



**UADY**

POSGRADO  
INSTITUCIONAL  
EN CIENCIAS  
QUÍMICAS Y  
BIOQUÍMICAS

**EVALUACIÓN TECNO-ECONÓMICA Y ANÁLISIS DE  
CICLO DE VIDA DE UNA BIORREFINERÍA DE BIOMASA  
MICROALGAL**

**TESIS**

**PRESENTADA POR**

**GABRIELA ALEJANDRA CUEVAS CASTILLO**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE**

**MAESTRA EN CIENCIAS  
QUÍMICAS Y BIOQUÍMICAS**

**MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO**

**2017**





**UADY**

POSGRADO  
INSTITUCIONAL  
EN CIENCIAS  
QUÍMICAS Y  
BIOQUÍMICAS

**“EVALUACIÓN TECNO-ECONÓMICA Y ANÁLISIS DE  
CICLO DE VIDA DE UNA BIORREFINERÍA DE  
BIOMASA MICROALGAL”**

**TESIS**

**PRESENTADA POR**

**GABRIELA ALEJANDRA CUEVAS CASTILLO**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE**

**MAESTRA EN CIENCIAS  
QUÍMICAS Y BIOQUÍMICAS**

**MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO**

**2017**







## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco especialmente al Dr. Julio Sacramento Rivero por su apoyo, consejo y motivación constante en la elaboración de esta tesis. Al Dr. Freddy S. Navarro Pineda por su asesoría y sugerencias que fueron de gran importancia en la realización de este trabajo. También a la Universidad Autónoma de Yucatán por proporcionar los medios y herramientas para el desarrollo de esta tesis. De manera personal agradezco a mi familia por su apoyo incondicional y constante motivación. Finalmente, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca de maestría otorgada bajo el número de registro 584671.



Este trabajo de Tesis fue realizado en el *Laboratorio de Ingeniería de Procesos* de la *Facultad de Ingeniería Química* de la *Universidad Autónoma de Yucatán*, bajo la dirección del *Dr. Julio César Sacramento Rivero* y formó parte del Proyecto "*Optimización de la productividad de lípidos en el cultivo fotoautotrófico de dos microalgas*" financiado por el *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT-México)* número 179857 y con el apoyo de una beca de maestría concedida por el mismo consejo con número 584671.



## RESUMEN

A pesar de ser una gran promesa, la viabilidad económica de la producción a gran escala de biodiesel a partir de microalgas sigue siendo el reto principal. Una opción para mejorar el desempeño económico de la producción de biodiesel de microalgas es a partir de la valorización de los co-productos (biomasa residual y glicerina cruda) utilizando un concepto de biorrefinería. En este estudio se aplica una estrategia de diseño para una biorrefinería de microalgas, la cual contempla evaluaciones de desempeño económico y ambiental. Dicha estrategia consiste en una evaluación sistemática de las distintas opciones de valorización de los co-productos utilizando como criterios de elección los resultados de la evaluación tecno-económica tradicional y la estimación de impactos ambientales potenciales mediante el análisis de ciclo de vida (ACV). Las opciones de valorización exploradas incluyen, para la biomasa desgrasada: a) uso directo como fertilizante, b) reciclado como nutriente para la etapa de cultivo, c) combustión para producir calor y energía, d) digestión anaeróbica para producir biogás, y e) pirólisis para la obtención de bio-aceite y biocarbón; para la glicerina, las opciones estudiadas fueron: a) venta directa como materia prima para la industria química, b) refinación a glicerina de grado técnico y c) producción de propilenglicol (1,2-PDO). Los resultados indican que los principales costos de capital están en el sistema de cultivo, representando el 50% del total. Además, el consumo de electricidad es aproximadamente 27% del costo operacional. La opción más favorable para la propuesta de biorrefinería fue el uso directo de biomasa desgrasada como fertilizante y para la glicerina la producción de 1,2-PDO. La biorrefinería no logra hacer rentable la producción de biocombustible y, según los resultados del ACV, implica incrementos en las diez categorías ambientales de línea base, en comparación con el sistema de referencia fósil, esto debido en un 60% al consumo de electricidad en la etapa de cosecha y el uso de fertilizantes minerales en la etapa de cultivo. Sin embargo, en comparación con la producción de solamente biodiesel, el sistema de biorrefinería en donde se revalorizan los subproductos hace que la pérdida económica disminuya hasta en un 13% y que las emisiones ambientales disminuyan hasta en un 53%.



## INDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN .....	1
1. ANTECEDENTES .....	3
1.1 Selección de la especie.....	4
1.2 Cultivo de microalgas.....	5
1.3 Cosecha de biomasa .....	7
1.4 Extracción de aceite.....	11
1.5 Producción de biodiesel .....	13
1.5.1 Procesos emergentes para la producción de biodiesel .....	13
1.6 Biorrefinería de microalgas .....	14
1.6.1 Aprovechamiento de la biomasa residual .....	17
1.6.2 Aprovechamiento de la glicerina cruda.....	19
1.7 Análisis tecno-económico.....	19
1.8 Análisis de ciclo de vida .....	20
1.9 Justificación .....	23
2. OBJETIVOS.....	24
2.1 General.....	24
2.2 Particulares.....	24
3. METODOLOGÍA .....	26
3.1 Definición del proceso base .....	26
3.1.1 Ubicación y dimensionamiento de la planta.....	27
3.1.2 Cultivo y selección de la especie.....	28
3.1.3 Cosecha de biomasa .....	29
3.1.4 Extracción de aceite.....	30
3.1.5 Producción de biodiesel .....	30

3.2	Definición de opciones de valorización.....	30
3.3	Análisis tecno-económico (TEA) .....	32
3.4	Análisis de ciclo de vida (ACV).....	34
3.4.1	Objetivo y alcance.....	34
3.4.2	Inventario de ciclo de vida.....	34
3.4.3	Límites del sistema .....	35
3.4.4	Evaluación del impacto e interpretación .....	36
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	38
4.1	Definición de escenarios .....	38
4.1.1	Proceso base.....	38
4.1.2	Opciones de valorización de biomasa .....	43
4.1.3	Opciones de valorización de glicerina cruda .....	49
4.2	Razón de energía neta (NER).....	54
4.3	Análisis tecno-económico.....	56
4.3.1	Proceso base.....	56
4.3.2	Opciones de valorización para biomasa.....	57
4.3.3	Opciones de valorización para la glicerina .....	61
4.4	Análisis de ciclo de vida .....	63
4.4.1	Proceso base.....	63
4.4.2	Opciones de valorización de biomasa.....	64
4.4.3	Opciones de valorización de glicerina .....	68
4.5	Propuesta de biorrefinería.....	68
5.	CONCLUSIONES .....	73
6.	REFERENCIAS.....	75
	ANEXO I: ABREVIATURAS .....	94
	ANEXO II: FACTORES DE DIMENSIONAMIENTO DE EQUIPOS .....	96

ANEXO III: DIAGRAMAS DE PROCESO (ASPEN PLUS v8.6).....	98
A)    Proceso base .....	98
A1. Secado de biomasa .....	98
A2. Extracción química.....	99
A3. Esterificación ácida .....	100
A4. Transesterificación alcalina .....	101
B)    Digestión Anaerobia.....	102
C)    Pirólisis .....	103
D)    Refinación de Glicerina .....	103
E)    Producción de 1,2-PDO .....	104
ANEXO IV: CINÉTICAS DE REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN .....	106
ANEXO V: EMISIONES TOTALES DE LOS ESCENARIOS DE ESTUDIO .....	108



## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Condiciones de operación para cultivos de microalgas en estanque abierto y fotobiorreactores. ....	6
<b>Tabla 2.</b> Métodos de cosecha aplicados a microalgas. ....	8
<b>Tabla 3.</b> Métodos de extracción de aceite para microalgas. ....	12
<b>Tabla 4</b> Métodos de transesterificación del aceite de microalgas. ....	15
<b>Tabla 5.</b> Tratamientos de biomasa residual de microalgas en la obtención de productos energéticos. ....	18
<b>Tabla 6.</b> Procesos de conversión de la glicerina cruda en productos de alto valor. ....	22
<b>Tabla 7.</b> Características del aceite extraído y biomasa de <i>Chlorella vulgaris</i> (Lam & Lee, 2013; López González et al., 2014).....	28
<b>Tabla 8.</b> Condiciones de cultivo para la producción de biodiesel a partir de microalgas Davis et al, (2016).....	29
<b>Tabla 9</b> Opciones de valorización encontradas en la literatura para la biomasa residual y la glicerina cruda. ....	31
<b>Tabla 10.</b> Precios de materias primas, productos y servicios generales utilizados en la evaluación tecno-económica. ....	33
<b>Tabla 11</b> Clasificación de las opciones de valorización consideradas en este estudio. ....	38
<b>Tabla 12.</b> Condiciones de operación del proceso de extracción química (Sánchez Pineda, 2003).....	40
<b>Tabla 13.</b> Condiciones de operación consideradas para la conversión del aceite de microalga (Berrios, Siles, Martín, & Martín, 2007) .....	41
<b>Tabla 14</b> Balance de masa y requerimientos de electricidad del proceso de producción de biodiesel. ....	42
<b>Tabla 15.</b> Análisis elemental de la biomasa residual (K. Wang et al., 2013).....	43
<b>Tabla 16</b> Composición de biogás y digestato considerados para la simulación del proceso de digestión anaerobia.....	46
<b>Tabla 17.</b> Composiciones del biochar, bio-aceite y gas de pirólisis consideradas para la simulación del proceso (K. Wang et al., 2013).....	48
<b>Tabla 18</b> Parámetros cinéticos de la reacción de hidrogenólisis de la glicerina y reacciones de adsorción-desorción. ....	53

<b>Tabla 19.</b> Flujos asociados a los requerimientos y productos de los casos de estudio adicionales al proceso base. ....	54
<b>Tabla 20</b> Precios estimados para la biomasa microalgal como fertilizante de uso agrícola. ....	58



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Consumo de agua para la producción de 1 kg de biocombustible por tipo de biomasa (PRé Consultant, 2016; *Yang et al., 2011a).....	4
<b>Figura 2.</b> Reacciones de conversión de biodiesel: a) transesterificación y b) esterificación .....	13
<b>Figura 3.</b> Etapas del proceso de producción de biodiesel a partir de aceite de microalgas (base).....	26
<b>Figura 4</b> Comparación de insumos requeridos vs disponibles en el Estado de Yucatán. a) Volumen de agua y b) cantidad de CO <sub>2</sub> . .....	27
<b>Figura 5</b> Esquema de la metodología para construir la propuesta de biorrefinería de microalgas.....	32
<b>Figura 6</b> Límites del análisis de ciclo de vida del proceso simplificado para los casos de estudio. ....	35
<b>Figura 7</b> Interpretación de emisiones ambientales mediante expansión del sistema por ampliación (*glicerina de soya).....	36
<b>Figura 8</b> Diagrama de proceso de la obtención de biodiesel a partir de microalgas. Las secciones A y B del diagrama de flujo dependerán de las opciones de valorización ...	39
<b>Figura 9</b> Diagrama de bloques para el uso de la biomasa como fertilizante de venta (B1). .....	43
<b>Figura 10</b> Diagrama de bloques para el uso de la biomasa como nutriente en la etapa de cultivo (B2). ....	44
<b>Figura 11</b> Diagrama de bloques para el uso de la biomasa como materia prima en la generación de energía para uso interno (B3). ....	45
<b>Figura 12</b> Diagrama de bloques para el uso de la biomasa en la producción de biometano y fertilizante (B4). ....	45
<b>Figura 13</b> Diagrama de flujo de proceso de la digestión anaerobia (B4) de la biomasa residual. ....	46
<b>Figura 14</b> Diagrama de bloques para el uso de la biomasa en la producción de bio-aceite y bio-carbón a través de pirólisis (B5).....	47
<b>Figura 15</b> Diagrama de flujo de proceso de la pirólisis de biomasa residual .....	49

<b>Figura 16</b> Diagrama de bloques para el uso de la glicerina cruda como producto químico (G1).....	49
<b>Figura 17</b> Diagrama de bloques para el uso de la glicerina cruda en la producción de glicerina grado técnico (G2). .....	50
<b>Figura 18</b> Diagrama de flujo de proceso de la refinación de glicerina (G2) .....	51
<b>Figura 19</b> Diagrama de bloques para el uso de la glicerina en la producción de propilenglicol (G3). .....	51
<b>Figura 20</b> Diagrama de flujo de proceso de la hidrogenólisis de la glicerina cruda (G3). .....	52
<b>Figura 21</b> Valores de la razón de energía neta para las opciones evaluadas .....	55
<b>Figura 22</b> Distribución de costos del proceso base. a) Costos de capital y b) costos de operación. ....	56
<b>Figura 23.</b> Indicadores del análisis TEA para proceso base de obtención de biodiesel a partir de microalgas: a) Costos de operación vs Ingresos anuales y b) Flujo de caja ..	57
<b>Figura 24</b> Inversión de capital de las opciones de valorización de biomasa, adicional al proceso base.....	57
<b>Figura 25</b> Comparación de opciones de valorización para biomasa: a) Ingresos y costos de operación (Co) anuales. ....	58
<b>Figura 26</b> Flujo de caja de las opciones de valorización de biomasa .....	60
<b>Figura 27</b> Desempeño económico del biochar como acondicionador de suelo. a) Ingresos y costos de operación anuales y b) Flujo de caja.....	61
<b>Figura 28</b> Inversión de capital de las opciones de valorización para la glicerina, adicional al proceso base.....	61
<b>Figura 29</b> Comparación de las opciones de valorización para la glicerina: a) Ingresos y costos de operación anuales (Co) y b) Flujo de caja .....	63
<b>Figura 30</b> Porcentaje de cargas ambientales del proceso base y las opciones de valorización de biomasa frente al sistema de referencia. ....	65
<b>Figura 31</b> Distribución de impactos ambientales por etapas de proceso a) proceso base, b) Combustión de biomasa, c) Digestión anaeróbica y d) Pirólisis. ....	67
<b>Figura 32</b> Cargas ambientales del proceso base y las opciones de valorización de la glicerina frente al sistema de referencia. ....	68
<b>Figura 33</b> Comparación del análisis tecnoeconómico de la biorrefinería propuesta: a) Ingresos y costos de operación anuales (Co) y b) Flujo de caja.....	69

**Figura 34** Comparación del análisis de ciclo de vida de la biorrefinería propuesta: a) Emisiones por etapa y b) Porcentaje de carga ambiental respecto al sistema de referencia. .... 70

## INTRODUCCIÓN

El consumo energético mundial se basa en un 66.1% en los combustibles derivados del petróleo, del gas natural y del carbón. Los retos más importantes que enfrentará la sociedad en las próximas décadas será cubrir la creciente demanda de energía de forma segura y sustentable. Actualmente el sector de transporte en México demanda el 78% de los combustibles derivados de petróleo y su uso no es sustentable debido a las emisiones de gases efecto invernadero y su acumulación en la atmósfera. Si bien es cierto que existen otras fuentes de energía renovable para este sector, en el caso de México las tecnologías emergentes como el uso de hidrógeno y electricidad para transporte no serían convenientes debido a la extensión territorial que implica la transportación en todo el país. Esta situación demanda el desarrollo de nuevas tecnologías sustentables y renovables.

El biodiesel es uno de los principales sustitutos de diésel fósil en la industria del transporte y de acuerdo a IRENA, 2016, la energía en este sector a nivel internacional tendrá un crecimiento de 107 EJ en 2013 a 128 en 2030, así como un incremento del mercado de combustibles líquidos (gasolina, diésel, biocombustibles y otros) a más de 3,500 billones de litros para ese mismo año. Para que México pueda llegar a sustituir un 5% del diésel se necesitarían instalar 10 plantas industriales con capacidad de 100,000 t·a<sup>-1</sup> de biodiesel, o más de 140 plantas pequeñas con capacidad de 5,000 t·a<sup>-1</sup>, lo que implicaría aumentar de manera muy significativa el uso de áreas de cultivos oleaginosos para la obtención de aceite destinado a biocombustibles, por lo tanto la búsqueda de nuevas fuentes de obtención de aceites ha sido objeto de investigación en las últimas décadas. (SENER, 2006).

El aceite de microalgas es una opción atractiva debido a su alta productividad alcanzable en tierras no cultivables además de sus ventajas ambientales. Sin embargo, la producción de biodiesel por si sola no es viable debido a barreras económicas. Una opción para abordar este hecho es el aprovechamiento integral de todos los componentes de las microalgas en la obtención de biodiesel, energía y otros combustibles.

La biomasa residual, es decir, la biomasa que queda después del proceso de extracción de aceite para la producción de biodiesel ha sido valorizada en las últimas décadas puesto que contiene energía que puede ser aprovechada mediante tratamientos químicos, térmicos o biológicos que no requieren tecnologías novedosas y que existen de manera comercial. Por su parte la glicerina cruda obtenida del proceso de transesterificación del aceite, ha alcanzado una sobreproducción disminuyendo su valor en el mercado. Recientemente se han desarrollado nuevas formas de uso de la glicerina como materia prima de productos de valor agregado como son precursores de

biopolímeros, recubrimientos y colorantes, entre otros. Sin embargo, las aplicaciones a gran escala son muy limitadas.

Bajo el concepto de biorrefinería, se han planteado clasificaciones de acuerdo al tipo de materia prima o tipo de proceso. Sin embargo éstas no son homogéneas ya que en algunos casos se emplea más de una materia prima o distintos procesos tecnológicos en la misma biorrefinería, lo cual hace difícil decidir cuáles son más prometedoras y juzgar los riesgos económicos y tecnológicos. Se han llevado a cabo análisis económicos y ambientales de biorrefinerías de microalgas, no obstante se limitan en la evaluación de manera separada de ambos aspectos, debido a la dificultad de realizarlos en la infinidad de opciones disponibles para biorrefinación. Las evaluaciones de manera conjunta son muy limitadas y se enfocan en el sistema completo de biorrefinería haciendo el análisis mucho más complejo, por lo cual sus resultados solo se expresan en algunas categorías ambientales como GWP o en algún indicador económico como lo es el costo de operación.

La aplicación e integración de un enfoque de diseño de biorrefinería que evalúe las rutas de conversión propuestas a partir de la valorización de los co productos tanto económica como ambientalmente podría servir de base para reducir el número de alternativas propuestas así como para la identificación de las opciones más convenientes y su inclusión a los diseños ya existentes.

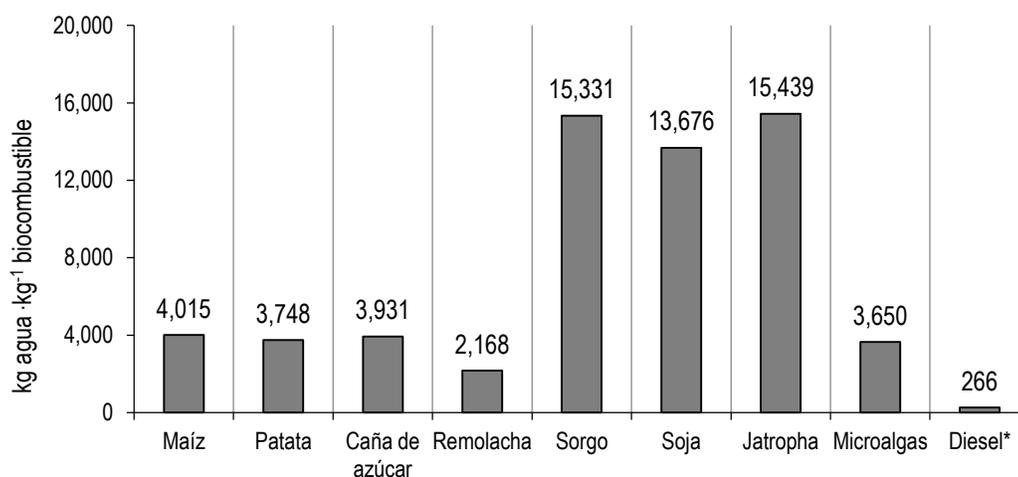
En en este estudio se propuso analizar de manera conjunta ambos aspectos, un análisis tecno-económico (TEA) y de ciclo de vida (ACV) de cada una de las opciones de valorización para la biomasa y la glicerina cruda, haciendo independientes cada uno de los resultados de las opciones respecto al proceso de producción de biodiesel. Esto contribuye a la simplificación en la interpretación y selección de opciones más favorables para la biorrefinería de microalgas.

## 1. ANTECEDENTES

Actualmente hay un gran interés por la producción de grandes cantidades de biomasa para la producción de combustibles renovables como alternativa a los combustibles fósiles. El principal motor para utilizar estas fuentes reside en que presentan un ciclo cerrado de dióxido de carbono, al retirar éste de la atmósfera mediante el proceso de fotosíntesis (Pragya, Pandey, & Sahoo, 2013; Suali & Sarbatly, 2012).

No obstante, el uso de biomasa proveniente de tierras agrícolas, en cultivos llamados de primera generación para la producción de biocombustibles puede incidir negativamente, no sólo por competir con el uso de la tierra para su producción, sino también en el encarecimiento de sus precios, lo que dificultaría el acceso a ellos para una gran cantidad de personas en distintas regiones y en el mundo. Existen alternativas en desarrollo para la obtención de biocombustibles que no afectarían la producción de alimentos, tal como el uso de residuos lignocelulósicos (pastos, bagazos, desechos vegetales) para hacer etanol, el uso de tierras no aptas para cultivos agrícolas y el aprovechamiento de fuentes no alimentarias de biomasa como la *Jatropha curcas* y las microalgas (Patiño Díaz & Valdés Delgado, 2011).

El uso de microalgas para la obtención de biocombustibles, en especial biodiesel, ha surgido como una opción promisoría, ya que son organismos fotosintéticos parecidos a las plantas, que utilizan el dióxido de carbono para liberar oxígeno y producir compuestos orgánicos como aceite y carbohidratos, que pueden transformarse en biocombustibles. Algunas especies de microalgas cultivadas bajo condiciones de estrés acumulan junto con lípidos y carbohidratos, ciertos metabolitos secundarios, los cuales son productos de alto valor y que podrían ser aplicados en la industria cosmética, farmacéutica o alimentaria. Entre las ventajas que presentan, es que son más eficaces en la asimilación de CO<sub>2</sub> y otros nutrientes con respecto a las plantas, acumulan entre 20 y 80% de triglicéridos, no requieren tierras cultivables, demandan menor consumo de agua fresca y pueden cultivarse en aguas salobres (Ahmad, Yasin, Derek, & Lim, 2011; Chisti, 2007). Si bien es cierto que se utilizan grandes cantidades de agua en la etapa de cultivo y cosecha, en comparación con combustibles fósiles (Chavez-Rodriguez & Nebra, 2010) las microalgas presentan una huella hídrica muy competitiva si se comparan con otros cultivos agrícolas como se observa en la Figura 1 (Batan, Quinn, & Bradley, 2013; Farooq, Suh, Park, & Yang, 2015; Yang et al., 2011b).



**Figura 1.** Consumo de agua para la producción de 1 kg de biocombustible por tipo de biomasa (PRé Consultant, 2016; \*Yang et al., 2011a)

A continuación, se presentan las etapas del proceso de obtención de biodiesel a partir de microalgas y los avances obtenidos hasta el momento.

### 1.1 Selección de la especie

La especie seleccionada para el proceso determinará los máximos obtenibles de productividad. Por supuesto también es importante elegir especies que puedan adaptarse a las condiciones del cultivo y que sea fácil la obtención del aceite intracelular durante la etapa de cosecha. Entre los criterios más importantes a considerar para la selección de la especie se encuentran: el contenido de lípidos, la tasa de crecimiento, la resistencia o adaptación al medio ambiente, la disponibilidad de agua y nutrientes, el perfil de ácidos grasos y la facilidad de ser cosechadas, así como la capacidad de obtener otros productos de alto valor agregado (H. Chen, Qiu, Rong, He, & Wang, 2015; Mata, Martins, & Caetano, 2010; Nwokoagbara, Olaleye, & Wang, 2015).

Los géneros más comunes de microalgas para la obtención de aceites son *Botryococcus*, *Chlorella*, *Dunaliella*, *Isochrysis*, *Chlamydomonas*, *Nannochloris*, *Nannochloropsis*, *Neochloris*, *Nitzschia*, *Phaeodactylum*, *Scenedesmus*, y *Porphyridium* spp. De éstas, *Chlorella* aparece como una de las más estudiadas para la producción de biodiesel. (Amaro, Guedes, & Malcata, 2011; Garibay Hernández, Vázquez-Duh, Sánchez Saavedra, M. del Pilar, Serrano Carreón, & Martínez Jiménez, 2009). El contenido de lípidos de estas especies varía según la literatura en un rango entre 2% a 40% y la cantidad de biodiesel que puede ser obtenido es directamente proporcional (Al-Hothaly et al., 2015; Amaro et al., 2011; Demirbas & Fatih Demirbas, 2011; Hariskos & Posten, 2014; Nwokoagbara et al., 2015).

## 1.2 Cultivo de microalgas

Los dos principales sistemas de cultivo son los sistemas abiertos conocidos comúnmente como estanques u “*open ponds*” (OP), y los fotobiorreactores (FBR) (A. Singh, Nigam, & Murphy, 2011).

En la Tabla 1 se presenta un resumen de las condiciones de operación empleadas en estanque abierto y fotobiorreactores para el cultivo de microalgas. El modelo más común de estanque abierto es el tipo circuito o “*raceway*” en el cual el medio de cultivo circula en forma de pista de carreras con mezclado y agitación a través de canales y paletas en todo el circuito (Brennan & Owende, 2010; X. Zhou, Yuan, Chen, & Ochieng, 2015; Zhu, Rong, & Zong, 2013). Presentan ventajas como: economía a gran escala, requerimientos bajos de energía, mantenimiento y limpieza sencillos (Brennan & Owende, 2010; Chisti, 2007; Costa & de Morais, 2014; Suali & Sarbatly, 2012). Las productividades de biomasa van de 15 a 45  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$  y en algunos casos mayores a 150  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ , los valores de la densidad celular rondan de 0.3 a 0.6  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , presentan fluctuaciones de temperatura y bajas tasas de fijación del  $\text{CO}_2$  así como la dependencia de la intensidad de luz proveniente del sol (Brennan & Owende, 2010; Ghasemi et al., 2012; Murthy, 2011). Los principales géneros cultivados comercialmente en reactores de estanque abierto son *Spirulina* y *Chlorella*. La fuente de nitrógeno a escala industrial se considera de la misma manera que en cultivos agrícolas, en los estudios relacionados con la economía del proceso resulta más favorable el uso de urea como fuente de nitrógeno. La aereación es llevada a cabo mediante agitadores mecánicos denominados “*paddlewheels*” y además se emplea un sistema de aspersores en el fondo del estanque con aire enriquecido de  $\text{CO}_2$  normalmente entre un 5 y 10%.

En las configuraciones de FBR el más conocido es el tubular donde el área de iluminación es la característica principal; otros diseños son de tipo panel, en espiral, de bolsa y de película. Las ventajas frente a los sistemas abiertos son: mayores productividades debido a que se tiene más control sobre las condiciones de cultivo, sus valores de concentración celular varían de 0.5 a 3.2  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (Murthy, 2011; R. N. Singh & Sharma, 2012; B. Wang, Lan, & Horsman, 2012). No obstante, la escalabilidad de los FBR es todo un reto ya que son más difíciles de limpiar, puede disminuir parcialmente la penetración de la luz solar con el tiempo y el costo de la construcción es de aproximadamente una orden de magnitud mayor que la de estanques abiertos (H. Chen et al., 2015; Masojídek & Torzillo, 2014; Ugwu, Aoyagi, & Uchiyama, 2008).

