.25)$$

$$f_{TK1,wr}^{peroxs} = WRPR \cdot f_{TK1,phb}^{CN4} \quad (C.26)$$

$$f_{TK}^{peroxs} = f_{TK,h2o2}^{peroxs} + f_{TK,wr}^{peroxs} \quad (C.27)$$

$$f_{FL1}^{TK1} = f_{FL1,h2o2}^{TK1} + f_{FL1,wr}^{TK1} + f_{FL1,phb}^{TK1} \quad (C.28)$$

Finalmente, por medio de una evaporación flash ($FL1$) se elimina parte del agua de la corriente de proceso hasta alcanzar una pureza de PHB del 53% en peso ($x_{phb}^{SD2}=0.53$) (Posada *et al.*, 2011).

$$f_{FL1}^{TK1} = f_{wst11}^{FL1} + f_{SD2}^{FL1} \quad (C.29)$$

$$f_{FL1,h2o2}^{TK1} = f_{SD2,h2o2}^{FL1} \quad (C.30)$$

$$f_{FL1,wr}^{TK1} = f_{wst11,wr}^{FL1} + f_{SD2,wr}^{FL1} \quad (C.31)$$

$$f_{FL1,phb}^{TK1} = f_{wst11,phb}^{FL1} + f_{SD2,phb}^{FL1} \quad (C.32)$$

$$f_{wst11}^{FL1} = f_{wst11,phb}^{FL1} + f_{wst11,wr}^{FL1} \quad (C.33)$$

$$f_{SD2}^{FL1} = f_{SD2,h2o2}^{FL1} + f_{SD2,wr}^{FL1} + f_{SD2,phb}^{FL1} \quad (C.34)$$

$$f_{SD2}^{FL1} = x_{phb}^{SD2} \cdot f_{SD2}^{FL1} \quad (C.35)$$

Luego la mezcla obtenida a la salida del flash $FL1$ ingresa al secador por aspersion con el objetivo de remover todo el contenido de humedad del biopolímero, siendo esta la última etapa del proceso de producción de PHB.

$$f_{SD2}^{FL1} = f_{phbs}^{SD2} + f_{wst9}^{SD2} \quad (C.36)$$

$$f_{SD2,phb}^{FL1} = f_{phbs,phb}^{SD2} \quad (C.37)$$

$$f_{SD2,wr}^{FL1} = f_{wst9,wr}^{SD2} \quad (C.38)$$

$$f_{SD2,h2o2}^{FL1} = f_{wst9,h2o2}^{SD2} \quad (C.39)$$

$$f_{phbs}^{SD2} = f_{phbs,phb}^{SD2} \quad (C.40)$$

$$f_{wst9}^{SD2} = f_{wst9,wr}^{SD2} + f_{wst9,h2o2}^{SD2} \quad (C.41)$$