**Tabla 1.** Condiciones de operación para cultivos de microalgas en estanque abierto y fotobiorreactores.

Estanque abierto										
Productividad (g·m <sup>-2</sup> ·d <sup>-1</sup> )	Especie	Tiempo de cultivo (d)	Volumen (L)	Concentración de N (g·L <sup>-1</sup> )	Fuente de N	Iluminación (μmol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Tasa de aireación (vvm)	Ciclo Luz/Osc.	%CO <sub>2</sub> en aire	Referencia
178	<i>Chlorella luteoviridis</i>	25	150	0.18	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-	-	CN	0	Osundeko y Pittman (2014)
42	<i>Chlorella</i> sp.	10	600	-	-	80-120	0.008	12:12	10	Hena et al. (2015)
32.45	<i>Chlorella variabilis</i> .	20	360000	0.411	NaNO <sub>3</sub>	39050	-	CN	0	Bhattacharya et al. (2016)
38	<i>Chlorella vulgaris</i>	28	1000	-	-	-	0.0008	15:9	0	Bai et al. (2011)
25.2	<i>Nannochloropsis oculata</i>	-	310000	0.027	KNO <sub>3</sub>	1345	0.008	CN	11 – 14 <sup>b</sup>	Cheng et al. (2015)
190	<i>Nannochloropsis</i>	3	0.6	0.005	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	280-350	0.03	CN	100	San Pedro et al. (2015)
111	<i>Nannochloropsis</i> sp	12	380	0.16	NaNO <sub>3</sub>	81	0.1	CN	100	Das et al. (2015)
20.3	<i>Nannochloropsis</i> sp	6	25000	0.087	Urea	2250	0.0002	10:14	-	Das et al. (2015)
15.7	<i>Scenedesmus</i> sp	43	600	-	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1800	0.0008	14:10	0	Winckelmann et al. (2015)
Fotobiorreactor										
Productividad (g·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup> )	Especie	Tiempo de cultivo (d)	Volumen (L)	Concentración de N (g·L <sup>-1</sup> )	Fuente de N	Iluminación (μmol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Tasa de aireación (vvm)	Ciclo Luz/Oscuridad	%CO <sub>2</sub> en aire	Referencia
120	<i>Chlorella</i> sp	5	1	0.02	-	50	0.35	24:0	0	Boonchai et al. (2015)
527.5	<i>Chlorella</i> sp.	4-8	0.8	0.05	NaNO <sub>3</sub>	300	0.25	-	2	Chiu et al. (2008)
318	<i>Chlorella</i> sp.	8	1.8	0.22	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	200	0.2	-	-	Jazzar et al. (2015)
256	<i>Nannochloropsis</i> sp.	8	1.8	0.22	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	200	0.2	-	-	Jazzar et al. (2015)
34.6	<i>Chlorella</i> sp.	13	1500	0.104	NH <sub>4</sub> Cl	25	-	-	-	Min et al. (2011)
427	<i>Chlorella vulgaris</i>	10	1	-	-	150	0.5	-	5	Huo et al. (2015)
746	<i>Chlorella zofingiensis</i> G1	10	1	-	-	150	0.5	-	5	Huo et al. (2015)
74.2	<i>Chlorella vulgaris</i>	7	9	-	-	150	0.3	-	-	Lee et al. (2010a)
212	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	6	30	-	-	-	0.22	0	6.2	Gressler et al. (2014)

vvm: volumen de fluido por volumen de reactor por min;

### 1.3 Cosecha de biomasa

La elección de un método apropiado de cosecha depende de las características de la especie, el contenido de humedad, la concentración de sal, el daño celular permitido, las características de deformación, su densidad, tamaño y los productos finales deseados (Barros, Gonçalves, Simões, & Pires, 2015). Se han utilizado diversas estrategias como centrifugación, sedimentación, floculación, separación magnética, por ajuste de pH, flotación por aire disuelto y separación magnética. Cada uno de ellos muestra sus propias ventajas y desventajas; hasta el momento solamente la centrifugación y la floculación química son opciones económicamente viables (Amaro et al., 2011; Pragma et al., 2013; Ras, Lardon, Bruno, Bernet, & Steyer, 2011).

En la Tabla 2 se presentan algunos de los métodos utilizados para la cosecha de microalgas. La floculación es el proceso más utilizado en la industria, los floculantes más empleados son a base de aluminio y hierro que por ser compuestos metálicos pueden afectar de manera negativa la calidad de los productos deseados (J. Kim et al., 2013b). Recientemente se ha empleado el quitosano con eficiencias mayores al 95% y un bajo costo, siendo uno de los floculantes con más ventajas en el uso de microalgas no obstante su limitante deriva en la dificultad para separarse de las células debido a que es insoluble en agua (Rashid, Rehman, & Han, 2013). La autofloculación o ajuste de pH es otra tecnología de bajo costo, se basa en la remoción del CO<sub>2</sub> del medio incrementando el pH y neutralizando la superficie de las células cargadas negativamente lo que resulta en la floculación espontánea, o inducida a través de NaOH, aunque no son preferidos a escala industrial ya que causan cambios en la composición celular (Barros et al., 2015; Salim, Kosterink, Tchekoua Wacka, Vermuë, & Wijffels, 2014).

La filtración, es un método adecuado para la recuperación de microalgas. Sin embargo, los costos por mantenimiento, reemplazo de membranas y el sistema de presión dificultan su viabilidad a gran escala. El sistema por aire disuelto (DAF) ha sido empleado en aguas residuales y recientemente en la recuperación de microalgas, su principal desventaja es alto costo de la etapa de compresión (Laamanen, Ross, & Scott, 2016). La centrifugación es un método comúnmente aplicado en la industria, adecuado para la recuperación de metabolitos de alto valor pues la biomasa recuperada está libre de floculantes o productos químicos, que podrían causar alguna contaminación. Se puede aplicar a las especies de microalgas, y tiene una tasa de recuperación mayor al 95%, con una concentración de sólidos a la salida entre 15-25% (C. Chen, Chang, & Lee, 2015; Gerardo, Van Den Hende, Vervaeren, Coward, & Skill, 2015). Su principal desventaja es el alto consumo de energía lo que resulta en altos costos de operación, además de que las células podrían sufrir daño estructural debido al exceso de fuerza gravitacional (Ahmad, Yasin, Derek, & Lim, 2014; C. Chen et al., 2015). La separación magnética es un método económico y sencillo no obstante debido a la adición de metales en los recubrimientos magnéticos es propenso a contaminar los productos deseados.

**Tabla 2.** Métodos de cosecha aplicados a microalgas.

Floculación						
Floculante	Especie	Concentración (g·L <sup>-1</sup> )	t (min)	pH	Eficiencia (%)	Referencia
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	<i>Chlorella</i>	1.00	90	-	60	Papazi et al. (2010)
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	<i>Chlorella vulgaris</i>	8.50	-	-	85-95	Ras et al. (2011)
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	<i>Scenedesmus</i> sp	0.30	10	-	97	Chen et al. (2013)
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	<i>Chlorella</i> sp.	0.15	60	6	69.03	Sanyano et al. (2013)
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	<i>Dunaliella salina</i>	0.31	30	7.5	80	Pirwitz et al. (2015)
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	<i>Nannochloropsis oculata</i>	0.23	240	8.3	92	Shen et al. (2013)
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	<i>Chlorella minor</i>	0.27	30	-	>95	Chatsungnoen y Chisti. (2016)
AlCl <sub>3</sub>	<i>Chlorella</i>	0.50	60	-	80	Papazi et al. (2010)
AlCl <sub>3</sub>	<i>Dunaliella salina</i>	0.066	30	7.5	80	Pirwitz et al. (2015)
Almidón	<i>Chlorella protothecoides</i>	0.04	-	7.7	98	Letelier-Gordo et al. (2014)
Ca(OH) <sub>2</sub>	<i>Scenedesmus</i> sp	0.40	120		90	Chen et al., (2013)
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	<i>Chlorella</i> sp.	1.06	-	3.04	99	Kim et al.(2015)
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	<i>Chlorella</i>	0.75	240	-	80	Papazi et al. (2010)
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	<i>Dunaliella salina</i>	0.28	30	7.5	90-97	Pirwitz et al. (2015)
FeCl <sub>3</sub>	<i>Scenedesmus</i> sp	0.15	2	-	97	Chen et al. (2013)
FeCl <sub>3</sub>	<i>Chlorella</i> sp.	0.56	-	3.13	99	Kim et al.(2015)
FeCl <sub>3</sub>	<i>Chlorella</i> sp.	0.14	40	8.1	56.54	Sanyano et al.(2013)
Quitosano	<i>Chlorella sorokiniana</i>	0.02	30	6	99	Xu et al. (2013)
Quitosano	<i>Chlorella sorokiniana</i>	0.002	30	6	99	Xu et al. (2013)
Quitosano	<i>Chlorella</i> sp.	0.20	-	-	99.7	Chang y Lee. (2012)
Quitosano	<i>Chlorella</i> sp.	0.01	20	-	95	Ahmad et al. (2014)
Quitosano	<i>Chlorella vulgaris</i>	0.12	3	6	99	Rashid et al. (2013)

<b>Floculación por ajuste de pH</b>						
Reactivo	Especie	Concentración (M)	t (min)	pH	Eficiencia (%)	Referencia
Ca(OH) <sub>2</sub>	<i>Scenedesmus obliquus</i>	-	60	12	~90	(Castrillo, Lucas-Salas, Rodríguez-Gil, & Martínez, 2013)
Ca(OH) <sub>2</sub>	<i>Chlorella vulgaris</i>	-	60	12	~70	(Castrillo, Lucas-Salas, Rodríguez-Gil, & Martínez, 2013)
HNO <sub>3</sub>	<i>Scenedesmus sp.</i>	1	15	4	>90	(J. Liu et al., 2013)
KOH	<i>Chlorella sp.</i>	5	24	10.2	35.09	(Sanyano, Chetpattananondh, & Chongkhong, 2013)
NaOH	<i>Chlorella vulgaris</i>	-	-	11	95	(Ras et al., 2011)
NaOH	<i>Chlorella vulgaris</i>	0.5	-	11-12	99	(Vandamme, Foubert, Fraeye, Meesschaert, & Muylaert, 2012)
NaOH	<i>Scenedesmus sp</i>	5	-	11.5	97	(L. Chen et al., 2013)
NaOH	<i>Chlorella sp.</i>	5	24	10.2	45.77	(Sanyano, Chetpattananondh, & Chongkhong, 2013)
NaOH	<i>Nannochloropsis oculata</i>	1	10	10.5	87	(Şirin & Sillanpää, 2015)
NaOH	<i>Nannochloropsis oculata</i>	0.5	240	11	90	(Shen, Cui, & Yuan, 2013)
NaOH	<i>Scenedesmus obliquus</i>	1	60	12	~80	(Castrillo, Lucas-Salas, Rodríguez-Gil, & Martínez, 2013)
NaOH	<i>Chlorella vulgaris</i>	1	60	12	<40	(Castrillo, Lucas-Salas, Rodríguez-Gil, & Martínez, 2013)
NaOH	<i>Dunaliella salina</i>	1	-	12	>90	(Besson & Guiraud, 2013)
NaOH	<i>Chlorella vulgaris</i>	1	10	10.6	90	(Wu et al., 2012)
NaOH	<i>Scenedesmus sp</i>	1	10	10.6	90	(Wu et al., 2012)
NaOH	<i>Nannochloropsis oculata</i>	1	10	9.3	90	(Wu et al., 2012)
NaOH	<i>Nannochloropsis oculata</i>	0.03	30	8.5	96	(Sales & Abreu, 2015)
NaOH	<i>Chlorella vulgaris</i>	1	480	11	~90	(Nguyen, Frappart, Jaouen, Pruvost, & Bourseau, 2014)
<b>Filtración</b>						
Especie	Membrana	Área efectiva (m <sup>2</sup> )	P (bar)	CFV* (m·s <sup>-1</sup> )	Eficiencia %	Referencia
<i>Chlorella. sp.</i>	Celulosa acetato	7.07×10 <sup>-4</sup>	1.5	0.4	95	(Ahmad, Yasin, Derek, & Lim, 2014)

\*CFV: Velocidad de flujo transversal o “Cross Flow Velocity”

<b>Flotación por aire disuelto (DAF)</b>						
<b>Especie</b>	<b>Floculante</b>	<b>pH</b>	<b>P (kPa)</b>	<b>% Reciclo</b>	<b>Eficiencia (%)</b>	<b>Referencia</b>
<i>Chlorella zofingiensis</i>	Quitosano	7	-	20	81	Zhang et al. (2014)
<i>Chlorella zofingiensis</i>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	6.2	550	20	90	Zhang et al. (2012)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	7	450	12	-	Henderson et al. (2008)
<i>Dunaliella salina</i>	Inducción pH	10	607	33	90	Besson y Guiraud. (2013)
<i>Tetraselmis sp.</i>	Quitosano	7	607	-	90	Kwon et al. (2014)
<i>Tetraselmis sp.</i>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	6	607	-	>90	Kwon et al. (2014)
<i>Tetraselmis sp.</i>	Fe <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6	607	-	80	Kwon et al. (2014)
<i>Chlorella</i>	Polímero Catiónico	-	450	33	84.9	Wiley et al, (2009)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	7	450	12	94.8	Henderson et al. (2010)

<b>Centrifugación</b>							
<b>Velocidad</b>	<b>Especie</b>	<b>Potencia HP</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Flujo (L·min<sup>-1</sup>)</b>	<b>t (min)</b>	<b>Eficiencia (%)</b>	<b>Referencia</b>
3000×g	<i>Nannochloris sp.</i>	1.5	-	0.94	10	94	Dassey y Theegala. (2013)
9856×g	<i>Chlorella vulgaris</i>	-	-	-	10	99	Tran et al. (2013)
4000 rpm	<i>Chlorella sp.</i>	-	30	-	10	97	Lee et al. (2013)
17600×g	<i>Chlorella vulgaris</i>	-	-	-	15	-	Farooq et al. (2015)
6500 rpm	<i>Chlorella sp.</i>	-	-	-	10	-	Sathish et al. (2015)
6500 rpm	<i>Scenedesmus sp.</i>	-	-	-	10	-	Sathish et al. (2015)
4000 rpm	<i>Chlorella sp.</i>	-	-	-	10	100	Ahmad et al. (2014)

<b>Separación magnética</b>						
<b>Material</b>	<b>Especie</b>	<b>Adsorción (g·g<sup>-1</sup>-part)</b>	<b>t (min)</b>	<b>pH</b>	<b>Eficiencia (%)</b>	<b>Referencia</b>
DEADE	<i>Chlorella vulgaris</i>	40	5	4	90	Wang et al. (2015)
PPDA (Fe <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> )	<i>Chlorella sp.</i>	-	>15	-	99	Wang et al. (2015)
SILICA	<i>Chlorella vulgaris</i>	30	5-10	8	>95	Cerff et al. (2012)

## 1.4 Extracción de aceite

La extracción de lípidos es una de las etapas más importantes y costosas de todo el proceso; esto ha generado la búsqueda de nuevas técnicas de extracción que obtengan mayores rendimientos (g de aceite  $\cdot$ g<sup>-1</sup> de biomasa seca) y que no cause daño celular, permitiendo la extracción de otros componentes de alto valor agregado. La extracción de aceite en microalgas no debería ser utilizando métodos diseñados para cultivos agrícolas, debido a que la morfología de éstas es distinta a la de los cultivos terrestres, las células de las microalgas son pequeñas y están cubiertas con una pared celular relativamente gruesa. Sin embargo, en la actualidad se emplean las tecnologías convencionales debido a la eficiencia probada de los equipos y a su economía a gran escala. Entre los más empleados se encuentran: presión mecánica, por solventes y extracción con fluidos supercríticos (ver Tabla 3).

La presión mecánica se utiliza mayormente para la extracción en semillas de cultivos, utiliza una prensa mecánica para romper las células y comprimir el aceite de la biomasa seca y se puede extraer aproximadamente el 75% de aceite (Mubarak, Shaija, & Suchithra, 2015). Su principal inconveniente es la naturaleza unicelular de las microalgas, puesto que al prensarse podría haber células que fluyan con el agua a través de los microcanales de los equipos. Además, algunas especies de microalgas poseen paredes celulares rígidas que no permiten la liberación del aceite solamente con la fuerza que ejerce el prensado (Rawat, Ranjith Kumar, Mutanda, & Bux, 2013). Otros métodos de extracción mecánicos son ultrasonido y microondas.

La extracción de aceite de microalgas por solventes comúnmente utiliza hexano, cloroformo, metanol, dimetiléter, entre otros. El más comercial es el *n*-hexano, el cual posteriormente se destila para recuperar el aceite (Rawat et al., 2013). La elección del solvente o una mezcla de solventes depende en gran medida de los productos a ser extraídos, no solo se utiliza para extraer aceites sino también pigmentos, algunos pueden ser tóxicos o inhibir ciertos metabolitos deseables (Brennan & Owende, 2010). Este método puede alcanzar rendimientos superiores al 95% y el costo del solvente es relativamente bajo (Halim, Danquah, & Webley, 2012; Pragma et al., 2013).

Una alternativa es la extracción mediante fluidos supercríticos, recomendada en la recuperación de componentes valiosos (Yen, Yang, Chen, Jesisca, & Chang, 2015). Su principal inconveniente son los costos elevados debido al equipo requerido (Mata, Martins, & Caetano, 2012; Yen et al., 2015). Además, es una técnica laboriosa y por tanto menos eficiente para fines comerciales o producción a gran escala (Suali & Sarbatly, 2012).

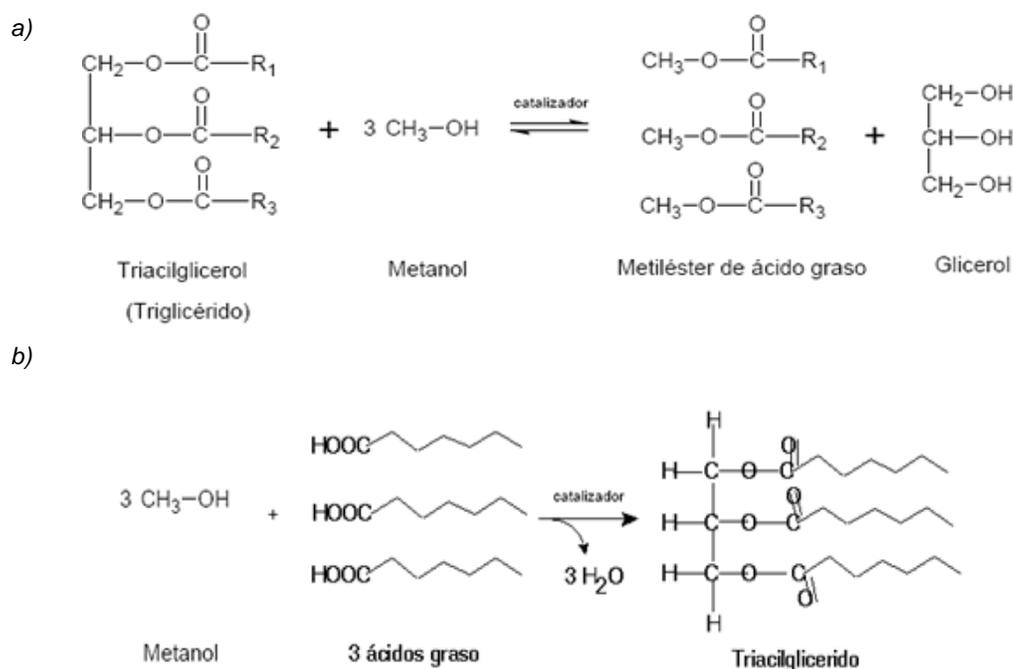
**Tabla 3.** Métodos de extracción de aceite para microalgas.

Especie	Condición de biomasa	Solventes	Razón solvente-biomasa	T(°C)	p(bar)	t (min)	Rendimiento (%)*	Referencia
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	Húmeda	Cloroformo/Metanol (2:1)	-	100	-	-	9	Yoo et al. (2012)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Seca	Etanol	40:1	25	-	20	10	Dos Santos et al. (2015)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Seca	Hexano	40:1	25	-	20	~4	Dos Santos et al. (2015)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Seca	Cloroformo/Metanol (1:1)	1:1	-	-	-	~7	Lee et al. (2010b)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Seca	Diclorometano/Metanol (1:1)	18:1	37	-	60	8.4	Jeon et al.(2013)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Seca	Cloroformo/Metanol (1:1)	1:1	-	-	-	~10	Lee et al. (2010b)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Liofilizada	Hexano	-	25	-	360	13.2	Park et al. (2014)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Liofilizada	Hexano-Metanol (7:3)	-	25	-	360	28.9	Park et al. (2014)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Liofilizada	Cloroformo/Metanol (2:1)	-	25	-	360	37	Park et al., (2014)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Seca	Cloroformo/Metanol (2:1)	72:1	25	-	20	16	Dos Santos et al. (2015)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Seca	Cloroformo/Metanol (1:2)	15:1	25	-	20	~7	Dos Santos et al. (2015)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Seca	Cloroformo/Metanol/Agua(3.3:2.3:1)	50:1	40	-	180	27.4	Valizadeh-Derakhshan et al. (2015)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Liofilizada	CO <sub>2</sub> supercrítico	-	60	600	180	10	Safi et al. (2014)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Seca	Cloroformo/Metanol (1:1)	1:1	-	-	-	7.9	Lee et al. (2010b)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Seca	Cloroformo/Metanol (1:1)	1:1	-	-	5	7.4	Lee et al. (2010b)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Seca	Cloroformo/Metanol (1:1)	1:1	-	-	-	~10	Lee et al. (2010b)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Liofilizada	Hexano	-	120	-	60	33.7	Park et al. (2014)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Seca	Hexano/Metanol/Acetona (1.17:1:0)	50:1	40	-	240	14.3	Valizadeh-Derakhshan et al. (2015)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Seca	Cloroformo/Metanol/Etanol (1.5:1:0)	50:1	40	-	240	19.9	Valizadeh-Derakhshan et al. (2015)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Liofilizada	CO <sub>2</sub> supercrítico	-	60	600	180	9	Safi et al. (2014)
<i>Nannocloropsis oculata</i>	Seca	CO <sub>2</sub> supercrítico	-	70	35 MPa	270	28.4	Bjornsson et al. (2012)
<i>Schizochytrium limacinum</i>	Seca	CO <sub>2</sub> /Etanol (1:1)	1:1	40	350	120	33.9	Tang et al. (2011)

\*Rendimiento de aceite: g de aceite·g<sup>-1</sup> de biomasa

## 1.5 Producción de biodiesel

El biodiesel derivado de microalgas presenta propiedades similares que el diesel estándar. El método más utilizado para la obtención del biodiesel es a partir del aceite mediante la transesterificación de los triglicéridos (ver Figura 2a) usando un catalizador homogéneo ácido o alcalino, los más utilizados a escala industrial son el NaOH, KOH y el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dando como resultado una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) llamados biodiesel y glicerina como subproducto (Mandal, Patnaik, Singh, & Mallick, 2013). El proceso alcalino es muy sensible al contenido de humedad (>0.5%) y al contenido de ácidos grasos libres o *free fatty-acids* (FFA>1%), los cuales promueven la formación de jabones disminuyendo la eficiencia del proceso. Es por esto que previo a la transesterificación se requiere la remoción de agua y una esterificación previa (ver Figura 2b) a fin de disminuir el contenido de FFA (Mata et al., 2012).



**Figura 2.** Reacciones de conversión de biodiesel: a) transesterificación y b) esterificación

### 1.5.1 Procesos emergentes para la producción de biodiesel

Existen varias investigaciones emergentes respecto al proceso de transesterificación, el principal objetivo es la reducción del tiempo de reacción y la

posibilidad de operar en modo continuo, ejemplos de estos procesos incluyen la extracción y conversión en una sola etapa de los lípidos a biodiesel; transesterificación *in situ* usando co-solventes donde se elimina la etapa de extracción (Mandal et al., 2013); transesterificación ultrasónica y de microondas, así como el uso de enzimas. La principal desventaja de estos procesos es el tipo de tecnología utilizada y probada únicamente a pequeña escala, así como las condiciones de operación supercríticas (Pragya et al., 2013). A continuación, en la Tabla 4 se presentan algunas investigaciones referentes al proceso tradicional de transesterificación y procesos emergentes. A pesar de los avances, en la actualidad la producción de biodiesel presenta retos económicos que dificultan su viabilidad. Una opción para mejorarla sería a través del cultivo de microalgas para la obtención simultánea de biocombustibles y productos de alto valor en un concepto de biorrefinería (Markou & Nerantzis, 2013; J. Singh & Gu, 2010).

## 1.6 Biorrefinería de microalgas

De acuerdo con la Agencia Internacional de Energía (IEA): “La biorrefinación es el procesamiento sostenible de la biomasa en un espectro comercializable de productos y energía” (IEA, 2014). El principal incentivo para fomentar la implantación de una plataforma de biorrefinería es la sustitución de las materias primas industriales y energéticas basadas en combustibles fósiles con fuentes de biomasa "verdes". Sin embargo, el logro de estos objetivos energéticos requiere motivaciones económicas para apoyar la conversión de materiales biológicos en combustibles renovables. Dado que los combustibles suelen ser de bajo valor independientemente de la materia prima, este incentivo financiero se puede satisfacer utilizando sistemas de biorrefinería que produzcan productos de alto valor al mismo tiempo. Bajo este esquema se han planteado clasificaciones de biorrefinerías basadas en el tipo de materia prima o tipo de proceso. No obstante, estas clasificaciones no son homogéneas ya que en algunos casos se emplea más de una materia prima o proceso tecnológico.

La producción de biomasa de microalgas y la conversión a combustibles y productos químicos no es nueva. La mayor parte del trabajo científico realizado es relativamente reciente, las principales aplicaciones a nivel industrial están dirigidas a nutrición, acuicultura y farmacéutica. Por ejemplo, las instalaciones de Cognis Australia Pty Ltd, Australia es el mayor productor de betacarotenos y carotenoides a partir de algas (Holm-Nielsen & Ehimen, 2014). Todavía no existe una aplicación a gran escala para aplicaciones no alimentarias, la principal razón es que algunas de las tecnologías clave aún no están lo suficientemente maduras para la implementación del mercado comercial. Una aplicación a nivel demostrativo es la planta Ecoduna en Australia en la que además de la obtención de biocombustibles produce compuestos Omega-3/6, fertilizante, energía y calor con una capacidad anual mayor a 200 t·ha<sup>-1</sup> (IEA, 2014).

**Tabla 4** Métodos de transesterificación del aceite de microalgas.

<b>Transesterificación alcalina</b>									
<b>Especie</b>	<b>Catalizador</b>	<b>(%)</b>	<b>Solvente</b>	<b>Razón solvente/aceite</b>	<b>t (min)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>FAME (%)*</b>	<b>Referencia</b>	
<i>Chlorella</i> sp.	NaOH	1	Metanol	-	-	-	7.2	Mathimani et al. (2015)	
<i>Chlamydomonas</i> sp	NaOH	0.50	Metanol	-	15	65	97.2	Chen et al. (2015b)	
<i>Scenedesmus</i> sp	NaOH	0.50	Metanol	10:1	120	60	55.07	Kim et al. (2014)	
<i>Chlorella</i> sp.	NaOH	0.50	Metanol	-	40	90	<10	Kumar et al., (2014)	
<i>Chlorella</i>	NaOH	0.35	Metanol	600:1	45	60	71	Velasquez-Orta et al. (2012)	
<i>Chlorella vulgaris</i>	NaOH	0.50	Metanol	-	15	45	101	Chen et al. (2015b)	
<b>Transesterificación ácida (directa)</b>									
<b>Especie</b>	<b>Humedad (%)</b>	<b>Catalizador</b>	<b>Razón catalizador/aceite</b>	<b>Solvente</b>	<b>Razón solvente/biomasa</b>	<b>t</b>	<b>T (°C)</b>	<b>FAME (%)</b>	<b>Referencias</b>
<i>Chlorella vulgaris</i>	-	-	-	Metanol-acetil cloruro (1:9)	80:1	45 min	80	76.9	Chu et al. (2015)
<i>Nannochloropsis oceanica</i>	65	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	Cloroformo-Metanol (2:1)	3.33	90 min	95	90.6	Im et al. (2014)
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	90	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	Hexano-Metanol (2:1)	-	180 min	120	92.5	Cao et al. (2013)
<i>Chlorella</i> sp.	0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.35:1	Metanol	600:1*	19 h	60	92	Velasquez-Orta et al. (2013)
<i>Chlorella</i> sp.	1.5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.35:1	Metanol	600:1*	19 h	60	80	Velasquez-Orta et al. (2013)
<i>Chlorella</i> sp.	10	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.35:1	Metanol	600:1*	19 h	60	61	Velasquez-Orta et al. (2013)
<i>Chlorella</i> sp.		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3%	Metanol	0.12:1	150 min	65	45.26	Mathimani et al. (2015)
<i>Chlorella vulgaris</i>		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.35:1	Metanol	180:1*	360 min	60	95	Lam y Lee (2013)

\*razón molar sovente-aceite

<b>Transesterificación supercrítica</b>								
<b>Especie</b>	<b>Alcohol</b>	<b>Razón Metanol/biomasa</b>	<b>Humedad biomasa (%)</b>	<b>t (min)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>P (kPa)</b>	<b>FAME (%)</b>	<b>Referencia</b>
<i>Chlorella</i> sp.	Metanol	10:1	75	50	256	-	45.62	Jazzar et al. (2015)
<i>Nannochloris</i> sp.	Metanol	10:1	75	50	265	-	21.79	Jazzar et al. (2015)
<i>Nannochloropsis</i> sp.	Metanol	9:1	90	25	255	-	85.8	Patil et al. (2011)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Metanol	4:1	75	60	290	10430	1.41	Najafabadi et al. (2015)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Metanol	16:1	-	60	290	8019	~4.6	Najafabadi et al. (2015)
<b>Esterificación seguida de transesterificación</b>								
<b>Especie</b>	<b>FFA (%)</b>	<b>Catalizador</b>	<b>Razón catalizador/ aceite (%)</b>	<b>Razón Metanol/aceite (v/w)</b>	<b>t (min)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>FAME (%)</b>	<b>Referencia</b>
<i>Chlorella</i> sp.	6.04	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	0.12	120	65	43.92	Mathimani et al. (2015)
	-	NaOH	1	-	-	-	-	
<i>Chlorella sorokiniana</i>	6.01	Amberlyst-15	30	-	60	90	94.87	Dong et al. 2013
	-	KOH	0.30	-	10	90	-	
<i>Chlorella</i> sp.	-	NaOH	0.50	0.01	20	90	~10	Kumar et al. (2014)
	-	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	0.01	20	90	~40	
<i>Chlorella</i>	7.0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.5	-	-	-	95	Ajayebi et al. (2013)
	-	NaOH	1	-	-	-	-	
<i>Chlorella vulgaris</i>	7.0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.5	-	-	-	95	Gnansounou et al. (2016)
	-	NaOH	1	-	-	-	-	
<b>Asistido por microondas</b>								
<b>Especie</b>	<b>Catalizador/ solvente</b>	<b>Razón catalizador/biomasa</b>	<b>Razón solvente/biomasa</b>	<b>t (s)</b>	<b>Potencia (W)</b>	<b>FAME (%)</b>	<b>Referencia</b>	
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Metanol	-	-	360	500	27.0	Cheng et al. (2014)	
<i>Chlorella</i> sp.	NaOH/Etanol	2%	500:1	360	350	18.8	Martinez-Guerra et al. (2014)	

\*% expresado en g FAME·g<sup>-1</sup> de lípidos

### 1.6.1 Aprovechamiento de la biomasa residual

La biomasa residual o “*Lipid extracted algae*” (LEA) es una fuente de carbohidratos y proteínas con un buen contenido de minerales que puede ser aprovechada para la generación de energía y combustibles a través de métodos termoquímicos o en la obtención de fertilizantes y compuestos (Ansari et al., 2015). Se han planteado rutas de proceso para el aprovechamiento de la biomasa residual de microalgas. Sin embargo, la disponibilidad de los datos de estas propuestas son muy limitadas (Brunet et al., 2012; E. Sánchez, Ojeda, El-Halwagi, & Kafarov, 2011; Song et al., 2015). Los procesos llevados a industrialización debido a la madurez tecnológica son la pirólisis y la digestión anaerobia, este último considerado como el principal aprovechamiento de la biomasa después de ser desgrasada.

La Tabla 5 ilustra los trabajos realizados hasta el momento con biomasa de microalgas, en la mayoría de los estudios de pirolisis, la biomasa es desgrasada debido al proceso de extracción previo en la producción de biodiesel. A pesar de esto, en algunos casos esta biomasa se procesa directamente para la obtención de otros combustibles en donde no es necesario llevar a cabo la extracción de aceite, por lo cual solamente se aplica el proceso de deshidratación. En este proceso de pirólisis, la biomasa se degrada térmicamente bajo condiciones controladas, provocando que se rompa su estructura química en compuestos gaseosos, líquidos y/o sólidos como el bio-aceite, el gas de pirolisis y el bio-carbón o “*biochar*”, recursos que son utilizados como fuentes de energía y aditivo fertilizante, respectivamente (Khoo, Koh, Shaik, & Sharratt, 2013). Este proceso depende de muchos factores de los que se derivan los diferentes tipos de pirólisis como son: el tiempo de residencia, la tecnología utilizada, la velocidad de calentamiento y la temperatura del proceso. Los rendimientos reportados para *Chlorella* varían de 35 hasta 68% de bio-aceite para materias primas con bajo contenido de humedad lo cual representa una desventaja temporal ya que requiere de un pre-tratamiento. Sin embargo, en la industria este proceso cuenta con tecnologías maduras y se considera un método viable para la producción a gran escala de biocombustibles (K. Wang, Brown, Homsy, Martinez, & Sidhu, 2013).

Por otra parte, la digestión anaerobia es un proceso simple y económico para obtener energía. Los rendimientos de este proceso varían de 239 a 439 mL·g<sup>-1</sup> VS y depende en gran medida de las etapas de cosecha de la biomasa, de su composición y de la relación C/N así como de las condiciones de temperatura, pH, sustrato, etc. (Alzate, Muñoz, Rogalla, Fdz-Polanco, & Pérez-Elvira, 2014). Es un proceso idóneo para el aprovechamiento de los carbohidratos retenidos, además es de bajo costo pero con eficiencias que van desde un 20 a 40% (Ledda et al., 2015; J. Singh & Gu, 2010; Tan, Show, Chang, Ling, & Lan, 2015; Ward, Lewis, & Green, 2014).

**Tabla 5.** Tratamientos de biomasa residual de microalgas en la obtención de productos energéticos.

Pirólisis de la biomasa						Rendimiento (%)			
Especie	Condición de biomasa	Vel. calentamiento (°C·min <sup>-1</sup> )	Tipo	T (°C)	t (min)	Bio-aceite	Biochar	Gas	Referencia
<i>Chlorella vulgaris</i>	Desgrasada	-	Rápida	500	-	53	31	10	Wang et al. (2013)
<i>Spirulina</i> sp.	Deshidratada	8	Lenta	450-600	60	45	32	26	Chaiwong (2013)
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	Desgrasada	5	-	410-430	5	8.21-28.78	59	2.01-12.09	Kim et al. (2015)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Deshidratada	40	-	1000	10	-	27.4	-	Lopez-Gonzalez et al. (2014)
<i>Scenedesmus almeriensis</i>	Deshidratada	40	-	1000	10	-	24.8	-	Lopez-Gonzalez et al. (2014)
<i>Chlorella</i>	Desgrasada	5-25	Lenta	400-500	-	40	-	-	Zhao et al. (2015)
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	Desgrasada	10	Lenta	600	-	45.13	29.34	~27	Francavilla et al. (2015)
<i>Chlorella/Spirulina</i>	Deshidratada	-	-	450	-	36	-	-	Chiaromonti et al. (2016)
<i>Chlorella</i> sp	Deshidratada	-	Microondas	600	20	28.6	25	27	Du et al. (2011)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Desgrasada	-	Rápida	400	-	68	25	22	Belotti et al. (2014)
<i>Chlorella p.</i>	Deshidratada	600	-	477	-	55.3	39.7	36.3	Demirbas (2006)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Deshidratada	10	Lenta	500	-	41	34	25	Grierson et al. (2009)
Digestión anaerobia									
Especie	Relación C/N	Tasa de carga (g VS*·L <sup>-1</sup> )	T (°C)	Rendimiento CH <sub>4</sub> (mL·g <sup>-1</sup> VS)	Referencia				
<i>Chlorella vulgaris</i>	1.01	9000 mg (COD)	35	439	Dogan-Subas (2016a)				
<i>Scenedesmus</i> sp.	-	2	35	139	Tran et al. (2014)				
<i>Chlorella</i>	8.53	5	35	302	Ehimen et al. (2011)				
<i>Chlorella vulgaris</i>	5.3	2000 mg (COD)	35	336	Li et al. (2015)				
<i>Chlorella vulgaris</i>	-	2	55	322	Lu et al. (2013)				
<i>Chlorella vulgaris</i>	-	5	37	286	Lakaniemi et al. (2011)				
<i>Chlorella vulgaris</i>	6	1	35	240	Ras et al. (2011)				

\*VS: sólidos volátiles

COD: demanda química de oxígeno

### 1.6.2 Aprovechamiento de la glicerina cruda

Al final de la transesterificación se obtienen dos productos principales en relación 10:1: el biodiesel y glicerina cruda, que contiene agua, metanol, sales inorgánicas y una variedad de impurezas que limitan su aplicación y comercialización (Pagliaro & Rossi, 2008). La glicerina cruda tuvo su aplicación como suministro a la industria oleoquímica hasta 2003. Cuando la producción de biodiesel se incrementó significativamente hasta 2006, la abundante producción de glicerina saturó el mercado causando una baja en los precios de la glicerina cruda y refinado, los cuales rondan de \$0.2 a \$0.7 USD·kg<sup>-1</sup>. El procesamiento de la glicerina obtenido como co-producto del biodiesel ha tomado gran interés como una forma de manejarlo y mejorar la sustentabilidad de las plantas de biodiesel (Ye & Ren, 2014). Algunos procesos aplicados a la glicerina se resumen en la Tabla 6. Además de las características de los procesos, la economía y el impacto ambiental asociado juegan un papel importante en el diseño exitoso de la biorrefinería. Las herramientas más utilizadas para determinar la viabilidad de un proceso son el análisis tecno-económico y el análisis de ciclo de vida.

## 1.7 Análisis tecno-económico

El análisis tecno económico (TEA) de los procesos en la industria química es un aspecto fundamental para la toma de decisiones ya que permite comparar alternativas de diseño y de proyectos. Al analizar los costos industriales, se deben tener en cuenta los costos debidos a la inversión de capital, los costos de producción y los gastos generales, incluyendo los impuestos a las ganancias. Delrue et al., (2012) consideran opciones de proceso para el cultivo de las microalgas, el secado de biomasa, la extracción de aceite y los procesos de conversión tanto de la biomasa residual (torta) como del aceite en el proceso de producción de energéticos teniendo en cuenta un costo de producción para los estanques raceway entre 8-50 €·m<sup>-3</sup>. De esta evaluación se concluyó que el costo de producción es demasiado elevado para alcanzar la viabilidad económica de los biocombustibles.

Otra evaluación para la obtención de biocombustible a partir de aceite de microalga realizada por Davis (2011) mostró que para alcanzar una tasa interna de retorno del 10% el precio del aceite debía ser de 2.25 USD·L<sup>-1</sup> que comparado con el costo de producción del diésel (0.68 USD·L<sup>-1</sup>) se reitera que la producción de combustibles a base de microalgas no es competitiva hasta el momento. Por su parte Manganaro et al. (2015) concluyen que la producción de nutraceuticos contribuye a la reducción de 0.04 USD·L<sup>-1</sup> el precio del aceite hidrotratado. Abdo et al. (2016) comparan el costo de capital, de manufactura, así como el retorno de inversión para *Spirulina máxima* y *Microcystis aeruginosa*. Los resultados indican que el costo de inversión para el caso de la *Spirulina* fue de 2,407 USD·t<sup>-1</sup> de biodiesel, el costo de manufactura 4,528

USD·t<sup>-1</sup> y el retorno de inversión de 86.92%. En el caso de *Microcystis* los valores fueron 41,986 USD·t<sup>-1</sup> para el costo de inversión, 25,839 USD·t<sup>-1</sup> en costo de manufactura y finalmente un retorno de inversión negativo de -56.5%, siendo *Spirulina* la especie más favorable según el autor para la producción de biodiesel. Por su parte Cheali et al. (2015) estudiaron la optimización de un diseño de biorrefinería utilizando un criterio tecnoeconómico, se formuló una superestructura representando un amplio rango de tecnologías para el procesamiento de microalgas y productos finales. Se formuló y resolvió un problema de optimización para identificar el diseño óptimo el cual incluyó licuefacción hidrotérmica y transesterificación ácida; los autores concluyen que existen diferencias en las soluciones bajo diferentes esquemas como el precio en el mercado, el costo de la materia prima o el contenido de aceite.

## 1.8 Análisis de ciclo de vida

El análisis de ciclo de vida (ACV) es una herramienta fundamental en la evaluación de tecnologías de proceso alternativas y sus resultados resaltan áreas de oportunidad para la mejora. Mide el impacto ambiental a través del inventario de las materias primas y energía utilizadas durante todo el ciclo de vida del producto. Los resultados de este análisis pueden variar dependiendo de las suposiciones realizadas en el análisis especialmente en procesos donde se obtienen más de un producto como es el caso de casi todos los biocombustibles. La mayoría de los estudios solamente analizan una categoría de impacto, el potencial de calentamiento global (GWP o “*Global Warming Potential*”) que reporta los kilogramos de CO<sub>2</sub> equivalentes emitidos por kilogramo de producto.

El ACV también puede reportar impactos en otras categorías de impacto denominadas de línea base, como son los potenciales de: acidificación (AP), agotamiento de recursos abióticos (ADP), eutrofización (EP), agotamiento de la capa estratosférica de ozono (OLDP), toxicidad sobre la salud humana (HTP), ecotoxicidad de recursos hídricos (FWEP), ecotoxicidad de recursos hídricos marinos (MWEPE), ecotoxicidad terrestre (TEP), oxidación fotoquímica (POCP). De acuerdo a Lardon (2009), la mayor contribución a las emisiones de gases efecto invernadero (GEI) en la producción de biodiesel a partir de microalgas es debida a la alta demanda energética, la cual puede ser reducida si se emplea la energía almacenada en la biomasa residual; además, cualquier mejora en el proceso de extracción de aceite tendría un impacto directo en la sostenibilidad de la producción. Por su parte, Frank (2011) sugiere que las emisiones de CO<sub>2</sub> de la producción de biodiesel de algas son menores que las del diésel convencional debido a la captación de carbono en la etapa de cultivo. Sin embargo, en todo el ciclo de vida el bioproceso emplea tres veces más energía que el proceso del diésel a partir de petróleo. Otra aplicación del ACV se realizó para comparar los porcentajes de reducción de las emisiones de GEI de diversos escenarios de biodiesel

de microalgas sobre especies de *Chlorella vulgaris* cultivadas en estanque abierto. La reducción de los GEI en los escenarios sin integración de procesos fue insignificante mientras que, en los escenarios con la integración, las ventajas fueron muy notorias en un rango de 57% y 63% (Maranduba et al., 2015).

Otro estudio evaluó directamente el impacto ambiental de usar conversión termoquímica, licuefacción hidrotérmica y pirólisis, a través de la evaluación del ciclo de vida incluyendo las etapas de crecimiento, deshidratación, recuperación de bio-aceite, conversión a diésel renovable y el transporte. Los resultados revelan que el proceso de pirólisis tiene mayor impacto ambiental atribuido a los requisitos energéticos para el secado y combustión de co-productos (Bennion, Ginosar, Moses, Agblevor, & Quinn, 2015). Silva et al. (2015) compararon la producción de bio-aceite a partir de tres especies de microalga y mediante tres propuestas de diseño de biorrefinería con el fin de elegir la opción que minimice el consumo final de energía y los gases de efecto invernadero; el primer diseño consistió en procesar la microalga por medio de ultrasonido para extraer los lípidos y posterior transesterificación, en el segundo el bio-aceite obtenido directamente de pirólisis de biomasa fresca y el tercero fue la extracción de lípidos procedentes de los remanentes de biomasa pirolizada a baja temperatura. El primer arreglo mostró el mejor valor de consumo de energía y GEI por kg de bio-aceite seco producido pero tiene la desventaja de producir menores cantidades de aceite y algunos co-productos. Las otras dos opciones son favorables si el objetivo es maximizar la cantidad de productos y simultáneamente minimizar la energía por cantidad de aceite producido. El autor señala que debe hacerse un análisis de sensibilidad de la unidad funcional como del criterio de asignación para entender las variaciones en los resultados

Gebreslassie et al. (2013) propusieron un modelo multi-objetivo de programación que maximiza el valor presente neto (VPN) y minimiza el GWP basado en análisis tecnoeconómico y restricciones ambientales para determinar la opción óptima de biorrefinería de microalgas. Esta evaluación consideró múltiples alternativas tecnológicas para la captura de carbono, sistema de cultivo, fuente de luz, cosecha y tratamientos de aceite. La combinación del hidrogenación del aceite, crecimiento en reactor tubular y filtración por membrana presentó el mejor desempeño económico. Sin embargo, para obtener un mejor desempeño ambiental, el hidrogenación del aceite fue reemplazado por la transesterificación con metóxido de sodio.

Como se puede observar, las evaluaciones económicas y ambientales se han realizado de manera independiente, con pocas excepciones que conjuntan criterios de ambos análisis más no de manera conjunta. Las metodologías propuestas para la selección de opciones de biorrefinería se basan en de igual forma en criterios económicos y ambientales y en alternativas tecnológicas para cada una de las etapas desde el cultivo de microalgas hasta la transformación del aceite, lo que implica mayor complejidad a la hora de analizar todas las opciones lo cual conlleva a que la selección sea a través de modelos o sistemas computacionales.

**Tabla 6.** Procesos de conversión de la glicerina cruda en productos de alto valor.

Proceso	Glicerina (%)	Producto	Razón glicerina/agua o H <sub>2</sub>	T (°C)	P (kPa)	Catalizador	Rendimiento <sup>^</sup>	Conversión (%)	Referencia
Reformado	-	Hidrógeno	1:9	300-700	101.3	Ni-Cu-Al	54.3–70.4	100	Dou et al. (2014)
Reformado	-	Hidrogeno	1:10	500–600	405.3	Ni,Pt,Pt–Ni con $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90	100	Iriondo et al. (2012)
Reformado	-	Hidrogeno	1:16	600–700	101.3	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	76–99	99.7	Sánchez et al. (2010)
Reformado	-	Hidrogeno	1:6	650	-	Ni/MgO,Ni/CeO <sub>2</sub> , y Ni/TiO <sub>2</sub>	65.64, 53.88 y 62.2	100, 100 y 98.02	Dou et al. (2009)
Reformado	-	Hidrogeno	1:3	500-600	405.3	ZrO <sub>2</sub> /Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70	80	Iriondo et al. (2012)
Gasificación	-	Hidrógeno	10:3	-	-	-	78.2	100	Posada et al. (2012)
Catálisis	-	Ácido láctico	0.2*	300	-	CaO	7.5	78.5	Chen et al. (2014)
Catálisis	-	Ácido láctico	0.3*	290	-	CaO polvo	40.8	97.8	Chen et al. (2014)
Fermentación	100	Ácido láctico	-	30	-	<i>Clostridium freundii</i>	29.8	17.3	Metsoviti et al. (2013)
Hidrogenólisis	-	1,2-PDO	-	-	-	-	79.97	100	Posada et al. (2012)
Hidrogenólisis	80	1,2-PDO	-	220-240	3039-5066	Cu/ZnO	-	40-75	Zhou et al. (2010)
Hidrogenólisis	75	1,2-PDO	-	180	3039	Cu/MgO	-	72	Yuan et al. (2010)
Hidrogenólisis	70	1,2-PDO	1.5 (H <sub>2</sub> )	240	2026	Cu/Cr	-	93	Zaharia et al. (2013)
Fermentación	88	1,3-PDO	0.06**	-	-	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	52.38	43.6	Posada et al. (2012)
Fermentación	100	1,3-PDO	-	30	-	<i>Clostridium freundii</i>	68.1	39.5	Metsoviti et al. (2013)
Fermentación	80-100	1,3-PDO	-	-	-	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	63.2-70.5	60-69	Drozdzyńska et al. (2011)

\*kg glicerina·kg<sup>-1</sup> catalizador

\*\*kg glicerina·kg<sup>-1</sup> microorganismo

<sup>^</sup>kg producto·kg<sup>-1</sup> glicerina

## **1.9 Justificación**

Existen numerosas investigaciones acerca de los diversos métodos para la obtención de biocombustibles a partir de aceite de microalgas, principalmente de biodiesel, no obstante la dimensión a escala industrial aun no es una realidad. Debido a esto, surge la importancia de valorizar los co-productos con el fin de fortalecer el desarrollo sostenible de la industria del biodiesel. El concepto de biorrefinería es una oportunidad para incrementar la rentabilidad de los biocombustibles, no obstante, las consideraciones de diseño para las biorrefinerías de microalgas son generalmente complejas, requiriendo un conocimiento profundo de los componentes de los insumos del sistema y de los procesos de conversión previstos, además de que, no se tiene una visión clara de los beneficios o desventajas que pudiera tener esta configuración frente al proceso de obtención única de biodiesel ya que involucra mayor número de procesos y por lo tanto un incremento en los costos, emisiones y requerimientos energéticos.

Por esta razón es necesario analizar económica y ambientalmente una propuesta de biorrefinería basada en las opciones de valorización de los co-productos con el fin de mejorar las eficiencias, reducir los costos, y disminuir las emisiones logrando así que esta configuración sea una alternativa viable para la producción de biocombustibles.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 General**

Evaluar el impacto económico y ambiental en el ciclo de vida de una biorrefinería de biomasa de microalgas centrada en la producción de biodiesel.

### **2.2 Particulares**

1. Definir un proceso base para la producción de biodiesel y las opciones de valorización para la biomasa residual y la glicerina cruda.
2. Identificar la mejor opción para la valorización de la biomasa residual y la glicerina cruda con base en los resultados del análisis tecno-económico.
3. Identificar la mejor opción para la valorización de la biomasa residual y la glicerina cruda con base en los resultados del análisis de ciclo de vida.

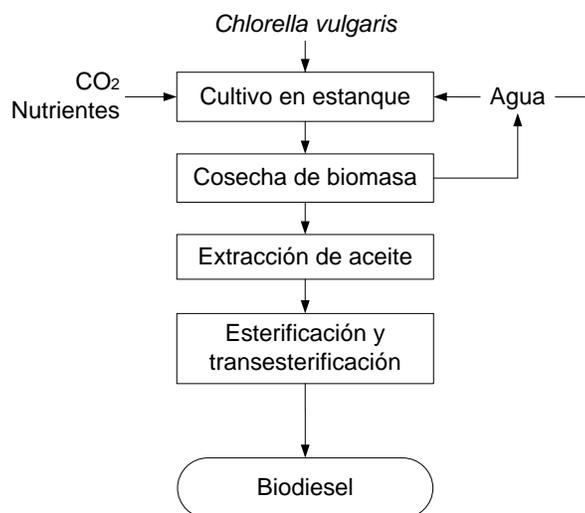


### 3. METODOLOGÍA

Se definió un proceso base de producción de biodiesel a partir de microalgas como estructura principal de la biorrefinería. A partir de ésta se consideraron opciones de valorización para los co-productos obtenidos a lo largo del proceso. Estas opciones fueron evaluadas de manera individual tanto económica (a través de un análisis tecno-económico, TEA) como ambientalmente (con un análisis de ciclo de vida, ACV). A partir de los resultados obtenidos de estos dos análisis se seleccionaron las rutas de conversión más convenientes para la conformación de la biorrefinería propuesta. El proceso base se definió como la producción de biodiesel convencional a partir de microalgas y los procesos involucrados se seleccionaron a través de una revisión bibliográfica de las tecnologías empleadas en la actualidad basándose en criterios de aplicación, eficiencias, disponibilidad de datos y economía. Los co-productos a evaluar fueron: la biomasa residual obtenida del proceso de extracción de aceite y la glicerina cruda obtenida de la transesterificación del biodiesel.

#### 3.1 Definición del proceso base

Las etapas del proceso base se muestran en la Figura 3. A continuación, se describe cada una de ellas. Los procesos involucrados en las etapas se simularon en el software Aspen Plus v8.6 para obtener los balances de materia y energía utilizando datos operativos obtenidos de artículos científicos y reportes técnicos.

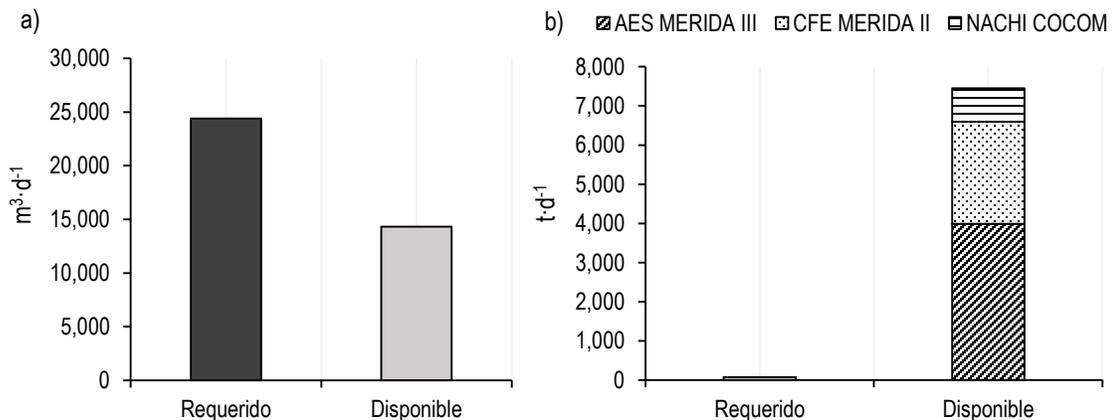


**Figura 3.** Etapas del proceso de producción de biodiesel a partir de aceite de microalgas (base)

### 3.1.1 Ubicación y dimensionamiento de la planta

Se definió el Estado de Yucatán como sede de la planta de biodiesel debido a que las condiciones climatológicas de la región permiten la proliferación de diversos microorganismos de los cuales se han identificando en las zonas costeras, bacterias y microalgas marinas productoras de triacilglicéridos (Conacyt, 2017). Debido al contexto del proyecto que financió este trabajo, se asumió como base de cálculo para la planta una producción de biodiesel equivalente a la que se obtendría a partir de 5,000 ha de *Jatropha curcas*, que se estimó en otro trabajo en  $2,381 \text{ t a}^{-1}$  (Navarro Pineda, 2016). A partir de esta cantidad, se realizó un balance de masa para obtener la cantidad de biomasa microalgal que debe ser cosechada ( $7,535 \text{ t a}^{-1}$ ). El número de hectáreas se estimó con la densidad que tendría el cultivo al final del periodo de incubación  $0.5 \text{ g L}^{-1}$  (Davis et al, (2016). El número de estanques se determinó por medio de la dimensión más grande del reactor construido de manera comercial, basado en el estudio de Davis et al. (2016), el cual es de 4 ha.

Para el dimensionamiento de los equipos de proceso se emplearon las ecuaciones y gráficas de Peters y Timmerhaus (2002), así como algunas ecuaciones de Seider (2009). El resultado completo del dimensionamiento puede verse en el Anexo II. Se analizó la posibilidad de utilizar aguas residuales en el estado de Yucatán, México. No obstante, el volumen de descargas es insuficiente pues solo cubre un 59% ( $14,300 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ ) de la demanda (Semarnat., 2014). Para el suministro de  $\text{CO}_2$  se asumió que sería a través de los gases exahustos de combustión de alguna planta de energía del Estado. Las emisiones totales de  $\text{CO}_2$  de las centrales eléctricas del Estado ( $7,454 \text{ t d}^{-1}$ ) son suficientes para el suministro del sistema de cultivo de microalgas (CEC, 2016). En este trabajo se incluyó en el costo de adquisición de  $\text{CO}_2$ , el sistema de captura, purificación, transporte y distribución hasta los estanques. En la Figura 4 se puede observar el volumen de agua y  $\text{CO}_2$  requerido frente al disponible en el Estado de Yucatán.



**Figura 4** Comparación de insumos requeridos vs disponibles en el Estado de Yucatán. a) Volumen de agua y b) cantidad de  $\text{CO}_2$ .

### 3.1.2 Cultivo y selección de la especie

La especie *Chlorella vulgaris* es la que presenta mayor número de investigaciones y por tanto tiene mayor número de datos disponibles para su evaluación. Entre estos datos se encuentran el contenido de lípidos que va entre 12% y 40%, un contenido de pigmentos del 1.8% así como sus productividades en cultivos autótrofos en estanque abierto. Por lo tanto, esta especie fue seleccionada como la más adecuada para simular los procesos de obtención de biodiesel. En la Tabla 7 se muestran las propiedades del aceite y la biomasa de microalga consideradas en las simulaciones. La composición de triglicéridos se determinó a partir del perfil de ácidos grasos correspondientes al aceite de microalga *Chlorella vulgaris* mostrado en la misma tabla, utilizando la metodología de composición más probable (Hayakawa 1967).

**Tabla 7.** Características del aceite extraído y biomasa de *Chlorella vulgaris* (Lam & Lee, 2013; López González et al., 2014)

<b>Propiedades del aceite de microalga <i>Chlorella vulgaris</i></b>		
<b>Propiedad</b>	<b>Unidad</b>	<b>Valor</b>
Acidez	g KOH·g <sup>-1</sup>	0.639
Composición lipídica		
Ácido Palmítico (C16:0)	% w w	25
Ácido esteárico (C18:0)	% w w	5
Ácido oleico (C18:1)	% w w	16
Ácido linoléico (C18:2)	% w w	44.6
Ácido linolénico (C18:3)	% w w	6.3
Otros	% w w	3.1
<b>Propiedades de la biomasa de <i>Chlorella vulgaris</i></b>		
<b>Parámetro</b>	<b>Unidad</b>	<b>Valor</b>
Humedad	% w w	4.4
Cenizas	% w w	15.9
Materia volátil	% w w	67.2
Carbono fijo	% w w	12.4
C	% w w	44.8
H	% w w	6.8
N	% w w	7.0
P	% w w	1.0
O	% w w	40.4
Cl-	ppm	55.6
CN-	ppm	47.7

Las consideraciones para la etapa de cultivo se listan en la Tabla 8. El reactor seleccionado fue el de estanque abierto tipo *raceway* puesto que es el más conocido a escala comercial por sus beneficios económicos y su simplicidad (Chisti, 2007; Collet et al., 2014; Moazami et al., 2012; Passell et al., 2013). La densidad celular se estableció en  $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  ya que la densidad en estanques a gran escala varía de  $0.3$  a  $0.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  mencionado por Masojídek y Torzillo (2014) y corresponde a un valor de  $25 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$  señalada como productividad promedio en estanques abiertos (Davis et al., 2016). Los nutrientes considerados fueron urea y fosfato diamónico (DAP) puesto que son fertilizantes de uso comercial. Los requerimientos se calcularon a partir de un balance de nutrientes considerando porcentajes de remoción de nitrógeno y fósforo de 95 y 90%, respectivamente (Min et al., 2011; L. Wang et al., 2010). El agua de cultivo se consideró como agua tomada del subsuelo, por lo tanto no se asignó un costo por adquisición sino más bien se consideró el costo del bombeo así como recircularla un máximo de 3 ciclos como sugieren Farooq et al. (2015). El uso de agua salada para el cultivo de microalgas se descartó debido a los inconvenientes para la gestión del agua, tales como el control de la salinidad y la corrosión de los materiales que conllevan energía y costo adicional por recubrimientos lo que provocaría un impacto negativo en el medio ambiente (Rawat et al., 2013).

**Tabla 8.** Condiciones de cultivo para la producción de biodiesel a partir de microalgas Davis et al, (2016)

Supuesto	Unidades	Valor
Densidad cultivo	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	0.5
Productividad	$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$	25
Contenido de lípidos en biomasa	% peso seco	25
Tiempo de cultivo	d	5

### 3.1.3 Cosecha de biomasa

En la cosecha a gran escala se debe extraer diariamente un 10-33% del volumen total de reactor para la producción viable de biodiesel (Passell et al., 2013; Rawat et al., 2013). Para estimar los valores de la cosecha diaria se fijó un 20% del volumen del estanque y se consideró la cosecha por centrifugación debido a que la mayoría de los trabajos reportados para *Chlorella vulgaris* dirigidos a extracción de lípidos y posterior conversión a biodiesel utilizan esta tecnología (Hussain et al., 2015; J. Lee et al., 2010a; Park et al., 2014; Safi et al., 2014). Para propósitos de simulación en la centrifugación se consideró un porcentaje de retención del 95% y la concentración de la biomasa a la salida del equipo en un 20% de sólidos (Bilad, Arafat, & Vankelecom, 2014; Pahl et al., 2012).

#### 3.1.4 *Extracción de aceite*

A pesar de que opciones como extracción supercrítica y extracción por prensado presentan ventajas frente a la extracción por solventes, la información necesaria para su modelación no está disponible a nivel comercial. Se eligió la extracción por solventes ya que es un proceso maduro y económico que ha sido considerado para la producción de biocombustibles a partir de biomasa en múltiples investigaciones (Khoo et al., 2013; Mubarak et al., 2015; C. Silva, Soliman, Cameron, Fabiano, & Seider, 2014).

#### 3.1.5 *Producción de biodiesel*

Debido al contenido de acidez del aceite de microalga considerado en la Tabla 7 se propuso un pre-esterificado del aceite para reducir el contenido de FFA y aumentar la conversión global del biodiesel a un 95%. Las cinéticas de reacción para la etapa de esterificación se tomaron del trabajo de Berrios (2007). La etapa de transesterificación consideró las condiciones de operación de Mathimani et al. (2015) y las cinéticas de los triglicéridos se tomaron de la base de datos de tutoriales de Aspen Plus v8.4, que a su vez se basan en Narváez et al. (2007).

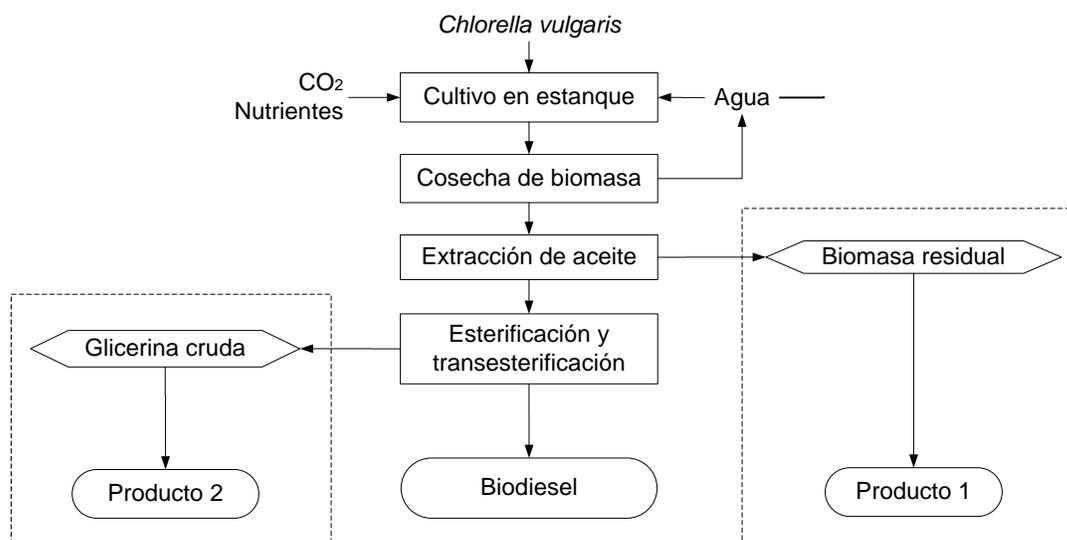
### **3.2 Definición de opciones de valorización**

Las opciones de valorización de producto se consideraron como aquellas opciones de procesos que le dan un mayor valor comercial a los co-productos. Para definir las opciones de valorización inicialmente se identificaron los procesos de aprovechamiento para la biomasa residual y la glicerina cruda (ver Tabla 9). Se eligieron los procesos considerando los mismos criterios de selección de la revisión bibliográfica: aplicación en microalgas, tipo de escala (laboratorio, piloto o industrial), complejidad del sistema, madurez de la tecnología, eficiencias del proceso, rendimientos y costo del equipo.

**Tabla 9** Opciones de valorización encontradas en la bibliografía para la biomasa residual y la glicerina cruda.

Plataforma	Producto		
	Energético	Material	Proceso
Biomasa residual (B)	Biogás	Fertilizante	Digestion anaerobia
	Electricidad y calor	-	Gasificación
	Bio-aceite	-	Liquefacción hidrotermica
	-	Pigmentos	Extracción química
	-	Proteína	
	Bio-aceite	-	Pirólisis
	Biochar	-	
	Etanol	-	Fermentación
	-	Proteína	Precipitación
Glicerina cruda (G)	-	Glicerina grado tecnico	Refinación/purificación
	Hidrógeno	-	Reformado
	-	1,3-PDO	Fermentación
	-	Ácido láctico	Catálisis
		1,2-PDO	Hidrogenólisis

Además de las opciones de valorización también se consideraron opciones de uso (tal cual salen del proceso base) para ambos co-productos, para contemplar también los casos en los que se minimiza el capital de inversión o se aprovechan los co-productos internamente. Finalmente, con base en los resultados del TEA y del ACV se seleccionó la mejor opción de uso ó valorización tanto de la biomasa residual como la glicerina cruda para integrarlas junto con el proceso base en una configuración de biorrefinería (ver Figura 5).



**Figura 5** Esquema de la metodología para construir la propuesta de biorrefinería de microalgas.

### 3.3 Análisis tecno-económico (TEA)

Para la evaluación económica se utilizó el resultado de los balances de materia y energía obtenidos de las simulaciones en Aspen Plus y expresados en cantidades anuales. Se siguió la metodología de Peters y Timmerhaus (2002), que consiste en: 1) Determinación del costo total de los equipos utilizando correlaciones basadas en el dimensionamiento obtenido en la simulación del proceso, o a partir de cotizaciones, reportes y artículos publicados; los costos se actualizaron para el año 2016 mediante índices de costos tomados de “*Chemical Engineering Plant Cost Index*” 2) Determinación de costos directos e indirectos, costo de inversión de capital (*FCI*) como un porcentaje del costo total de los equipos. 3) Estimación de costos de las materias primas, servicios generales y precios de venta de productos con base en precios comerciales, artículos científicos, reportes oficiales y correlaciones de costos tomadas de Seider (2009) 4) Evaluación de ingresos y costo de operación (*Co*), y flujo de caja correspondiente a 20 años con una depreciación constante de 10% (Moncada, Cardona, & Rincón, 2015; Peters & Timmerhaus, 2002).

Tanto para el análisis económico como el ambiental, cada opción se evaluó por separado, esto con el fin de comparar las opciones de valorización sin la influencia del proceso base, como se hace en la evaluación de propuestas de expansión de plantas industriales. Por lo tanto, para estimar los indicadores económicos, se tomaron en cuenta sólo los insumos, servicios y productos asociados a cada proceso de acuerdo con los precios mostrados en la Tabla 10.

**Tabla 10.** Precios de materias primas, productos y servicios generales utilizados en la evaluación tecno-económica.

<b>Materia Prima/Producto/Servicio</b>	<b>Unidad</b>	<b>Valor</b>	<b>Referencia</b>
Fertilizante Urea (46-0-0)	USD·kg <sup>-1</sup>	0.45	(SNIIM, 2016)
Fertilizante DAP (18-46-0)	USD·kg <sup>-1</sup>	0.57	(SNIIM, 2016)
Metanol	USD·kg <sup>-1</sup>	0.29	(Methanex, 2016)
Hexano	USD·kg <sup>-1</sup>	0.67	(PEMEX, 2017)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	USD·kg <sup>-1</sup>	0.06	(SENER, 2006)
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	USD·kg <sup>-1</sup>	0.85	(SENER, 2006)
KOH	USD·kg <sup>-1</sup>	0.85	(SENER, 2006)
NaOH	USD·kg <sup>-1</sup>	0.96	(SENER, 2006)
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	USD·kg <sup>-1</sup>	30.00	(Chatterjee, Hall, & Tell, 2011)
CO <sub>2</sub>	USD·kg <sup>-1</sup>	0.05	(Davis et al., 2016)
Electricidad	USD·kWh <sup>-1</sup>	0.06	(CFE, 2016)
Gas natural	USD·m <sup>-3</sup>	0.13	(PEMEX, 2017)
Agua de enfriamiento	USD·m <sup>-3</sup>	0.02	(Seider et al., 2009)
Vapor de calentamiento	USD·kg <sup>-1</sup>	0.002	(Seider et al., 2009)
Biodiesel	USD·kg <sup>-1</sup>	0.88*	(PEMEX, 2017)
Glicerina cruda (88%)	USD·kg <sup>-1</sup>	0.25	(Ciriminna, Pina, Rossi, & Pagliaro, 2014)
Glicerina (98%)	USD·kg <sup>-1</sup>	0.90	(Ciriminna, Pina, Rossi, & Pagliaro, 2014)
Biomasa residual	USD·kg <sup>-1</sup>	0.13	(Alabi, Tampier, & Bibeau, 2009)
Fertilizante, K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	USD·kg <sup>-1</sup>	0.73	(SNIIM, 2016)
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	USD·kg <sup>-1</sup>	0.65	Tianjin Co. (2017)
Biochar	USD·kg <sup>-1</sup>	0.09**	(Indexmundi, 2017)
Bio-aceite	USD·kg <sup>-1</sup>	0.39**	(PEMEX, 2017)
Biogás	USD·m <sup>-3</sup>	0.44	(SoCalGas, 2016)
1,2-PDO	USD·kg <sup>-1</sup>	2.10	(ICIS, 2014)

\*Se asume mismo precio del Diésel en México (Dic, 2016), Factor de conversión MXN 19.00

\*\*Se asume mismo precio de carbón mineral y combustóleo, respectivamente (Enero, 2017)

### 3.4 Análisis de ciclo de vida (ACV)

En la recopilación de los datos se tomaron en cuenta la revisión de artículos y reportes publicados a partir del año 2005 al presente. Se utilizó la herramienta de análisis SimaPro v8.3.

#### 3.4.1 *Objetivo y alcance*

El objetivo del análisis de ciclo de vida de este trabajo es cuantificar y comparar los impactos ambientales potenciales debido a la producción y uso del biodiesel y los co-productos derivados del procesamiento de biomasa microalgal y la glicerina cruda. Se definió como unidad funcional del análisis 1 MJ de biodiesel producido.

#### 3.4.2 *Inventario de ciclo de vida*

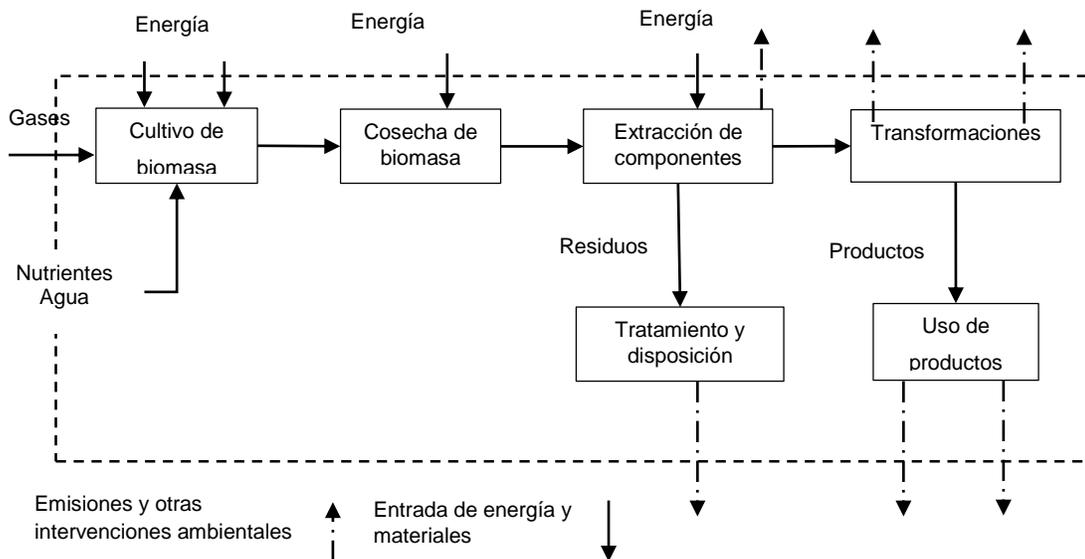
Para los datos del inventario se utilizó principalmente a la base de datos Ecoinvent v3. Se recurrió a artículos de investigación y reportes referentes a ACV de microalgas. Las emisiones por uso de producto se tomarán directamente de ecoinvent y de las simulaciones de los procesos como combustión de biomasa, quema de biogás y de biodiesel de acuerdo a sus valores de poder calorífico inferior o “*low heating value*” (LHV) de 18.5, 37.7 y 37.5 MJ·kg<sup>-1</sup>, respectivamente (Frank, 2011; Jalazadeh, Saur, & López, 2010; PRé Consultant, 2016). Los requerimientos de nutrientes y emisiones asociadas a su uso en el sistema de cultivo se tomaron de Frank (2011) y se consideró nula la emisión de gases NO<sub>x</sub> durante el cultivo según lo reportado por Fagerstone et al., (2011) y Yuan et al., (2015). Las cantidades asociadas a requerimientos de solventes y catalizadores se tomaron directamente de los resultados del balance de materia de la simulaciones. Los requerimientos energéticos fueron calculados a partir de la simulación de una caldera que proporciona la cantidad de calor necesario como vapor. El consumo de electricidad se consideró según la mezcla energética para Yucatán en 2016 (Navarro Pineda, 2016). Los créditos y emisiones por la captura y liberación de CO<sub>2</sub> en la biomasa microalgal no se contabilizaron puesto que se consideró la neutralidad del carbono en el ciclo de vida (AEI, 2013). Solamente se tomaron en cuenta las emisiones de CO<sub>2</sub> asociadas a la producción y uso de los combustibles fósiles. Finalmente se realizó una comparación de las emisiones del proceso frente a un sistema de referencia ficticio considerando los mismos productos pero de origen fósil.

En el proceso base y la digestión anaerobia, los residuos de biomasa y digestato se consideraron como biofertilizantes. Para estimar las emisiones asociadas al uso del biofertilizante se usaron las ecuaciones del ART (2012) para aplicación de fertilizantes agrícolas pastizales, calculando el contenido de nitrógeno y fósforo presente en dichos materiales a través de un balance de masa y considerando un factor de biodisponibilidad

de nutrientes del 50% en ambos casos. Asimismo, se consideraron las emisiones de nitrógeno y fósforo asociadas al agua de cultivo residual considerada como purga de desecho.

### 3.4.3 Límites del sistema

En la Figura 6 se ilustra los límites del sistema para todos los casos. Estos límites se considerarán “de la cuna a la tumba”, es decir se tomó en cuenta las entradas y salidas asociadas a las materias primas y el uso final de los productos puesto que se considera importante hacer la comparación entre los diferentes productos obtenidos en cada caso. Se excluyeron las emisiones asociadas a la construcción y desmantelamiento de los equipos industriales, por considerarse insignificantes comparados con las emisiones asociadas a la operación de los procesos. En el diagrama simplificado se muestran las etapas simplificadas de los procesos. El bloque de “transformaciones” incluye todas las operaciones unitarias aplicadas a los diferentes componentes extraídos de la materia prima.

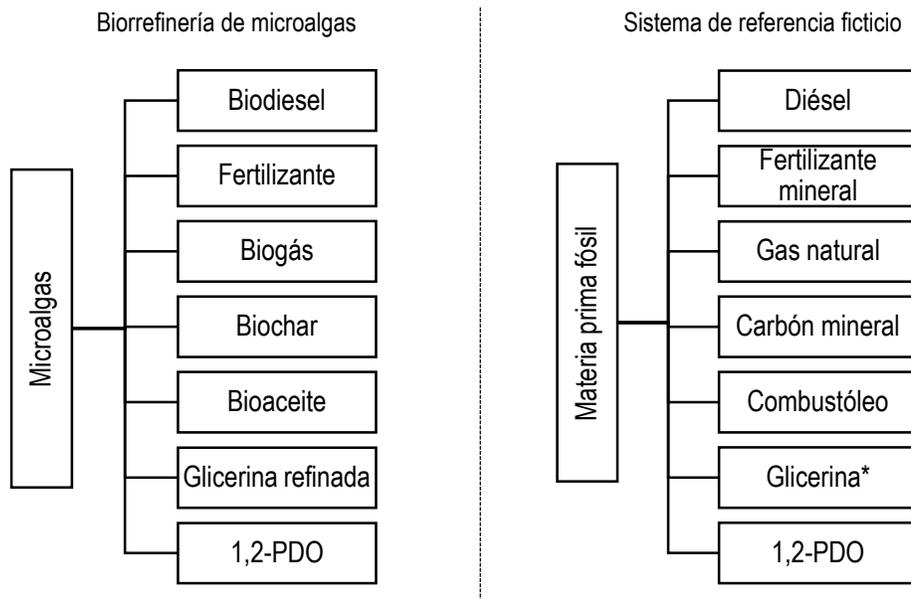


**Figura 6** Límites del análisis de ciclo de vida del proceso simplificado para los casos de estudio.

### 3.4.4 Evaluación del impacto e interpretación

La metodología aplicada para este análisis fue CML-2001, las categorías consideradas fueron las de línea base, mayormente reportadas en los ACV de microalgas, para efectos de comparación con la literatura existente.

La distribución de los impactos se realizó mediante expansión del sistema por ampliación, esto quiere decir que las emisiones totales del sistema de estudio se compararon con las emisiones totales de un sistema de referencia ficticio (ver Figura 7) el cual es reemplazado por los mismos productos obtenidos en el sistema de estudio. Los resultados se expresan como porcentaje de reducción con respecto al sistema de referencia. Los productos del sistema de referencia son en su mayoría de origen fósil (puesto que son los que dominan el mercado actual), con excepción de la glicerina de soya cuyas emisiones estaban disponibles en la base de datos Econinvent.



**Figura 7** Interpretación de emisiones ambientales mediante expansión del sistema por ampliación (\*glicerina de soya).



## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Definición de escenarios

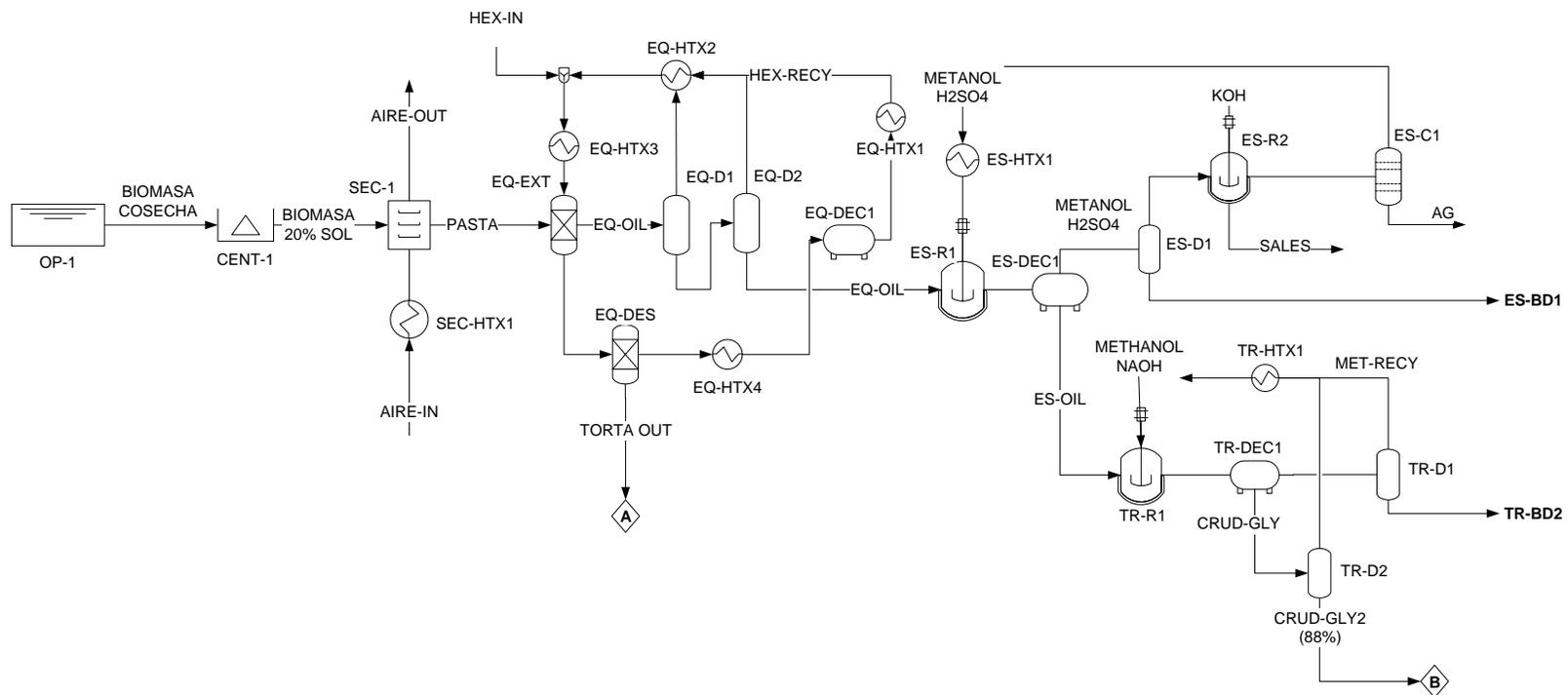
De acuerdo con la metodología planteada se utilizó la clasificación de la Tabla 11 para las opciones de valorización de la biomasa y la glicerina.

**Tabla 11** Clasificación de las opciones de valorización consideradas en este estudio.

Opción	Nombre	Producto		
		Energético	Material	Proceso
Opciones de valorización de la biomasa microalgal				
B1	Uso fertilizante	-	Fertilizante orgánico	-
B2	Uso nutriente	-	Nutrientes N y P	-
B3	Combustión	Gas de combustión	-	Combustión
B4	Digestión anaerobia	Biogás	Fertilizante orgánico	Digestión anaerobia
B5	Pirólisis	Bioaceite Bio-char	-	Pirólisis
Opciones de valorización de la glicerina cruda				
G1	Uso glicerina cruda	-	Glicerina cruda	-
G2	Glicerina (98%)	-	Glicerina refinada	Refinación
G3	Hidrogenólisis	-	1,2-PDO	Hidrogenólisis

#### 4.1.1 Proceso base

La simulación del proceso base se dividió en cuatro subprocesos: secado de biomasa, extracción de aceite, esterificación y transesterificación (ver simulaciones en Anexo III). La etapa de cultivo no se consideró dentro de la simulación debido a la falta de datos operativos en Aspen Plus. Sin embargo, se tomaron datos de la bibliografía (ver Tabla 8) para realizar los balances de materia y energía en Excel y así estimar el área requerida para el cultivo. El diagrama de flujo de proceso se observa en la Figura 8.



**Figura 8** Diagrama de proceso de la obtención de biodiesel a partir de microalgas. Las secciones A y B del diagrama de flujo dependerán de las opciones de valorización

El área requerida para la producción de biomasa necesaria fue de 107 ha, siendo este valor 47 veces menor que el área requerida para el cultivo de *Jatropha curcas*, de donde se tomó la referencia de volumen de producción. Ya que se cosecha diariamente el 20%, la reposición diaria de agua equivale a 3,371 kg de agua por kg de biodiesel producido. Si se compara este valor con la Figura 1, se observa que el valor es similar a lo reportado por Yang et al. (2011b). El contenido de sólidos de la pasta a la salida de la centrífuga (CENT-1) se asumió en un 20% dicho porcentaje se consideró ya que la concentración de descarga máxima típicamente obtenida en procesos de centrifugación va de 10 – 20% de sólidos (Pahl et al., 2012).

La extracción por solventes a nivel industrial requiere que la biomasa tenga un contenido de sólidos alrededor de 90% (Lardon et al., 2009). Por lo tanto, para preservar la consistencia del estudio, se consideró una etapa de secado (Rizwan, Lee, & Gani, 2015; L. Xu, Wim Brilman, Withag, Brem, & Kersten, 2011). Se empleó aire ambiente con una humedad relativa de 85% y a 26 °C, fue calentado por medio de gases de combustión hasta una temperatura de 374 °C (SEC-HTX1) para mantener la temperatura de la biomasa a no más de 60 °C, puesto que a valores superiores el aceite puede degradarse, y reducir el contenido de humedad hasta el 20% peso.

La extracción de aceite de microalgas se realizó con hexano en el extractor (EQ-EXT) posteriormemnte el aceite obtenido se llevó a los destiladores EQ-D1 y EQ-D2 para la recuperación del solvente. La biomasa desgrasada se llevó al desolventizador (EQ-DES) en el cual se recuperó parte del solvente y l os remanentes de agua contenida en la torta, la mezcla de agua y hexano fue decantada en EQ-DEC1 para recuperar el solvente. La Tabla 12 resume las condiciones de operación del proceso.

**Tabla 12.** Condiciones de operación del proceso de extracción química (Sánchez Pineda, 2003)

Equipo	T (°C)	P (kPa)
Extractor (EXTR-01)	60	101.3 (1 atm)
Destilador (EQ-C1)	68	48 (360 torr)
Destilador (EQ-C2)	105	48 (360 torr)
Decantador (EQ-DEC1)	40	101.3 (1 atm)
Intercambiador (EQ-HTX2)	99	101.3 (1 atm)
Desolventizador (DESOLV-01)	105	101.3 (1 atm)

El aceite obtenido en la extracción química fue llevado a ES-R1 en donde se llevó a cabo la reacción con metanol y ácido sulfúrico a las condiciones señaladas en la Tabla 13. La mezcla de biodiesel obtenido, aceite y catalizadores que no reaccionaron se decantaron en ES-DEC1 para separar el aceite que fue llevado a transesterificación.

El biodiesel (ES-BD1) fue separado de la mezcla metanol-ácido sulfúrico en ES-D1 y la recuperación del metanol se realizó con la neutralización del ácido en ES-R2 empleando KOH para formar sales. Finalmente, el metanol fue recuperado por destilación en ES-C1. En esta tabla también se muestran las constantes de la ecuación de Arrhenius para calcular las constantes de velocidad de reacción  $k_1$  y  $k_2$  (ida y vuelta de la reacción reversible). Para el caso del aceite de microalgas, no se encontraron datos específicos para todos los ácidos grasos, por lo que se asumió que la cinética de esterificación de todos los FFA presentes en la mezcla se asemejan a la cinética del ácido oleico, la cual sí se conoce (Berrios, Siles, Martín, & Martín, 2007).

La transesterificación del aceite se simuló de acuerdo a las condiciones mencionadas por Sánchez et al. (2011), y reportadas en la Tabla 13, utilizando metanol y NaOH, ya que la reacción alcalina es mucho más rápida en comparación con el uso de ácidos (Bello, Nwokoagbara, & Wang, 2012; Chisti, 2007; Mata et al., 2010; Pragma et al., 2013). La mezcla de aceite, metanol y NAOH reaccionó durante 60 min en TR-R1, la corriente resultante se llevó a decantación en TR-DEC1 donde se obtuvo glicerina cruda en los fondos y una mezcla de biodiesel-metanol, la cual se separó en TR-D1 para obtener el producto final (TR-BD2). El remanente de metanol contenido en la glicerina cruda fue recuperado en TR-D2. Las cinéticas de las reacciones para la transesterificación se tomaron del simulador basado en la referencia de Narváez et al. (2007). Estas se reportan en el Anexo IV.

**Tabla 13.** Condiciones de operación consideradas para la conversión del aceite de microalga (Berrios, Siles, Martín, & Martín, 2007)

<b>Esterificación</b>		
<b>Parámetro</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valor</b>
Catalizador (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	% peso	5
Temperatura del reactor (E-R1)	°C	60
Tiempo de reacción	min	140
Relación molar Metanol/Ac. oléico	-	60:1
<b>Reacción</b>	<b>A</b>	<b>Ea (MJ·mol<sup>-1</sup>)</b>
Metanol+Ac. oléico $\xrightarrow{k_1}$ Metil O+Agua	2.87x10 <sup>6</sup>	50.74
Metil O+Agua $\xrightarrow{k_2}$ Metanol+Ac. oléico	37.07	31.00
<b>Transesterificación</b>		
Catalizador (NaOH)	% peso	1
Temperatura reactor (T-R1)	°C	60
Relación molar Metanol/Ac. oléico	-	6:1
Tiempo de reacción	min	60

Los resultados de los balances de masa y de la simulación del proceso base se muestran en la Tabla 14. La densidad final obtenida en la simulación del biodiesel fue de  $880 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , el cual se encuentra dentro del rango aceptado en la norma ASTM.

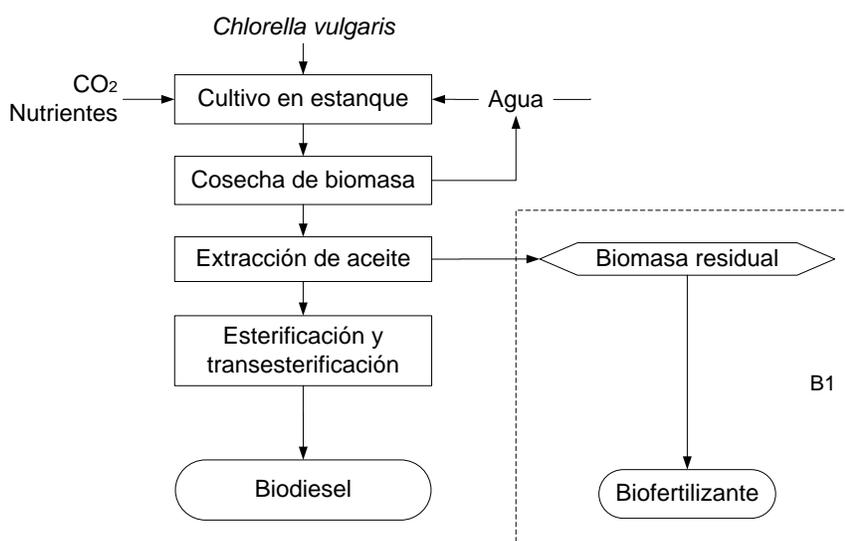
**Tabla 14** Balance de masa y requerimientos de electricidad del proceso de producción de biodiesel.

<b>Cultivo de microalgas</b>			
<b>Input</b>	<b>Unidad</b>	<b>Valor</b>	<b>Referencia</b>
Agua de cultivo	m <sup>3</sup>	8,053,799	Valor calculado
Urea-N	t	640	Valor calculado
DAP-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	t	231	Valor calculado
CO <sub>2</sub>	t	23,690	Clarens et al., (2010)
Electricidad	MWh	5,238	Frank (2011)
<b>Output</b>			
Perdida de agua por evaporación	m <sup>3</sup>	1,057,601	Frank (2011)
Biomasa microalgal	t	10,576	Valor calculado
<b>Cosecha y secado de biomasa</b>			
<b>Input</b>			
Electricidad	MWh	29,570	Frank (2011)
<b>Output</b>			
Biomasa seca	t	10,047	Valor calculado
<b>Extracción de aceite</b>			
<b>Input</b>			
Hexano	t	102	Valor calculado
<b>Output</b>			
Aceite	t	2,511	Valor calculado
LEA	t	7,535	Valor calculado
Pérdidas de hexano	t	47	Valor calculado
<b>Producción de biodiesel</b>			
<b>Input</b>			
Metanol	t	297	Berrios et al. (2007)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ES)	t	120	Berrios et al. (2007)
NaOH (TR)	t	16	Berrios et al. (2007)
<b>Output</b>			
Biodiesel	t	2,381	Valor calculado
Glicerina cruda	t	180	Valor calculado
Fertilizante, K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	t	174	Valor calculado

#### 4.1.2 Opciones de valorización de biomasa

##### Biofertilizante para venta (B1)

Se definió la opción de emplear la biomasa residual obtenida del proceso base como fertilizante orgánico (ver Figura 9), es decir, obtener una ganancia por la venta de esta biomasa y determinar los costos y emisiones relativas a este uso. Se consideró un porcentaje de biodisponibilidad de nutrientes del 50% y el análisis elemental de la Tabla 15.



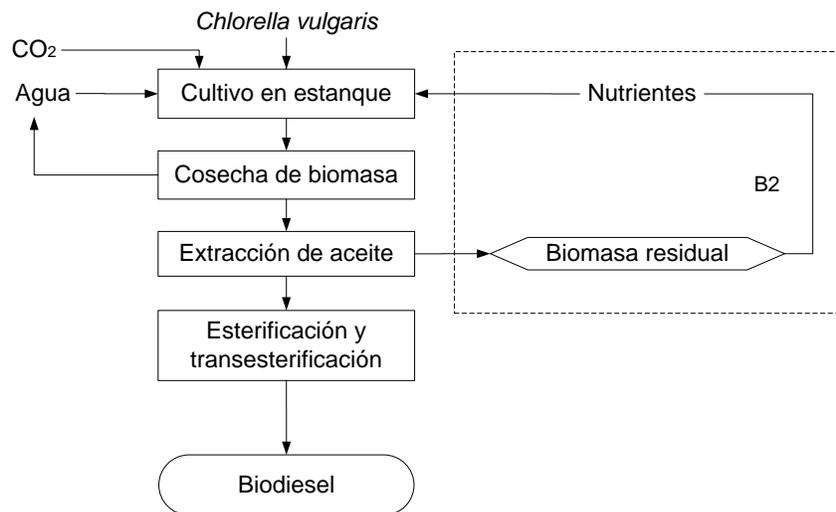
**Figura 9** Diagrama de bloques para el uso de la biomasa como fertilizante de venta (B1).

**Tabla 15.** Análisis elemental de la biomasa residual (K. Wang et al., 2013)

Parámetro	Unidades	Valor
C	% w w	45.04
H	% w w	6.88
O	% w w	29.42
N	% w w	9.79
S	% w w	0.53
P	% w w	1.55
Ceniza	% w w	8.34
Carbono fijo	% w w	14.59
Materia volátil	% w w	72.68

### Biofertilizante para uso interno (B2)

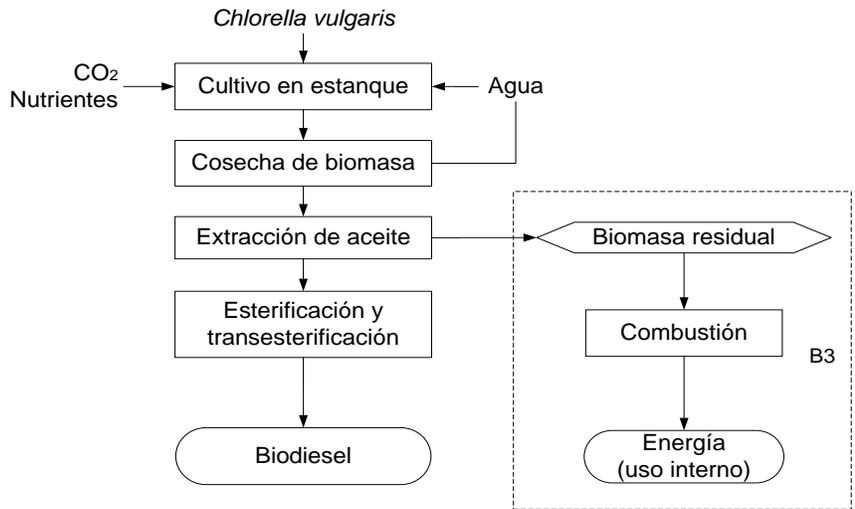
Otra opción de uso y aprovechamiento de la biomasa residual fue emplearla internamente como nutriente en la etapa de cultivo debido a su contenido de nitrógeno y fósforo (ver Figura 10). Este uso se definió debido a las grandes cantidades de fertilizante agrícola empleado en la etapa de cultivo con lo cual se reduce una parte del costo por el consumo de urea y DAP. Con base en el contenido de nitrógeno y fósforo de la urea (46-0-0) y el DAP (18-46-0) y tomando en cuenta el porcentaje de biodisponibilidad de la biomasa residual, se determinó la cantidad de fertilizante mineral que podía reemplazarse.



**Figura 10** Diagrama de bloques para el uso de la biomasa como nutriente en la etapa de cultivo (B2).

### Generación de combustible para uso interno (B3)

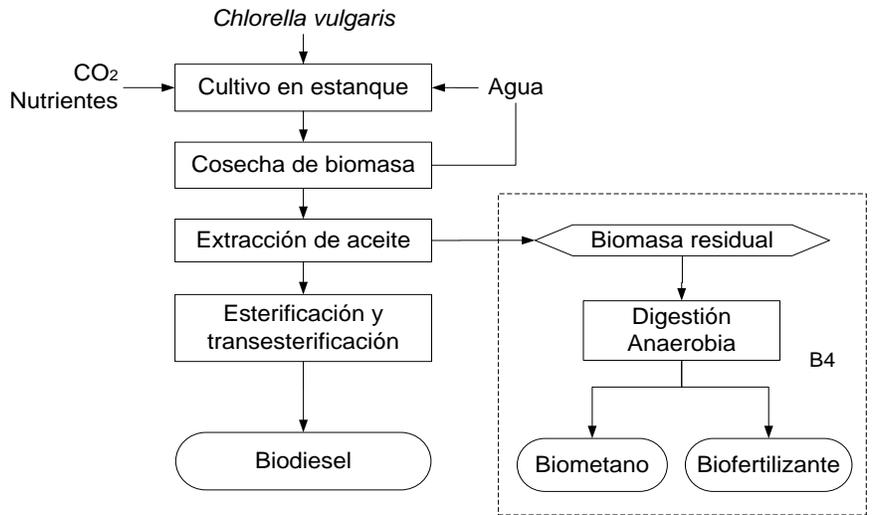
Debido a que la biomasa residual es combustible, se consideró emplearla como combustible (ver Figura 11) para la generación de calor requerido en varias etapas del proceso base. Esto con la finalidad de reducir el consumo de combustible fósil y por tanto el costo y las emisiones asociadas a éste. Para el cálculo de las cargas energéticas, se empleó un valor de LHV para el gas natural y la biomasa de microalgas de  $47.14 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  y  $18.50 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  tomado de Frank et al. (2011) y Medeiros et al. (2015), respectivamente.



**Figura 11** Diagrama de bloques para el uso de la biomasa como materia prima en la generación de energía para uso interno (B3).

#### Digestión anaerobia (B4)

También se estudió la opción de procesar la biomasa residual mediante digestión anaerobia (ver Figura 12), esto debido a que es un proceso maduro y el más conocido en el concepto de biorrefinería, por lo tanto, se cuenta con los parámetros de operación para simular el proceso. Inicialmente se definió una composición típica de biogás y se determinó la composición del digestado mediante un balance atómico considerando el análisis elemental de la biomasa residual presentado en la sección 4.1.2. Los valores se observan en la Tabla 16.

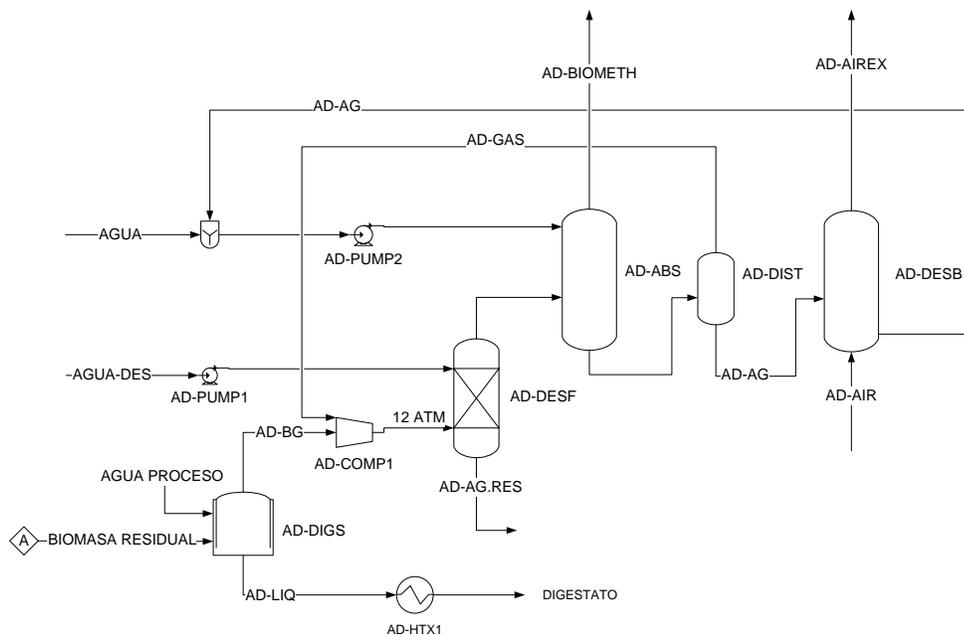


**Figura 12** Diagrama de bloques para el uso de la biomasa en la producción de biometano y fertilizante (B4).

**Tabla 16** Composición de biogás y digestato considerados para la simulación del proceso de digestión anaerobia.

Biogás	Composición típica	Digestato	Composición estimada
CH <sub>4</sub>	70.00%	C	46.79%
CO <sub>2</sub>	27.10%	H	4.89%
N <sub>2</sub>	0.50%	O	22.45%
H <sub>2</sub> S	0.39%	N	13.57%
NH <sub>3</sub>	0.01%	S	0.57%
O <sub>2</sub>	0.50%	Ceniza	11.73%
CO	0.50%	P	1.00%
H <sub>2</sub>	1.00%	-	-

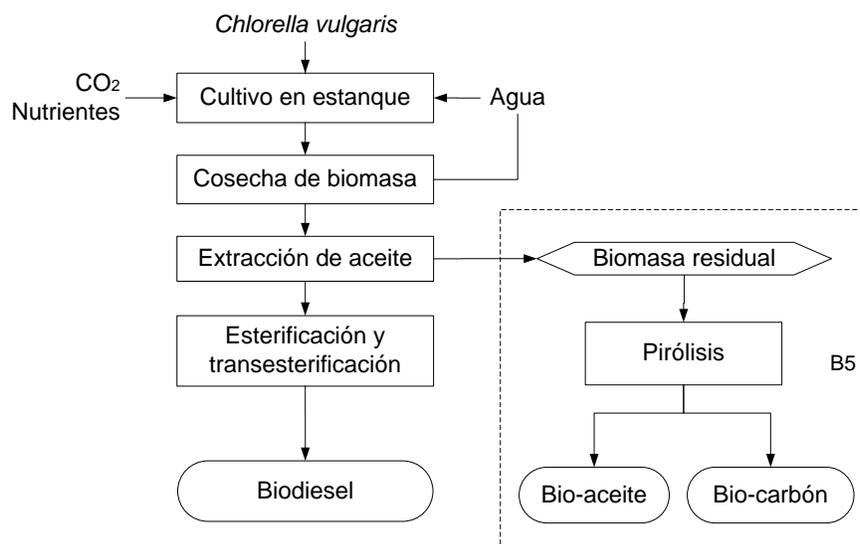
El diagrama de flujo de proceso se muestra en la Figura 13. La torta se digiere en AD-DIGS a 35 °C durante 30 días y con un rendimiento de metano de 240 mL·g<sup>-1</sup> VS tomado de Dogan y Demier (2016b). Para ello es necesario la adición de agua corriente, la desulfurización del biogás crudo se lleva a cabo a 1,215 kPa (12 atm) con lavado de agua en flujo a contracorriente en AD-DESF posteriormente el CO<sub>2</sub> se elimina a través del absorbedor (AD-ABS), donde se obtiene el biometano con una pureza del 95%. El agua del absorbedor se hace pasar por el destilador (AD-DIST) a 300 kPa (3 bar) para recuperar parte del biogás y recircularlo al compresor. Los remanentes de CO<sub>2</sub> en el agua se eliminan haciendo pasar una corriente de aire en la columna desorbedora AD-DESB (Abatzoglou & Boivin, 2009).



**Figura 13** Diagrama de flujo de proceso de la digestión anaerobia (B4) de la biomasa residual.

### Pirólisis de la biomasa (B5)

Otra opción es que la biomasa residual fuera tratada a través del proceso de pirólisis (ver Figura 14). Se seleccionó este proceso debido a que a la tecnología a nivel industrial está disponible y se tienen datos experimentales sobre los rendimientos de los productos, siendo 53%, 31% y 10% para el biochar, bio-aceite y gas de pirólisis respectivamente de acuerdo con lo reportando por Wang et al., (2013). Se realizó un balance atómico para determinar las composiciones finales del aceite y del biochar requeridas por el simulador (ver Tabla 17). Sin embargo, el bio-aceite contiene ciertos compuestos nitrogenados denominados “metil-pirroles” (3-metil-1H-pirrol, 2,3-dimetil-1H-pirrol, 2,4-dimetil-1H-pirrol, 2,3,5-trimetil-1H-pirrol, 4-etil-2-metil-pirrol, 4-etil-2,3-dimetil-pirrol) que no se encuentran disponibles en la base de datos de las propiedades del simulador, por lo que se optó por atribuir la contribución de estos compuestos al pirrol ( $C_4H_5N$ ) y al 2-metil-1H-pirrol ( $C_5H_7N$ ).

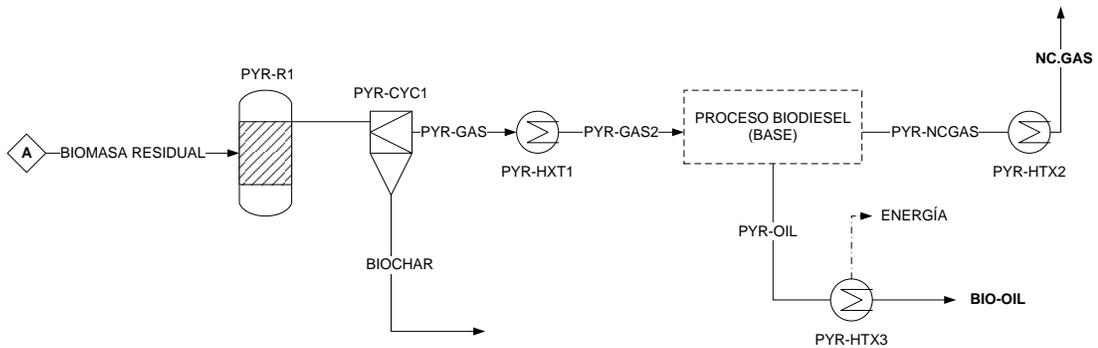


**Figura 14** Diagrama de bloques para el uso de la biomasa en la producción de bio-aceite y bio-carbón a través de pirólisis (B5).

**Tabla 17.** Composiciones del biochar, bio-aceite y gas de pirólisis consideradas para la simulación del proceso (K. Wang et al., 2013).

<b>Biochar</b>			
<b>Parámetro</b>	<b>Unidad</b>	<b>Valor</b>	
C	% w w	58.08	
H	% w w	3.63	
O	% w w	4.48	
N	% w w	8.84	
S	% w w	0.09	
Ceniza	% w w	24.89	
Carbono fijo	% w w	54.20	
Materia volátil	% w w	23.46	
<b>Bio-aceite</b>			
<i>Compuesto</i>	%w w	<i>Compuesto</i>	%w w
Ácido acético	2.42%	Tolueno	14.33%
Acetol	1.17%	Furfural	3.05%
Fenol	4.39%	Benceno	0.12%
Metfenol	0.09%	Indol	14.20%
Etfenol	0.61%	Succinimide	3.57%
Ácido fórmico	0.55%	Pirrol	9.51%
Pro-benceno	2.63%	2-Metil-1H-pirrol	3.32%
<b>Gas de pirólisis</b>			
CO	6.42%	CH <sub>4</sub>	1.65%
H <sub>2</sub>	0.06%	CO <sub>2</sub>	49.17%
Etano	1.17%	NH <sub>3</sub>	39.81%
Propano	1.72%	Azufre	0.00%

El esquema de la simulación de la pirólisis se muestra en la Figura 15. El reactor de pirólisis (PRY-R1) se estableció a 480 °C (Grierson et al., 2009) y se obtuvo como productos gas de pirólisis y biochar. Éste último se separó del gas por medio de un ciclón (PRY-CYC1). La condensación de los gases se realizó a través de los intercambiadores de calor del proceso base, en una estrategia de integración de calor. El gas remanente fue enfriado a 40 °C en PYR-HTX2 para verificar su condición de no condensables, pues la temperatura a la salida del proceso base fue de 82 °C. El bio-aceite obtenido de la condensación también fue enfriado, pero a una temperatura de 50 °C (PYR-HTX3) como sugiere López-González et al (2015). Finalmente, los gases no condensables se llevaron a combustión para suplir las necesidades de calentamiento del reactor de pirólisis y del proceso base.

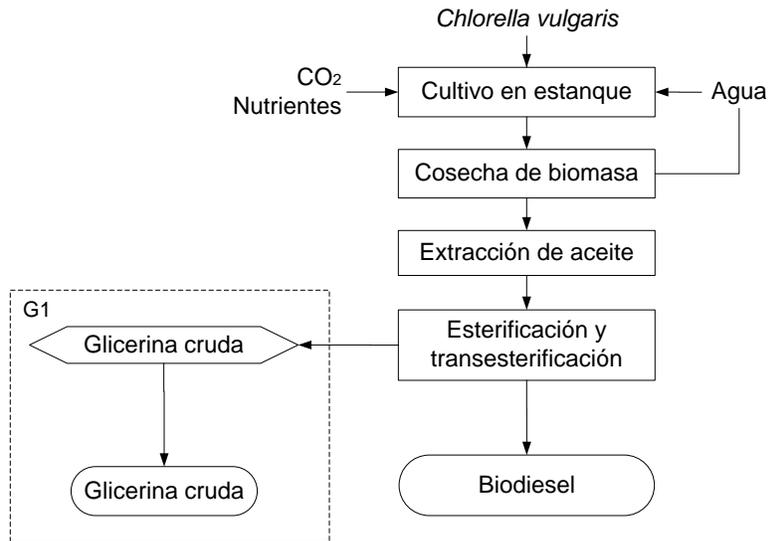


**Figura 15** Diagrama de flujo de proceso de la pirólisis de biomasa residual

#### 4.1.3 Opciones de valorización de glicerina cruda

##### *Glicerina cruda al 88% para venta (G1)*

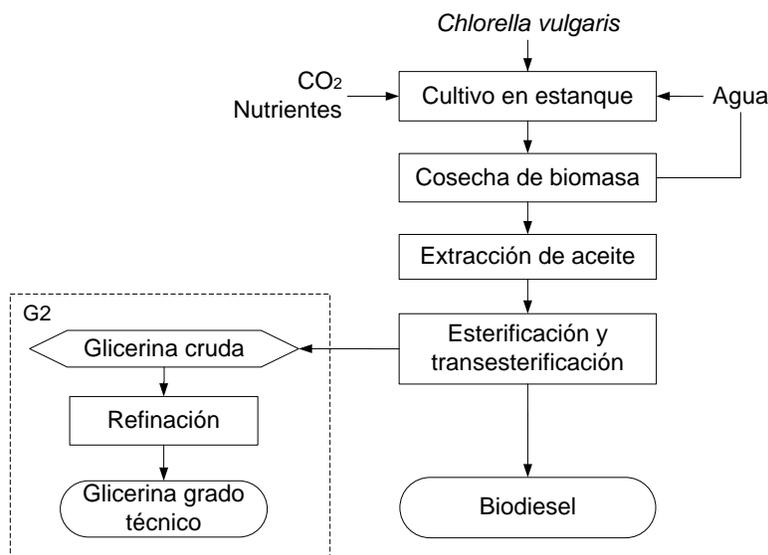
Para la glicerina cruda obtenida del proceso base, se consideró como una opción de uso venderla directamente como producto químico (ver Figura 16), ya que tiene un mercado potencial como materia prima para otros procesos. La glicerina cruda a la salida del reactor fue sometida a una destilación para recuperar el metanol remanente y poder recircularlo a la entrada del reactor, finalmente la glicerina obtenida tuvo una pureza del 88%.



**Figura 16** Diagrama de bloques para el uso de la glicerina cruda como producto químico (G1).

## Refinación de la glicerina al 98% (G2)

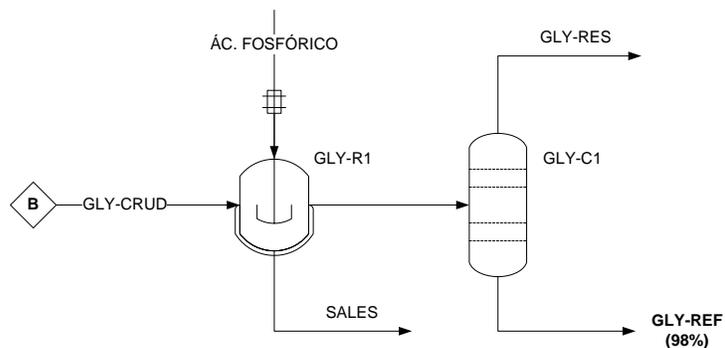
Otra opción de valorización para la glicerina cruda fue la obtención de glicerina refinada (ver Figura 17) ya que en los análisis económicos este producto es conocido en la industria alimentaria por su relevancia tecnológica (Dou et al., 2014; Schwengber et al., 2016).



**Figura 17** Diagrama de bloques para el uso de la glicerina cruda en la producción de glicerina grado técnico (G2).

Para la simulación de este proceso (ver Figura 18) se emplearon las condiciones de operación mencionadas por Posada y Cardona (2010). Inicialmente la glicerina cruda se neutralizó con ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) a una temperatura de  $50^\circ\text{C}$  (GLY-R1), posteriormente las sales formadas se separan mecánicamente y, finalmente la glicerina libre de catalizador se purifica retirando el exceso de agua y el metanol remanente a través de una columna de destilación (GLY-C1).

Se empleó el bloque de reactor RSTOIC con reacciones estequiométricas y considerando una conversión del 98% con un tiempo de reacción de 60 minutos. Para la columna de destilación de la glicerina, se utilizó primeramente un bloque DSTW para determinar el número de etapas y la relación de reflujo mínima; posteriormente ésta fue reemplazada por un bloque RadFrac para obtener el diámetro de la columna.

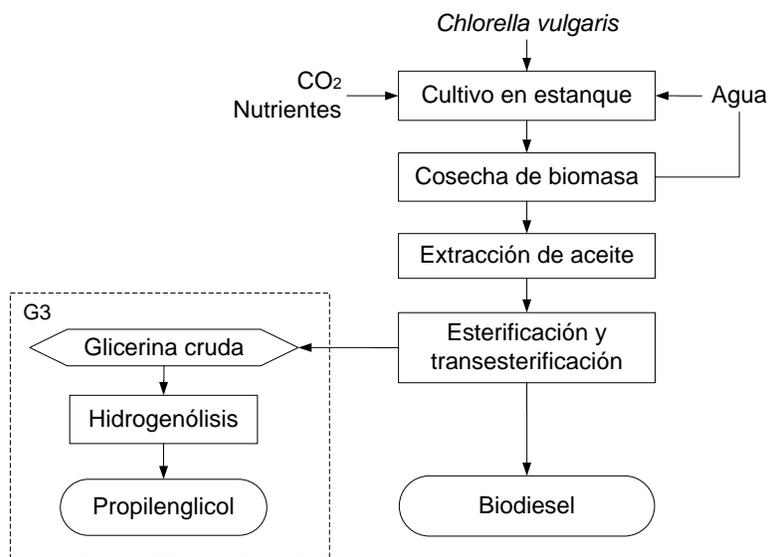


**Figura 18** Diagrama de flujo de proceso de la refinación de glicerina (G2)

### *Hydrogenólisis de la glicerina (G3)*

Se propuso realizar la hidrogenólisis de la glicerina para la obtención de 1,2-PDO (propilenglicol, ver Figura 19), esto debido a que es un producto importante en la industria química, farmacéutica y alimentaria y los equipos del proceso existen a nivel industrial. La glicerina cruda no puede ser alimentada directamente al reactor debido a que contiene impurezas que podrían causar la corrosión del reactor.

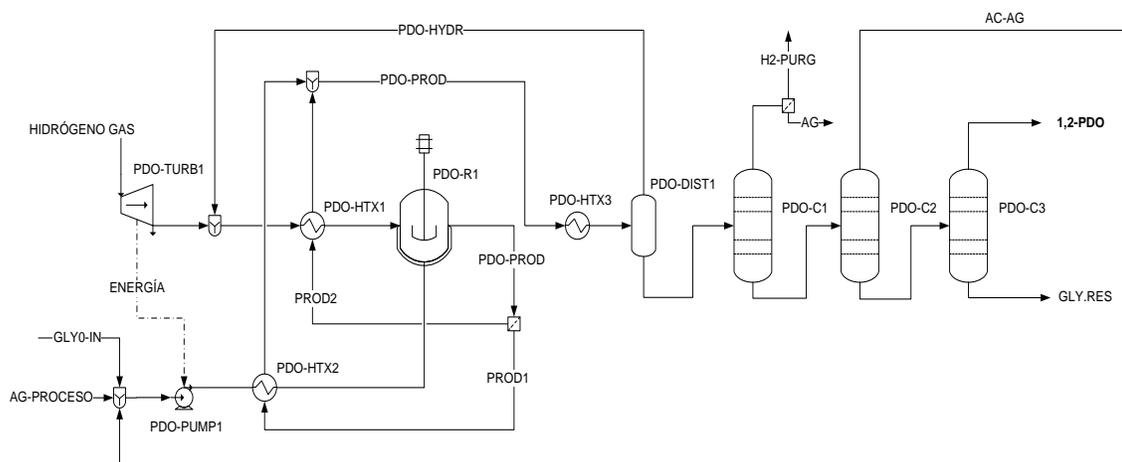
Por esta razón fue necesario remover estas impurezas con el proceso tradicional de purificación de glicerina. Las condiciones de operación para la reacción de hidrogenólisis se siguieron según lo reportado por Chatterjee et al. (2011), Zaharia et al. (2013) y Zhou et al.(2010).



**Figura 19** Diagrama de bloques para el uso de la glicerina en la producción de propilenglicol (G3).

La reacción global es una reacción en serie donde inicialmente la glicerina se descompone en acetol y agua, posteriormente, dicho compuesto reacciona con hidrógeno gaseoso para obtener el propilenglicol en presencia del catalizador. El diagrama de la simulación de la hidrogenólisis se muestra en la Figura 20. El catalizador empleado fue Cu-ZnO sobre un soporte de  $\gamma$ -alúmina, la relación molar hidrógeno-glicerina fue 5:1 y las reacciones consideradas fueron las reportadas por Zhou et al. (2010) cuyas cinéticas se enlistan en la Tabla 18. En el reactor PDO-R1 mezclan, hidrógeno gaseoso cuya presión mínima de manera comercial es de 200 atm por lo tanto, fue necesario considerar la despresurización (PDO-TURB1) hasta 20 atm (2026 kPa) contemplando parte de ésta energía para la presurización de la glicerina cruda (PDO-PUMP1), que junto con el agua se mezclan en relación 20% peso respecto a la glicerina. La temperatura de reacción fue de 240 °C, la energía de los productos resultantes se aprovechó mediante integración de calor para el acondicionamiento del hidrógeno (PDO-HTX1) y la solución acuosa de glicerina (PDO-HTX2).

Posteriormente fueron enfriados en PDO-HTX3 para recuperar el hidrógeno por destilación flash en PDO-DIST1, la mezcla de propilenglicol (1,2-PDO), glicerina que no reaccionó, agua y sub-productos de reacción se llevó a un tren de separación donde: en la primera columna (PDO-C1) se recupera en el destilado parte del agua y el hidrógeno remanente. En la segunda etapa de destilación (PDO-C2) el propilenglicol es separado en los fondos y el resto del agua que se recupera en el domo es recirculada. Finalmente, en la tercera columna (PDO-C3) el propilenglicol sale en el destilado con una pureza del 99.6% y el glicerol de fondos es recirculado. En el modelo de simulación, se alcanzó una conversión del 89% de glicerina y se obtuvo 142 t·a<sup>-1</sup> de 1,2-PDO.



**Figura 20** Diagrama de flujo de proceso de la hidrogenólisis de la glicerina cruda (G3).

**Tabla 18** Parámetros cinéticos de la reacción de hidrogenólisis de la glicerina y reacciones de adsorción-desorción.

Parámetro	A (mol·g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Ea (kJ·mol <sup>-1</sup> )
$H_2 + 2\theta_1 \xrightarrow{bH} 2H_2\theta_1$	$2.22 \times 10^{-3}$	36.42
$G + \theta_2 \xrightarrow{bG} G\theta_2$	$8.73 \times 10^{-3}$	25.94
$G\theta_2 \xrightarrow{k1} A\theta_2 + H_2O$	$1.54 \times 10^4$	86.56
$2H_2\theta_1 + A\theta_2 \xrightarrow{k2} P\theta_2 + 2\theta_1$	$7.16 \times 10^3$	57.80
$A\theta_2 \xrightarrow{bA^{-1}} A + \theta_2$	$5.80 \times 10^{-3}$	25.77
$P\theta_2 \xrightarrow{bP^{-1}} P + \theta_2$	$1.86 \times 10^{-5*}$	36.24

G: Glicerina

H: Hidrógeno

A: Acetol

P: 1,2-propanodiol

\*Unidades para el H<sub>2</sub>: m<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>

Los símbolos  $\theta_1$  y  $\theta_2$  denotan los sitios activos para el hidrógeno y moléculas orgánicas respectivamente. Los parámetros “bH, bG, bA y bP” representan las constantes de adsorción en la reacción catalítica heterogénea para hidrógeno, glicerina, acetol y 1,2-propanodiol, respectivamente.

En la Tabla 19 se resumen los flujos de los productos y los requerimientos de servicios adicionales del proceso base y de cada opción de valorización. Para el proceso base el consumo de gas natural fue en su mayoría en la etapa de secado, pues se requirió calentar una gran cantidad de aire ambiental (26°C) hasta una temperatura de 374°C. En las opciones B2 y B3, se logra un ahorro en el consumo de fertilizantes y gas natural respectivamente. Acorde al valor del LHV, la cantidad generada de biomasa residual fue suficiente para suministrar la energía requerida por el proceso base. En B4 hubo un requerimiento adicional de gas natural, agua y electricidad para el acondicionamiento de la materia prima y la presurización del biogás, respectivamente. En B5 el consumo de gas natural incrementó un 25%, debido a que en el proceso de pirólisis el calor fue suministrado parcialmente por los gases de pirólisis, aunque solamente se cubrió una parte del requerimiento por lo que fue necesario el suministro adicional del combustible fósil.

**Tabla 19.** Flujos asociados a los requerimientos y productos de los casos de estudio adicionales al proceso base.

Parámetro	Unidad	Proceso base	Adicionales al proceso base							
			B1	B2	B3	B4	B5	G1	G2	G3
<b>Input</b>										
Urea	t	1,403	-	-633 <sup>3</sup>	-	-	-	-	-	-
DAP	t	473	-	-238	-	-	-	-	-	-
Gas natural	m <sup>3</sup>	3,542,160	-	-	-3,542,160	-	885,570	-	3,349	17,185
Agua proceso	m <sup>3</sup>	9,127,426 <sup>1</sup>	-	-	-	30,141	-	-	-	20
Electricidad	MWh	34,808	-	-	-	266	-	-	-	-
<b>Output</b>										
Biogas	m <sup>3</sup>	-	-	-	-	90,167	-	-	-	-
Biodiesel	t	2,372	-	-	-	-	-	-	-	-
Bio-char	t	-	-	-	-	-	2,416	-	-	-
Bio-aceite	t	-	-	-	-	-	1,169	-	-	-
Biofertilizante	t	-	7,535 <sup>2</sup>	-	-	5,356 <sup>4</sup>	-	-	-	-
Glicerina (98%)	t	-	-	-	-	-	-	-	159	-
Glicerina (88%)	t	-	-	-	-	-	-	181	-	-
1,2-PDO	t	-	-	-	-	-	-	-	-	142

<sup>1</sup> Agua del subsuelo para el cultivo

<sup>2</sup> Biomasa residual base seca

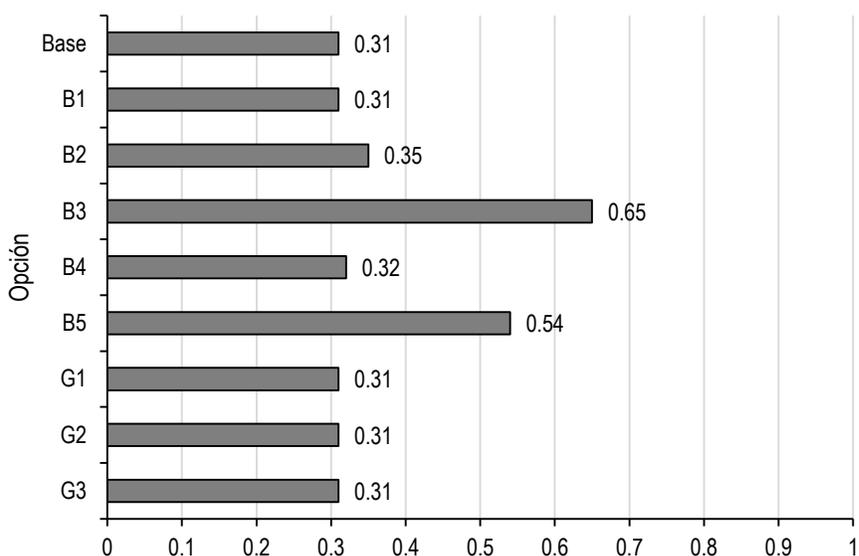
<sup>3</sup> Valores en negativo indican ahorro

<sup>4</sup> Digestato

Por otro lado, en las opciones de valorización de la glicerina, G2 requirió un aumento de menos del 0.1% de gas natural para la separación del metanol remanente. En G3 el aumento en el consumo de gas natural fue de 0.5%, empleado para los servicios auxiliares en las etapas de separación ya que fue posible aprovechar el calor de la corriente de productos para el acondicionamiento de las materias primas a una temperatura de 240 °C.

## 4.2 Razón de energía neta (NER)

La razón de energía neta (NER por sus siglas en inglés “*Net Energy Ratio*”) expresa la relación entre la energía externa requerida y la energía útil generada. Un valor de NER igual a 1 indica que el proceso es capaz de satisfacer por sí mismo el consumo total de energía externa. A continuación, en la Figura 21 se presentan los valores de la NER calculada para cada una de las opciones y el proceso base, dichos cálculos se realizaron tomando en cuenta la demanda de energía acumulada (CED), es decir, la suma del consumo de energía en todas las etapas del ciclo de vida de las opciones, incluyendo el procuramiento de los insumos y materias primas.



**Figura 21** Valores de la razón de energía neta para las opciones evaluadas

Como se observa en la figura, el valor de la NER para todas las opciones es menor a la unidad, lo que significa que todas las alternativas consumen una mayor cantidad de energía fósil de la que pueden generar a través de sus productos. La NER del proceso base fue de 0.31, lo cual indica que la energía que se recupera a través del biodiesel solamente cubre un 31% el total de la energía fósil invertida en el proceso. Por su parte, la opción de generación de calor para uso interno (B3), reduce el consumo de energía primaria debido a la disminución de gas natural consumido, por lo tanto, el valor de la NER aumenta a más del doble (0.65). El proceso de pirólisis (B5) recupera energía adicional debido a que genera productos de valor energético como el biochar y el bioaceite además de considerar la integración energética de los gases de pirólisis que, sumados al valor energético del biodiesel incrementan el valor de la NER en 0.54.

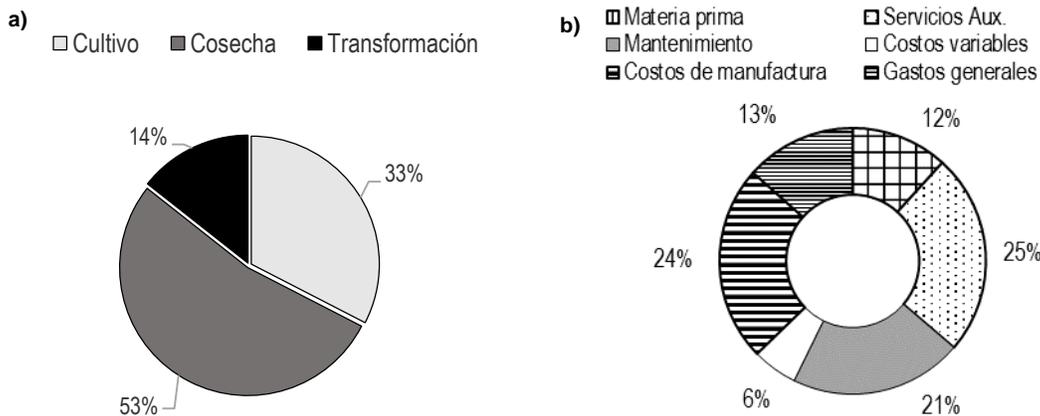
Las demás alternativas se mantienen al margen del valor base (0.31) debido a que los productos que se obtienen no generan un valor energético que pueda contribuir a la disminución de la energía primaria, solamente el uso del fertilizante (B2) incrementa la NER a 0.35 por la disminución de la energía empleada en la producción de urea y DAP.

### 4.3 Análisis tecno-económico

#### 4.3.1 Proceso base

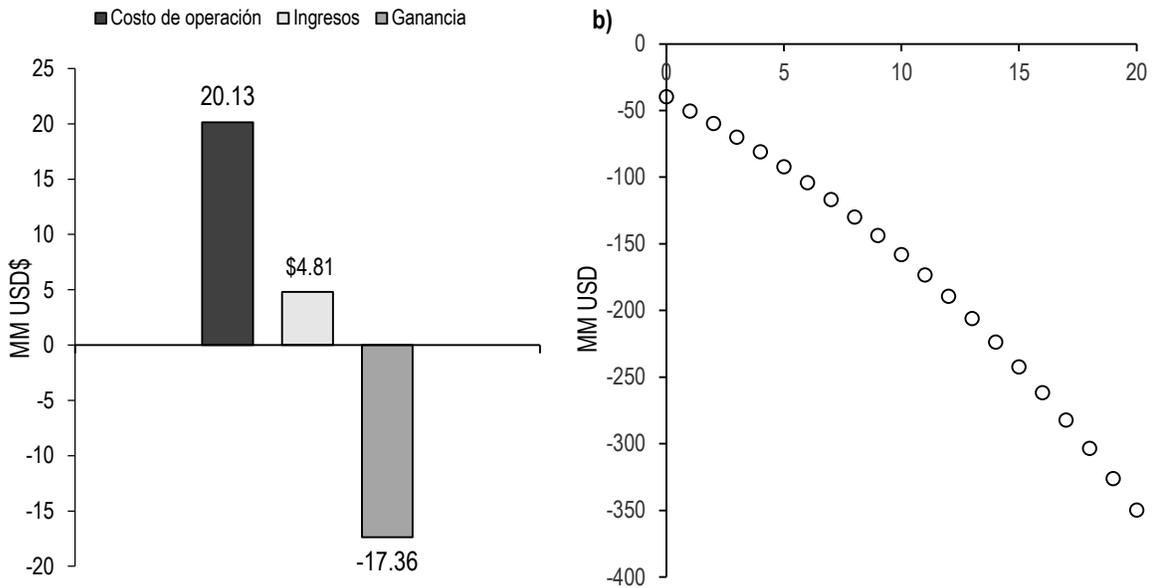
El costo de capital para la producción de 2.38 t·a<sup>-1</sup> de biodiesel fue de aproximadamente \$34.83 millones de dólares (MM US\$34.83), siendo la etapa de cosecha la que más contribuye con un 53% (ver Figura 22a). El costo por la adquisición y mantenimiento de las centrifugas se obtuvo mediante la cotización de equipos de máxima capacidad (50,000 L·h<sup>-1</sup>) con valor de US\$175,000 cada una. Debido al manejo de grandes volúmenes de cultivo (24,000 m<sup>3</sup>·d<sup>-1</sup>) se requieren 53 unidades en total, lo que conforma una gran proporción del costo de capital. La etapa de cultivo contribuye en un 33% de los costos de capital, esto considerando estanques abiertos tipo *raceway* en 107 ha. Las etapas de secado, extracción y producción de biodiesel contribuyen en conjunto el 14% del costo total del capital.

Los costos de operación constituyen principalmente (ver Figura 22b) la electricidad consumida en la etapa de cultivo y cosecha, mantenimiento de los equipos y costos de manufactura (impuestos, regalías, suministros operativos).



**Figura 22** Distribución de costos del proceso base. a) Costos de capital y b) costos de operación.

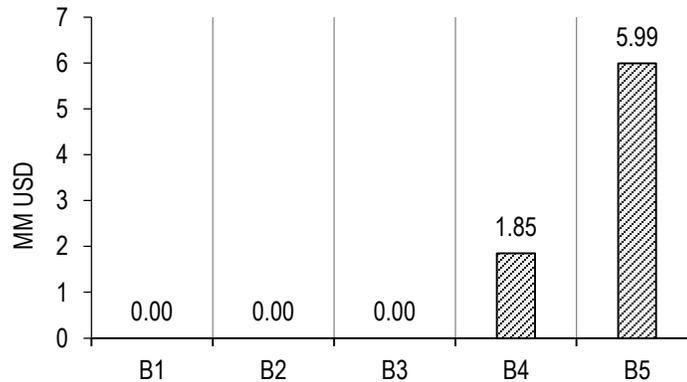
Los costos de operación (ver Figura 23a) del proceso base fueron superiores a los ingresos obtenidos por la venta del biodiesel y el fertilizante K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MM USD \$20.13 frente MM USD \$4.81, que no son suficientes para cubrir las necesidades económicas del proceso lo que significa una pérdida anual de MM US\$17.36. En el flujo de caja (ver Figura 23b), se observa una tendencia negativa con un valor acumulado de MM US\$349.76, lo que indica que este escenario no es económicamente viable pues no se tendrá recuperación ni ganancias.



**Figura 23.** Indicadores del análisis TEA para proceso base de obtención de biodiesel a partir de microalgas: a) Costos de operación vs Ingresos anuales y b) Flujo de caja

#### 4.3.2 Opciones de valorización para biomasa

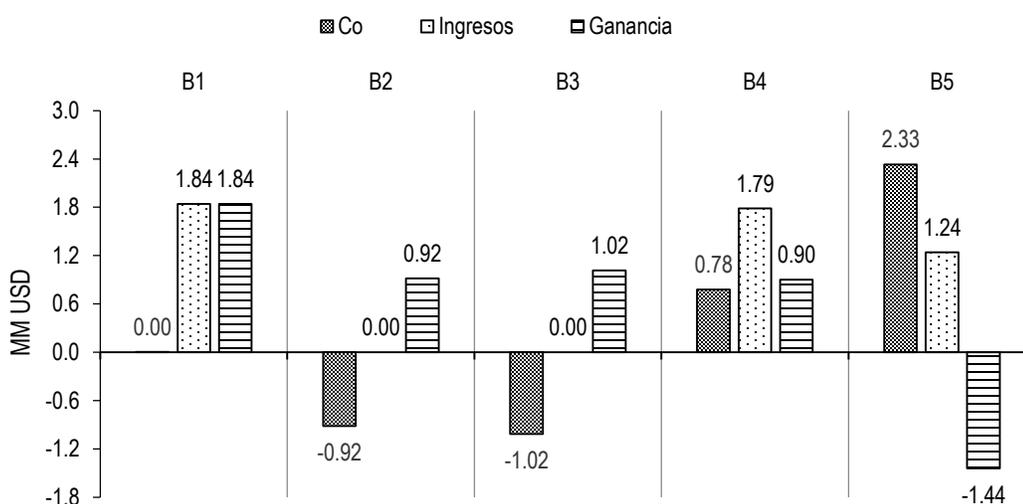
En la Figura 24 se observa los valores de inversión de capital por opción, adicional al proceso base. En esta figura se observa que en las primeras tres opciones (B1, B2 y B3) no se tienen inversiones adicionales al proceso base, las únicas opciones con inversión de capital fueron B4 y B5, de las cuales el mayor costo lo presentó el proceso de pirólisis B5, siendo tres veces mayor al de digestión anaerobia, como ya se mencionó la inversión deriva del costo y mantenimiento del reactor de pirólisis y el aumento en el tamaño de la caldera original en el proceso base.



**Figura 24** Inversión de capital de las opciones de valorización de biomasa, adicional al proceso base

Los costos de operación para cada opción de valorización de biomasa se presentan en la Figura 25. Cada caso está representado como valores adicionales al proceso base. Los valores negativos de B2 y B3 representan la disminución en los costos de operación respecto al proceso base debido al ahorro que se obtiene por el uso de la biomasa como nutriente y como combustible, siendo este mismo valor el ingreso neto obtenido (ingresos menos costos).

De todos los casos de estudio, el mayor ingreso neto lo presentó la opción B1, a pesar de que el precio por la biomasa residual como fertilizante no es competitivo. El precio estimado de la biomasa residual se muestra en la Tabla 20, en la cual se incluyen también algunos de los precios asignados por varios autores. Se puede observar que dependiendo del uso de la biomasa existe una variación importante de precio. Debido a esta variación se optó por calcular un precio de acuerdo al porcentaje de nitrógeno contenido en la biomasa, haciendo la equivalencia con el precio comercial de la urea de  $\$0.45\cdot\text{kg}^{-1}$  (MXN  $\$8.55\cdot\text{kg}^{-1}$ ).



**Figura 25** Comparación de opciones de valorización para biomasa: a) Ingresos y costos de operación (Co) anuales.

**Tabla 20** Precios estimados para la biomasa microalgal como fertilizante de uso agrícola.

Uso de la biomasa	Unidad	Valor	Referencia
Fertilizante orgánico	USD·kg <sup>-1</sup>	0.13	(Calculado a partir del contenido de N)
Forraje	USD·kg <sup>-1</sup>	0.115-0.130	(Alabi, Tampier and Bibeau, 2009)
Materia prima para biodiesel	USD·kg <sup>-1</sup>	0.170-0.44	(Chisti, 2007; Davis, 2015)
Fertilizante orgánico	USD·kg <sup>-1</sup>	0.80	(Shannon, 2013)

En B1, no se consideraron costos de inversión de capital ni costos de operación por lo tanto el ingreso neto anual fue el equivalente únicamente a la venta del fertilizante MM USD \$0.98 que representa una disminución de la pérdida anual en el proceso base del 11%, el volumen de biomasa generada compensa el bajo precio del producto. Esto muestra que a pesar de que la producción de biodiesel no es viable, esta opción contribuye considerablemente a la economía del proceso global.

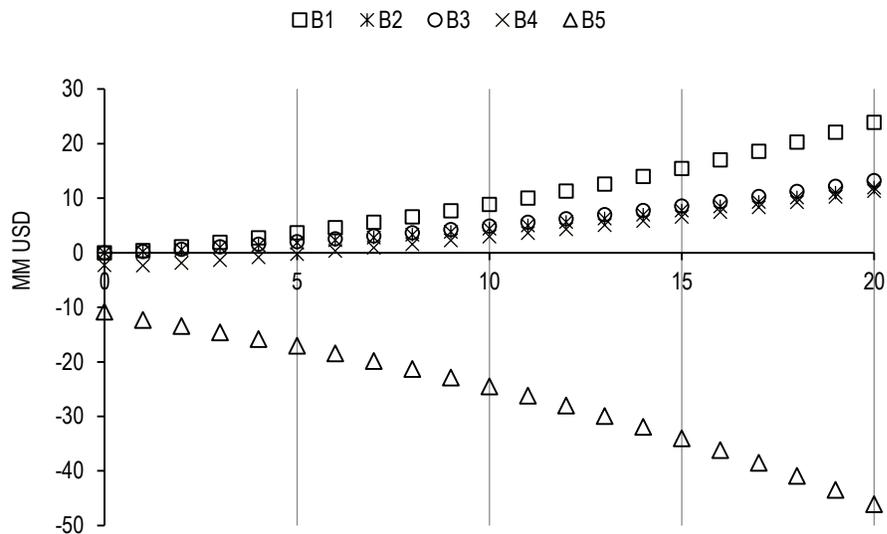
En la opción de recircular la biomasa residual como parte de los nutrientes requeridos por el sistema de cultivo (B2), se evaluó solamente la disminución del costo por el consumo de fertilizantes minerales. Recircular la biomasa residual representa una reducción anual de 633 y 238 toneladas de urea y DAP, 45% y 47% respectivamente, lo que equivale a una disminución de los costos de operación de MM US\$0.92 anualmente.

La biomasa residual empleada como combustible (B3) redujo el costo por consumo de gas natural, lo que representó un ahorro en los costos de operación de MM US\$1.02. Para el caso de la digestión anaerobia (B4), el costo de capital fue de MM US\$ 1.85, de lo cual el 60% es el costo del digestor, el compresor y el equipo de separación. Los costos de operación representaron MM US\$0.78 frente a los ingresos por la venta de gas natural y el digestato como fertilizante que fueron de MM US\$1.79. Lo cual indica que se tiene un beneficio anual de aproximadamente MM US\$0.90, similar al obtenido por el uso de biomasa como nutriente en la etapa de cultivo (B2). La contribución de estas tres opciones en la utilidad bruta anual fue de no más del 5%.

Por el contrario, la opción B5: pirólisis, resultó ser la menos viable puesto que el costo de operación asciende a MM US\$2.33, cuando los ingresos fueron MM US\$1.25 anuales. Por lo tanto, se generan pérdidas por MM US\$1.44 adicionales al proceso base. Esto se debe principalmente a los bajos precios del carbón y el aceite, que se equipararon a los del carbón mineral y al combustóleo, respectivamente, por ser los combustibles que sustituirían. El costo de capital para esta opción fue de MM US\$5.99, donde el 43% corresponde al valor e instalación del equipo y en el costo de operación los porcentajes mayoritarios fueron 33% de los servicios auxiliares y 22% al mantenimiento y reparaciones.

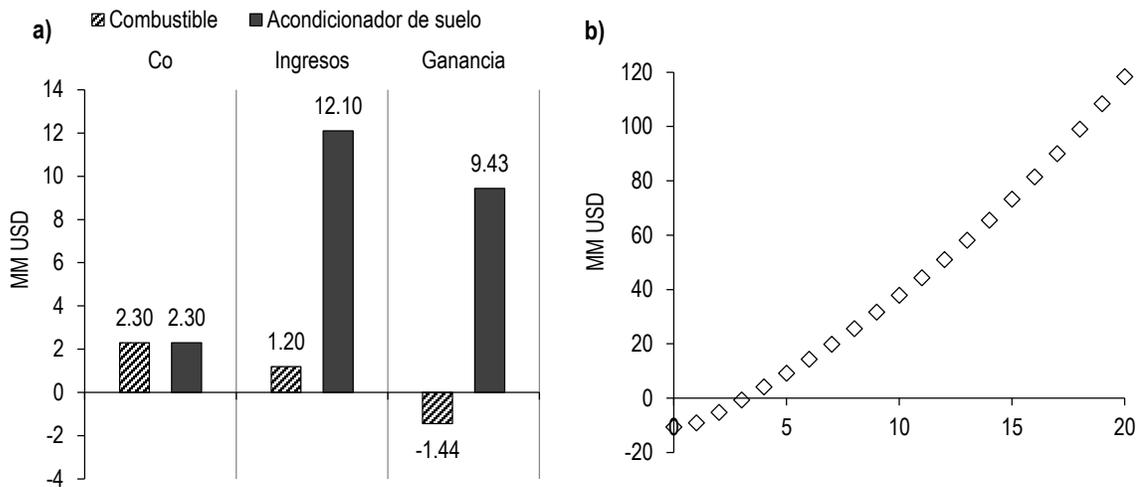
El flujo de caja de todas estas opciones se presenta en la Figura 26. La opción B1 presentó el mayor valor acumulado en el flujo de caja de MM US\$23.91, puesto que, al no tener inversión, se generan ganancias a partir del primer año. En el caso de B4, esta opción presenta un periodo de recuperación de la inversión de 5 años, lo cual es una desventaja sobre las demás opciones que no requieren inversión inicial. Finalmente la opción que presentó el peor desempeño económico fue B5, pues incrementó la pérdida anual en un 8%, como ya se mencionó debido al bajo precio de los combustibles; estos resultados contrastan lo mencionado por López et al, (2015) quienes destacan esta

opción como la más promisoría, aunque tomando en cuenta un precio del bio-aceite 10 veces mayor al de este estudio.



**Figura 26** Flujo de caja de las opciones de valorización de biomasa

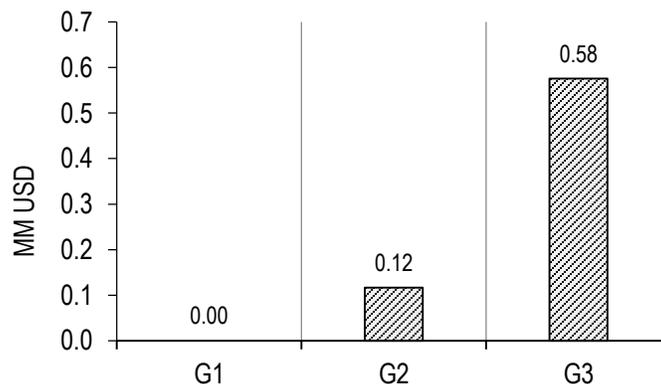
Por otro lado, el bio-carbón además de ser un combustible, se ha empleado para el mejoramiento de suelos dándole un mayor valor agregado a este producto. Si se considerara el uso del *biochar* como acondicionador de suelos y con un precio de venta promedio de US\$2.48·kg<sup>-1</sup> (Jirkan & Tomlinson, 2014), los ingresos se elevarían de 1.25 a 12.1 millones de dólares y el flujo de caja arrojaría valores positivos a partir del año tres, como se muestra en la Figura 27. Cabe aclarar que para esto se debe incluir la disponibilidad de nutrientes/minerales, captación de carbono y agua, las emisiones asociadas al uso en suelo, entre otros supuestos que no están en el alcance de este trabajo. Sin embargo, es una opción viable para el proceso de pirólisis ya que depende del uso que se les dé a los productos finales para considerarse como una opción de biorrefinería.



**Figura 27** Desempeño económico del *biochar* como acondicionador de suelo. a) Ingresos y costos de operación anuales y b) Flujo de caja.

#### 4.3.3 Opciones de valorización para la glicerina

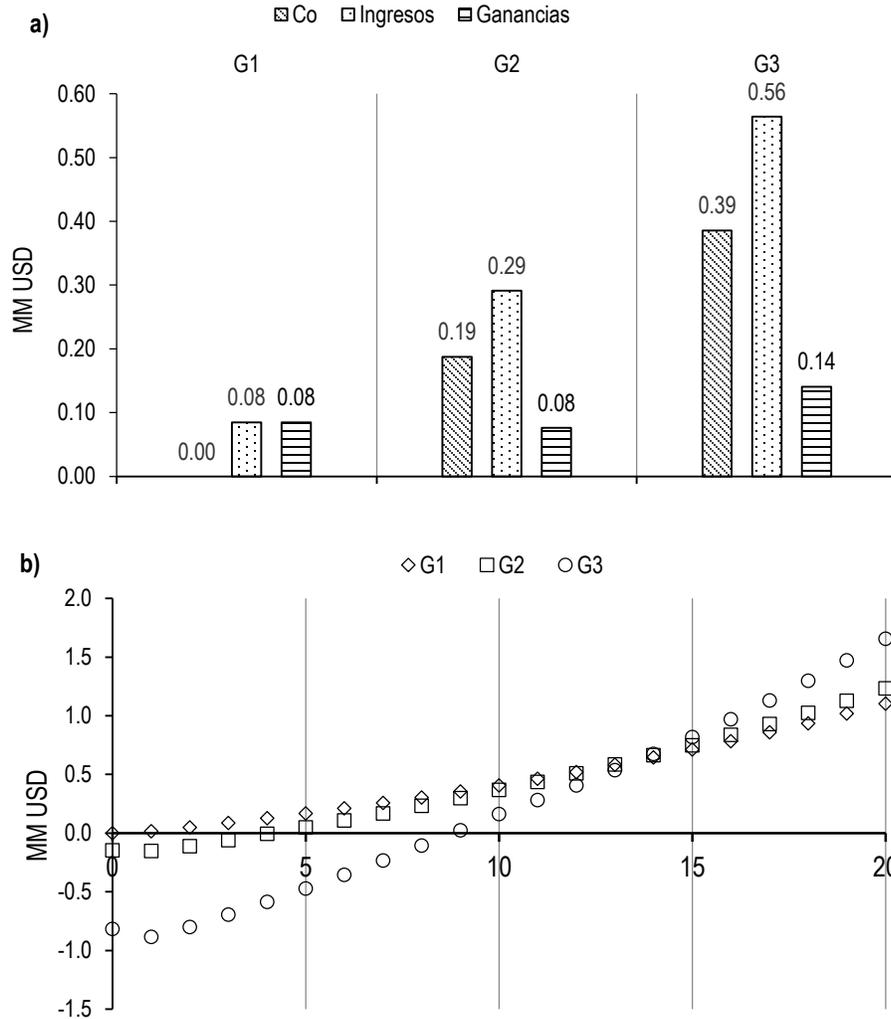
En la primera opción para la glicerina (G1), no se consideró inversión adicional (ver Figura 28), solamente se obtuvo un ingreso neto equivalente a la venta de la glicerina cruda. Por su parte la refinación de la glicerina (G2) tuvo una inversión de capital de MM US\$0.12. Este costo está en su mayoría conformado por la instalación y mantenimiento del reactor de neutralización y la columna de separación. Por su parte, G3 requiere una inversión de capital cinco veces más que G2, por el sistema de purificación del producto para alcanzar una pureza mayor al 95%.



**Figura 28** Inversión de capital de las opciones de valorización para la glicerina, adicional al proceso base.

Los ingresos (ver Figura 29a) por la venta de glicerina representan una ganancia anual de MM US\$0.08. La diferencia en el orden de magnitud de este valor y las opciones de valorización de la biomasa se debe al volumen de producción; se obtienen  $178 \text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$  de glicerina cruda, que si se compara con el volumen de biomasa residual ( $7,535 \text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ ), representa sólo un 2%. La opción G2 obtuvo un ingreso neto mayor a pesar de tener una inversión inicial, debido en un 92% a la venta de glicerina refinada y en un 8% a la venta del co-producto adicional ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) que se vende en el mercado como principal aditivo en detergentes y otros químicos. La producción de 1,2-PDO (G3), tuvo una inversión de capital mayor y un costo de operación de MM US\$0.39 y el ingreso por las ventas del producto fue de MM US\$0.56, lo que resulta en una ganancia anual de MM US\$0.14, superando a G1 y G2.

Aunque G3 tiene la mayor ganancia anual, si se observa la Figura 29b, es hasta el año nueve cuando empieza a generar ganancias, si bien es cierto que al final del período logra superar a las otras opciones, el tiempo de recuperación es de nueve años, lo que podría no ser atractivo en cuestión de inversiones. Caso contrario es G1 donde las ganancias se ven reflejadas desde el primer año, aunque si se compara el valor acumulado a 20 años, la diferencia es de un 26% menos. Si se calcula el índice de precio de venta/costo de producción del PDO, se tiene que el valor es de 1.25 que si se compara con Posada et al., (2012) éste tiene un valor de 1.57, lo cual puede deberse a que el volumen de producción de este trabajo es menor que el considerado en dicho estudio aunado a que el costo por mano de obra tiene un precio menor que el considerado. La opción G2 tienen un comportamiento similar a G1, la diferencia radica en que G2 recupera su inversión a partir del año cinco y al final del período de evaluación logra superar en un 10% el valor acumulado de G1. Por lo tanto, si se analiza desde el punto de vista de las ganancias anuales, la opción G3 resulta más favorable, pero si el criterio es la recuperación de la inversión, la opción G1 es la más conveniente.



**Figura 29** Comparación de las opciones de valorización para la glicerina: a) Ingresos y costos de operación anuales (Co) y b) Flujo de caja

#### 4.4 Análisis de ciclo de vida

##### 4.4.1 Proceso base

En la Figura 30 se presentan las cargas ambientales del proceso base y de las opciones evaluadas para la biomasa residual expresadas como un porcentaje de la referencia fósil (100%). Se observa que el proceso base de producción de biodiésel tiene una carga ambiental muy elevada respecto a su referencia fósil (diésel) en todas las categorías con su valor más alto en TEP (2624%) y el más bajo en ODP (140%). Esto

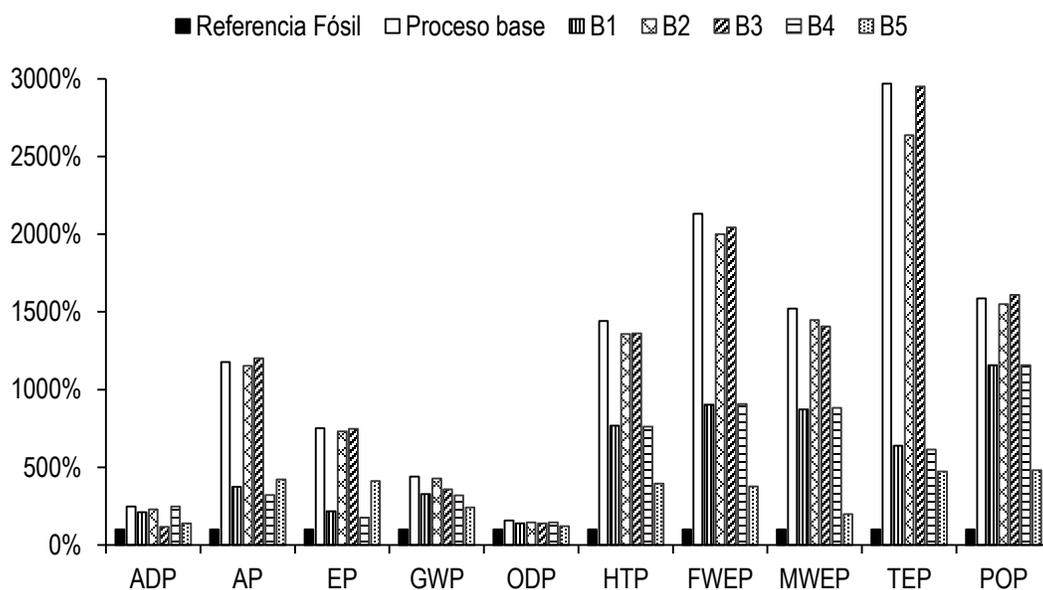
se atribuye a que este proceso es muy dependiente de electricidad y combustible derivados de recursos fósiles y consume más energía fósil que la energía renovable que genera, como se presentó anteriormente.

Si se considera la categoría GWP de algunos reportes de análisis de ciclo de vida de microalgas, como el de Collet et al. (2014), el biodiesel de microalga muestra menos emisiones que el diésel a partir de petróleo; sin embargo, ese artículo considera un sistema de cosecha distinto que incluye etapas de sedimentación/floculación hasta una concentración de  $50 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  antes de pasar a centrifugación. Además de que, el análisis de impacto es con base a una asignación energética en el que se le asigna un valor energético a la glicerina y a la torta residual.

Otro resultado similar es el de Hou et al. (2011) en donde la categoría de GWP es mayor con el diésel fósil que el de microalgas. La principal razón en esta diferencia se debe a que los autores consideran el consumo de  $\text{CO}_2$  como “crédito” en las emisiones del cultivo de microalgas y en este trabajo se asumió la neutralidad de carbono. Otra razón podría ser que se asume una cosecha mediante floculantes químicos lo que reduce el consumo de energía y por lo tanto las emisiones; así como una asignación másica entre el biodiesel, la glicerina, la biomasa residual, para lo cual en este caso el proceso base no considera productos adicionales al biodiesel. Las emisiones totales del proceso base y las opciones de valorización pueden verse en el Anexo V.

#### 4.4.2 Opciones de valorización de biomasa

Considerando las opciones de valorización de biomasa que se muestran en la Figura 30, B2 y B3 mostraron el peor desempeño con mayores emisiones respecto al sistema de referencia, 2291% y 2605% respectivamente en la categoría TEP. Si se observan los valores del TEP del proceso base (2624%), puede notarse una ligera disminución en las opciones B2 y B3 debido a la reducción de recursos fósiles que genera la recirculación de la biomasa como nutriente en B2 y la combustión de la biomasa en B3. La opción B1 presentó menos emisiones con una diferencia máxima de 1025% en POP y la mínima en 125% del sistema de referencia. La opción B5 fue la que presentó el mejor desempeño de todas las opciones, acercándose al valor del sistema de referencia, aunque siempre con un valor mayor; la diferencia máxima fue en POP con 443% y la menor en ODP con 109%.



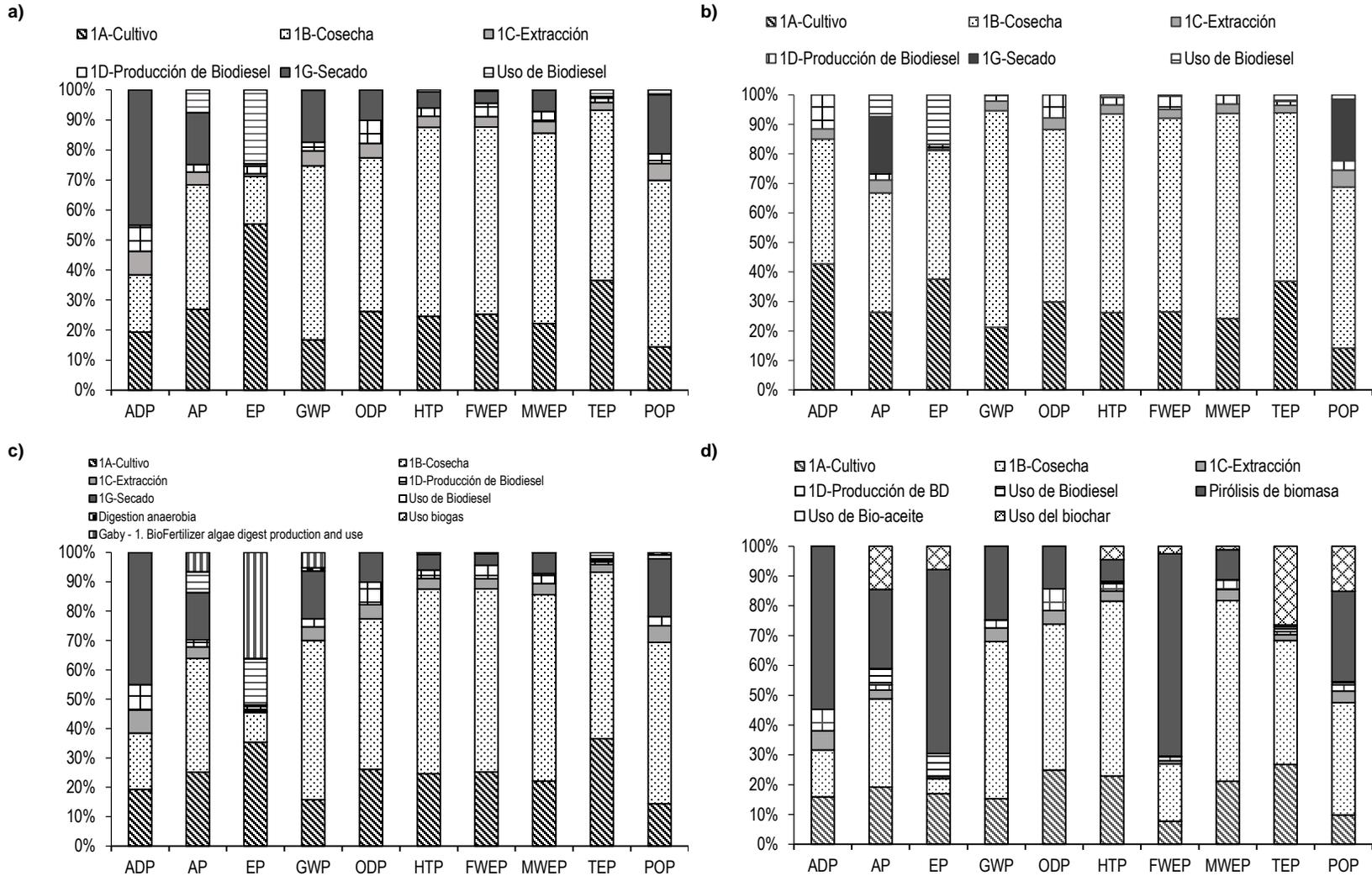
**Figura 30** Porcentaje de cargas ambientales del proceso base y las opciones de valorización de biomasa frente al sistema de referencia.

La disminución del impacto en la opción B5 es atribuida al reemplazo de los productos, a pesar de que el proceso global incluyendo la producción de biodiesel genera mayores emisiones, al generar productos más limpios que en las otras opciones, como bio-aceite y biocarbón se evitan las emisiones por el combustóleo y el carbón mineral, disminuyendo la diferencia con el sistema de referencia. La segunda opción que tuvo menor diferencia respecto a la referencia fue la B4 seguida de B1, pues ambas al reemplazar el fertilizante mineral se evitan emisiones generadas por el uso en el suelo. La mayor diferencia fue 1025% en POP y 125% en ODP, respectivamente.

En la Figura 31 se muestra la distribución de los impactos por etapas, en el proceso base (ver Figura 31a) la etapa que más contribuye (alrededor del 60%) es la cosecha seguida de la etapa de cultivo, ya que requieren gran cantidad de energía proveniente de la red para la circulación del agua y la concentración de la biomasa, 23% y 74% del consumo total respectivamente. Además de la dependencia de fertilizantes minerales como urea y DAP. Finalmente, la etapa de secado en la categoría ADP, se le atribuye al consumo de gas natural requerido para el acondicionamiento del aire. Las distribuciones para las opciones B1 y B2 fueron muy similares a las del proceso base, a excepción de la categoría de eutrofización donde B1 impactó en un 50% debido al uso del biofertilizante.

En la opción B3 (ver Figura 31b) se observa la desaparición de la etapa de secado en ADP y GWP, esto se debe a que la biomasa disminuye el uso de recursos abióticos (gas natural) y los gases de efecto invernadero durante la combustión. La

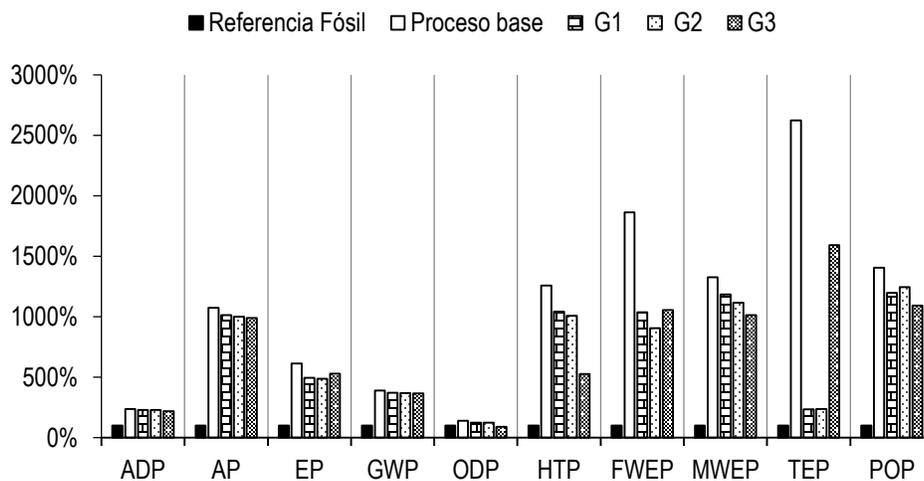
opción B4 (ver Figura 31c) mostró un comportamiento similar al proceso base, excepto en la categoría AP, EP y GWP, lo que significa un impacto por parte del proceso de digestión anaerobia principalmente por el requerimiento de electricidad y el uso del digestato como fertilizante que representa un 35% del total de emisiones por eutrofización. En el caso B5 (ver Figura 31d), la etapa de valorización (proceso de pirólisis) modificó seis de las diez categorías, a pesar del uso de los gases no condensables para generar energía, fue necesario suministrar gas natural adicional para complementar los requerimientos energéticos del proceso de pirólisis lo cual resulta en una contribución del 70% en la categoría ADP, por otra parte la categoría FWEP presentó un 80% de emisiones por pirólisis y EP un 50%, atribuido a las emisiones de la fase acuosa residual proveniente de la condensación de los gases. El uso del biochar contribuyó en un 20% el total de las emisiones por TEP y en 15% de POP.



**Figura 31** Distribución de impactos ambientales por etapas de proceso a) proceso base, b) Combustión de biomasa, c) Digestión anaerobia y d) Pirólisis.

#### 4.4.3 Opciones de valorización de glicerina

En la Figura 32 se observan las cargas ambientales de las opciones de valorización para la glicerina. En general las tres opciones mostraron mayores cargas ambientales respecto a la referencia fósil en cinco de las diez categorías. La opción G3 presentó menos emisiones respecto a sus similares en siete de las diez categorías excepto en EP, FWEP y TEP, esta última mayor que G1 y G2. Esto debido a que es un proceso que no genera residuos contaminantes y se evitan más emisiones con el reemplazo del 1,2-PDO fósil que con el reemplazo de la glicerina.



**Figura 32** Cargas ambientales del proceso base y las opciones de valorización de la glicerina frente al sistema de referencia.

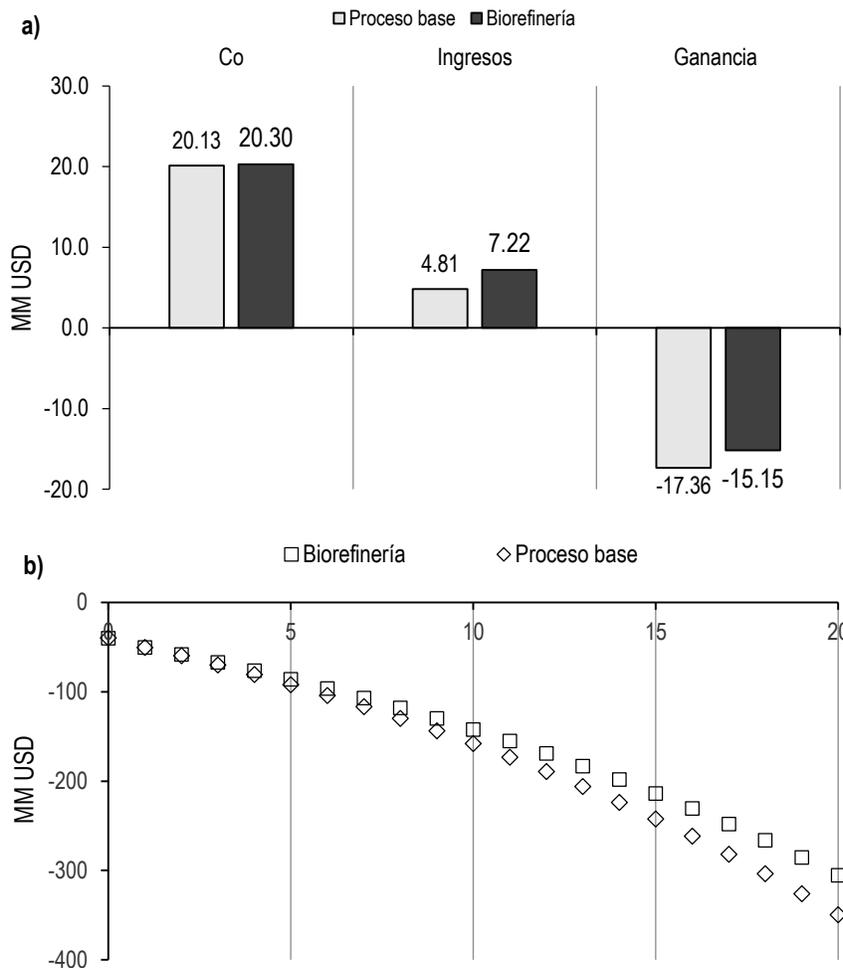
Las distribuciones de las emisiones por etapas respecto a las opciones para la glicerina fueron prácticamente iguales a las del proceso base, por lo cual no se consideró relevante mostrar dichas figuras. Esto indica que la adición de la etapa de refinamiento no cambia la distribución de las emisiones en las etapas del proceso. De igual manera no se consideró la etapa de uso tanto de la glicerina como el PDO ya que los productos obtenidos son los mismos respecto a los fósiles.

#### 4.5 Propuesta de biorrefinería

Con base en los resultados mostrados en las secciones 4.3 y 4.4, se tiene que, de las opciones de valorización para la biomasa residual, la opción más favorable fue la B1: emplearla como biofertilizante para venta, pues no requiere inversión adicional y se obtienen ganancias a partir del primer año además de que las ganancias anuales fueron superiores a las demás alternativas. En el análisis de ciclo de vida, obtuvo un desempeño ambiental medio, muy similar a la segunda mejor opción que fue la B4. Por lo tanto, se

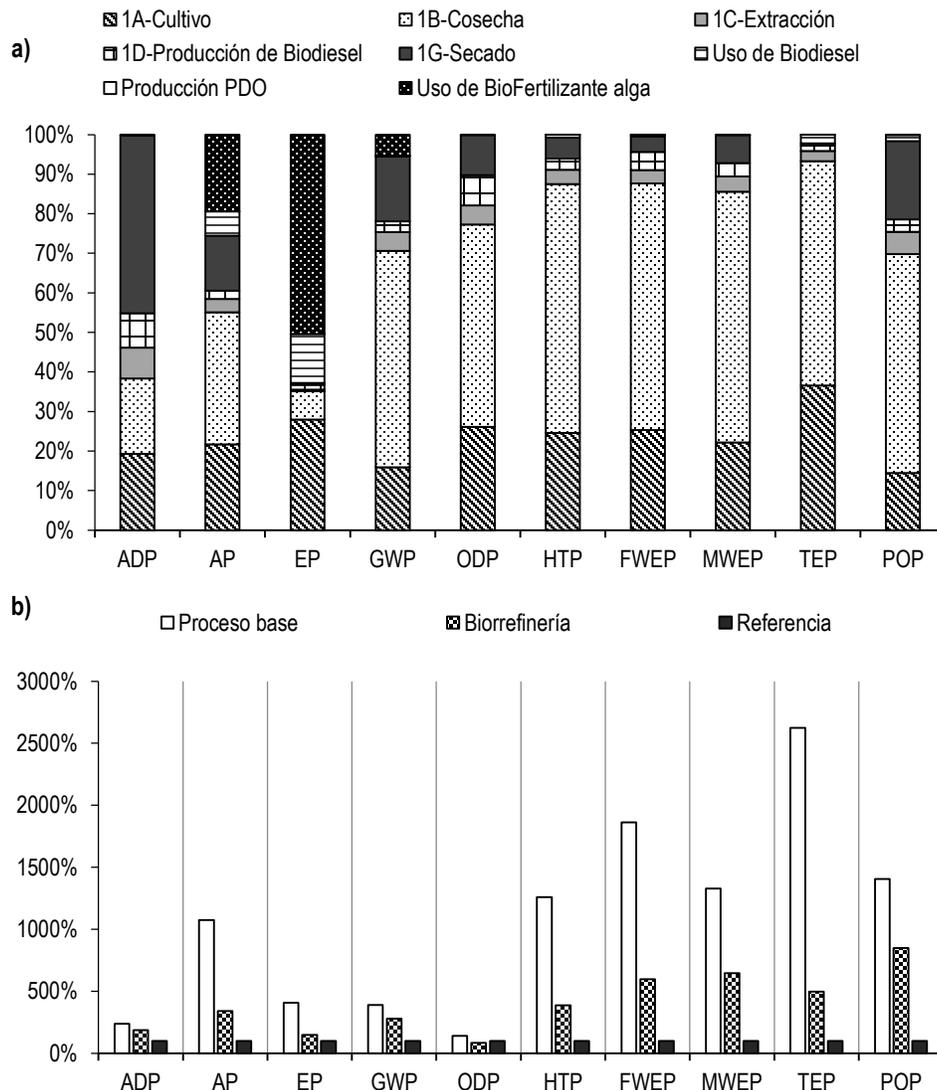
consideró la opción B1 para la biorrefinería. En las opciones de valorización de la glicerina, se seleccionó la opción G3, a pesar de tener un tiempo de recuperación mayor, el promedio de las ganancias anuales fue mayor que en G1 y G2, coincidiendo con el análisis ambiental que fue mejor en siete de las diez categorías. A continuación, se presenta el resultado de la evaluación económica y ambiental de la biorrefinería, ya integrando las opciones seleccionadas junto con el proceso base.

En la Figura 33a se observa la comparación de los costos, ingresos y ganancias anuales entre el proceso base y la propuesta de biorrefinería, para analizar el beneficio global de aplicar las opciones de valorización a una cadena sencilla de producción de biodiesel. A pesar de que los costos de operación aumentaron en 0.8%, los ingresos aumentaron en 50% lo que resultó en una disminución de la pérdida anual en un 13%. Sin embargo, si se observa la Figura 33b, se puede notar que la tendencia sigue siendo negativa, es decir, aún se generan pérdidas durante todo el período de evaluación.



**Figura 33** Comparación del análisis tecnoeconómico de la biorrefinería propuesta: a) Ingresos y costos de operación anuales (Co) y b) Flujo de caja.

En cuanto a las emisiones ambientales, la Figura 34a muestra la distribución de las cargas ambientales de la biorrefinería por etapas. El uso del biofertilizante representa un 50% de las emisiones en el EP, 20% en el AP y 5% en el GWP. Esto por que el uso del fertilizante en suelo impacta directamente a la eutrofización. Por su parte el uso del 1,2-PDO no impacta de manera visible en la proporción de las emisiones, esto puede deberse a que casi todo el hidrógeno consumido es recuperado y recirculado al proceso. La Figura 34b muestra la comparación de las emisiones del proceso base y la biorrefinería respecto al sistema de referencia fósil.



**Figura 34** Comparación del análisis de ciclo de vida de la biorrefinería propuesta: a) Emisiones por etapa y b) Porcentaje de carga ambiental respecto al sistema de referencia.

A pesar de que en nueve de las diez categorías las emisiones de la biorrefinería fueron mayores al sistema de referencia, respecto al proceso base las emisiones disminuyeron considerablemente, siendo la diferencia más amplia en la categoría de TEP con una disminución del 80% del valor base y la menor en ADP con un 21% de disminución. La única categoría que disminuyó respecto al sistema fósil fue ODP, con 83 del 100% del sistema de referencia. Estas disminuciones se atribuyen al sistema de asignación por expansión del sistema, lo cual quiere decir que la biorrefinería evita más emisiones que el proceso base al reemplazar un mayor número de productos como el fertilizante mineral y el 1,-PDO de origen fósil.



## 5. CONCLUSIONES

En este trabajo se evaluó el proceso de producción de biodiesel, cinco opciones de valorización de la biomasa residual y tres opciones para la glicerina. En cada una, se tomó como referencia el proceso base, las opciones B1, B2 y B3 consideran el uso de la biomasa residual como fertilizante, nutriente y combustible, respectivamente. Las opciones B4 y B5 se enfocaron a opciones de proceso como digestión anaerobia y pirólisis. Por el lado de la glicerina, la opción G1 se consideró como el uso de la glicerina cruda como producto final, G2 y G3 fueron la refinación de glicerina y la producción de 1,2-PDO, respectivamente.

Los resultados del análisis confirman que la producción de biodiesel a partir de aceite de microalgas no es económicamente viable. El punto crítico es la etapa de cosecha que constituye el 53% de la inversión de capital y el requerimiento de energía eléctrica el 21% del costo de operación. En el desempeño ambiental, las emisiones generadas superan a la referencia fósil. La etapa de cosecha conforma alrededor de un 60% del impacto total en todas las categorías a excepción de ADP, AP y EP, seguida de la etapa de cultivo y secado de biomasa. Respecto al sistema de referencia las mayores diferencias fueron en las categorías AP, HTP, FWEP, MWEF, TEP y POP. Estos resultados destacan la importancia de investigar otros métodos de cosecha o combinación de ellos para disminuir el consumo eléctrico, así como considerar el consumo de electricidad renovable.

La opción de valorización de la biomasa que presentó un desempeño económico más favorable para la biorrefinería fue B1, esto debido a que el volumen de la biomasa residual se aprovecha en su totalidad a un mismo precio y se obtienen ganancias sin necesidad de inversiones. No obstante, en la cuestión ambiental, aunque ninguna de las opciones evaluadas para la biomasa disminuye las emisiones a niveles del sistema de referencia fósil, B1 tuvo un desempeño ambiental muy similar a la segunda mejor de las cinco opciones evaluadas. Por esta razón y debido a que la pirólisis a pesar de tener las emisiones más bajas en todas las categorías presentó pérdidas anuales mayores al proceso base, B1 se propuso como opción de biorrefinería.

En el caso de la glicerina, la opción seleccionada fue G3, en el análisis económico a pesar de tener la mayor inversión de capital y una recuperación lenta, generó ganancias anuales dos veces más que las demás opciones. Ambientalmente las emisiones de las tres opciones fueron muy similares, aunque todas con mayores emisiones que la referencia fósil. Sin embargo, de entre las alternativas, G3 tuvo menos emisiones en siete de las diez categorías.

En la evaluación de la biorrefinería no se alcanza la viabilidad económica, no obstante, las pérdidas anuales disminuyeron un 13% debido a las ganancias generadas por la venta de fertilizante y PDO. En el análisis ambiental, de igual manera, la referencia fósil se mantiene con las emisiones más bajas. A pesar de esto, en comparación con la obtención de biodiesel, la biorrefinería disminuyó el impacto ambiental de todas las categorías en un rango de 20-80%, lo que demuestra que el aprovechamiento de los co-productos puede mejorar el desempeño económico y ambiental de la producción de biodiesel. La etapa de cultivo y cosecha son determinantes en ambas evaluaciones, por lo que se sugiere estudiar otros parámetros de cultivo como productividades de biomasa y lípidos así como el uso en conjunto con la centrifugación, de otras tecnologías de cosecha como floculación y sedimentación, además de fuentes externas de energía renovable para satisfacer la alta demanda energética.

## 6. REFERENCIAS

- Abatzoglou, N., & Boivin, S. (2009). A review of biogas purification processes. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 3(1), 42-71.
- Abdo, S. M., Abo El-Enin, S. A., El-Khatib, K. M., El-Galad, M. I., Wahba, S. Z., El Diwani, G., & Ali, G. H. (2016). Preliminary economic assessment of biofuel production from microalgae. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 1147-1153.
- Abedini Najafabadi, H., Vossoughi, M., & Pazuki, G. (2015). The role of co-solvents in improving the direct transesterification of wet microalgal biomass under supercritical condition. *Bioresource Technology*, 193, 90-96.
- AEI. (2013). Carbon neutral. Retrieved from <http://www.americanenergyindependence.com/carbonneutral.aspx>
- Ahmad, A. L., Yasin, N. H. M., Derek, C. J. C., & Lim, J. K. (2014). Comparison of harvesting methods for microalgae chlorella sp. and its potential use as a biodiesel feedstock. *Environmental Technology*, 35(17), 2244-2253.
- Ahmad, A. L., Yasin, N. H. M., Derek, C. J. C., & Lim, J. K. (2011). Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(1), 584-593.
- Ajayebi, A., Gnansounou, E., & Kenthorai Raman, J. (2013). Comparative life cycle assessment of biodiesel from algae and jatropha: A case study of india. *Bioresource Technology*, 150, 429-437.
- Alabi, A., Tampier, M., & Bibeau, E. (2009). *Microalgae technologies and processes for biofuels / bioenergy production in british columbia: Current technology, suitability and barriers to implementation*. (). British, Columbia: Seed Science; The British Columbia Innovation Council.
- Al-Hothaly, K. A., Adetutu, E. M., Taha, M., Fabbri, D., Lorenzetti, C., Conti, R., . . . Ball, A. S. (2015). Bio-harvesting and pyrolysis of the microalgae botryococcus braunii. *Bioresource Technology*, 191, 117-123.
- Alzate, M. E., Muñoz, R., Rogalla, F., Fdz-Polanco, F., & Pérez-Elvira, S. I. (2014). Biochemical methane potential of microalgae biomass after lipid extraction. *Chemical Engineering Journal*, 243, 405-410.
- Amaro, H. M., Guedes, A. C., & Malcata, F. X. (2011). Advances and perspectives in using microalgae to produce biodiesel. *Applied Energy*, 88(10), 3402-3410.
- Ansari, F. A., Shriwastav, A., Gupta, S. K., Rawat, I., Guldhe, A., & Bux, F. (2015). Lipid extracted algae as a source for protein and reduced sugar: A step closer to the biorefinery. *Bioresource Technology*, 179, 559-564.

- ART. (2012). *Methods of assessment of direct field emissions for LCIs of agricultural production systems*. (). Zurich: Life cycle inventories of Swiss and European agricultural production systems.
- Bai, A., Jobbágy, P., & Durkó, E. (2011). Algae production for energy and foddering. *1*, 163.
- Barros, A. I., Gonçalves, A. L., Simões, M., & Pires, J. C. M. (2015). Harvesting techniques applied to microalgae: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *41*, 1489-1500.
- Batan, L., Quinn, J. C., & Bradley, T. H. (2013). Analysis of water footprint of a photobioreactor microalgae biofuel production system from blue, green and lifecycle perspectives. *Algal Research*, *2*(3), 196-203.
- Bello, B. Z., Nwokoagbara, E., & Wang, M. (2012). Comparative techno-economic analysis of biodiesel production from microalgae via transesterification methods. *Computer Aided Chemical Engineering*, *30*, 132-136.
- Belotti, G., de Caprariis, B., De Filippis, P., Scarsella, M., & Verdone, N. (2014). Effect of chlorella vulgaris growing conditions on bio-oil production via fast pyrolysis. *Biomass and Bioenergy*, *61*, 187-195.
- Bennion, E. P., Ginosar, D. M., Moses, J., Agblevor, F., & Quinn, J. C. (2015). Lifecycle assessment of microalgae to biofuel: Comparison of thermochemical processing pathways. *Applied Energy*, *154*, 1062-1071.
- Berrios, M., Siles, J., Martín, M. A., & Martín, A. (2007). A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil. *Fuel*, *86*(15), 2383-2388.
- Besson, A., & Guiraud, P. (2013). High-pH-induced flocculation–flotation of the hypersaline microalga *dunaliella salina*. *Bioresource Technology*, *147*, 464-470.
- Bhattacharya, S., Maurya, R., Mishra, S. K., Ghosh, T., Patidar, S. K., Paliwal, C., . . . Mishra, S. (2016). Solar driven mass cultivation and the extraction of lipids from chlorella variabilis: A case study. *Algal Research*, *14*, 137-142.
- Bilad, M. R., Arafat, H. A., & Vankelecom, I. F. J. (2014). Membrane technology in microalgae cultivation and harvesting: A review. *Biotechnology Advances*, *32*(7), 1283-1300.
- Bjornsson, W. J., MacDougall, K. M., Melanson, J. E., O'Leary, S. J., & McGinn, P. J. (2012). Pilot-scale supercritical carbon dioxide extractions for the recovery of triacylglycerols from microalgae: A practical tool for algal biofuels research. *24*, 547-555.
- Boonchai, R., Kaewsuk, J., & Seo, G. (2015). Effect of nutrient starvation on nutrient uptake and extracellular polymeric substance for microalgae cultivation and separation. *Desalination and Water Treatment*, *55*(2), 360-367.

- Brennan, L., & 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.
- Brunet, R., Carrasco, D., Muñoz, E., Guillén-Gosálbez, G., Katakis, I., & Jiménez, L. (2012). Economic and environmental evaluation of microalgae biodiesel production using process simulation tools. *Proceedings of the 22nd European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, , 547-551.
- Cao, H., Zhang, Z., Wu, X., & Miao, X. (2013). “Direct biodiesel production from wet microalgae biomass of *chlorella pyrenoidosa* through *in situ* Transesterification.”. *BioMed Research International*, 2013(Article ID 930686)
- Castrillo, M., Lucas-Salas, L. M., Rodríguez-Gil, C., & Martínez, D. (2013). High pH-induced flocculation–sedimentation and effect of supernatant reuse on growth rate and lipid productivity of *scenedesmus obliquus* and *chlorella vulgaris*. *Bioresource Technology*, 128, 324-329.
- CEC. (2016). Emisiones atmosféricas de las centrales eléctricas de américa del norte. Retrieved from <http://www.cec.org/sites/default/napp/es/north-american-emissions/emissions/carbon-dioxide/carbon-dioxide.php>
- Cerff, M., Morweiser, M., Dillschneider, R., Michel, A., Menzel, K., & Posten, C. (2012). Harvesting fresh water and marine algae by magnetic separation: Screening of separation parameters and high gradient magnetic filtration. *Bioresource Technology*, 118, 289-295.
- CFE. (2016). Tarifas generales en media tensión. Retrieved from [http://app.cfe.gob.mx/Aplicaciones/CCFE/Tarifas/Tarifas/Tarifas\\_industria.asp?Tarifa=CMAMT&Anio=2016](http://app.cfe.gob.mx/Aplicaciones/CCFE/Tarifas/Tarifas/Tarifas_industria.asp?Tarifa=CMAMT&Anio=2016)
- Chaiwong, K., Kiatsiriroat, T., Vorayos, N., & Thararax, C. (2013). Study of bio-oil and bio-char production from algae by slow pyrolysis. *Biomass and Bioenergy*, 56, 600-606.
- Chang, Y., & Lee, D. (2012). Coagulation–Membrane filtration of *chlorella vulgaris* at different growth phases. *Drying Technology*, 30(11-12), 1317-1322.
- Chatsungnoen, T., & Chisti, Y. (2016). Harvesting microalgae by flocculation–sedimentation. *Algal Research*, 13, 271-283.
- Chatterjee, K., Hall, k., & Tell, S. (2011). *Glycerol to propylene glycol*. (Senior Design Reports (CBE) No. 4-2011). Department of Chemical & Biomolecular Engineering: University of Pennsylvania ScholarlyCommons.
- Chavez-Rodriguez, M. F., & Nebra, S. A. (2010). Assessing GHG emissions, ecological footprint, and water linkage for different fuels. *Environmental Science & Technology*, 44(24), 9252.

- 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, C., Chang, J., & Lee, D. (2015). Dewatering and drying methods for microalgae. *Drying Technology*, 33(4), 443-454.
- Chen, C., Huang, C., Ho, K., Hsiao, P., Wu, M., & Chang, J. (2015a). Biodiesel production from wet microalgae feedstock using sequential wet extraction/transesterification and direct transesterification processes. *Bioresource Technology*, 194, 179-186.
- Chen, C., Huang, C., Ho, K., Hsiao, P., Wu, M., & Chang, J. (2015b). Biodiesel production from wet microalgae feedstock using sequential wet extraction/transesterification and direct transesterification processes. *Bioresource Technology*, 194, 179-186.
- Chen, H., Qiu, T., Rong, J., He, C., & Wang, Q. (2015). Microalgal biofuel revisited: An informatics-based analysis of developments to date and future prospects. *Applied Energy*, 155, 585-598.
- Chen, L., Ren, S., & Ye, X. P. (2014). Lactic acid production from glycerol using CaO as solid base catalyst. *Fuel Processing Technology*, 120, 40-47.
- Chen, L., Wang, C., Wang, W., & Wei, J. (2013). Optimal conditions of different flocculation methods for harvesting *scenedesmus* sp. cultivated in an open-pond system. *Bioresource Technology*, 133, 9-15.
- Cheng, J., Huang, R., Li, T., Zhou, J., & Cen, K. (2014). Biodiesel from wet microalgae: Extraction with hexane after the microwave-assisted transesterification of lipids. *Bioresource Technology*, 170, 69-75.
- Cheng, J., Yang, Z., Huang, Y., Huang, L., Hu, L., Xu, D., . . . Cen, K. (2015). Improving growth rate of microalgae in a 1191 m<sup>2</sup> raceway pond to fix CO<sub>2</sub> from flue gas in a coal-fired power plant. *Bioresource Technology*, 190, 235-241.
- Chiaramonti, D., Prussi, M., Buffi, M., Rizzo, A. M., & Pari, L. (2016). Review and experimental study on pyrolysis and hydrothermal liquefaction of microalgae for biofuel production. *Applied Energy*,
- Chisti, Y. (2007). Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances*, 25(3), 294-306.
- Chiu, S., Kao, C., Chen, C., Kuan, T., Ong, S., & Lin, C. (2008). Reduction of CO<sub>2</sub> by a high-density culture of *chlorella* sp. in a semicontinuous photobioreactor. *Bioresource Technology*, 99(9), 3389-3396.
- Chu, P. N., Chu, F. F., Zhang, Y., Wu, C., & Zeng, R. J. (2015). A robust direct-transesterification method for microalgae. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 37(23), 2583-2590.
- Ciriminna, R., Pina, C. D., Rossi, M., & Pagliaro, M. (2014). Understanding the glycerol market. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116(10), 1432-1439.

- Clarens, A. F., Resurrección, E. P., White, M. A., & Colosi, M. L. (2010). Environmental life cycle comparison of algae to other bioenergy feedstocks. *Environmental Science & Technology*, *44*(5), 1813.
- Collet, P., Lardon, L., Hélias, A., Bricout, S., Lombaert-Valot, I., Perrier, B., . . . Bernard, O. (2014). Biodiesel from microalgae – life cycle assessment and recommendations for potential improvements. *Renewable Energy*, *71*, 525-533.
- Conacyt. (2017). Estudian potencial de microorganismos para producir bioenergía. Retrieved from <http://conacytprensa.mx/index.php/centros-conacyt/boletinescentros/12598-estudian-potencial-de-microorganismos-para-producir-bioenergia>
- Costa, J. A. V., & de Morais, M. G. (2014). Chapter 1 - an open pond system for microalgal cultivation. In Soccol, Ashok Pandey, Duu-Jong Lee, Yusuf Chisti, Carlos R. (Ed.), *Biofuels from algae* (pp. 1-22). Amsterdam: Elsevier.
- Das, P., Thaher, M. I., Hakim, Mohammed Abdul Quadir Mohd Abdul, & Al-Jabri, H. M. S. J. (2015). Sustainable production of toxin free marine microalgae biomass as fish feed in large scale open system in the qatari desert. *Bioresource Technology*, *192*, 97-104.
- Dassey, A. J., & Theegala, C. S. (2013). Harvesting economics and strategies using centrifugation for cost effective separation of microalgae cells for biodiesel applications. *Bioresource Technology*, *128*, 241-245.
- Davis, R., Markham, J., & Kinchin, C. (2016). *Process design and economics for the production of algal biomass*. (Technical Report No. NREL/TP-5100-64772). US: NREL.
- Davis, R., Aden, A., & Pienkos, P. T. (2011). Techno-economic analysis of autotrophic microalgae for fuel production. *Applied Energy*, *88*(10), 3524-3531.
- Delrue, F., Setier, P. -, Sahut, C., Cournac, L., Roubaud, A., Peltier, G., & Froment, A. -. (2012). An economic, sustainability, and energetic model of biodiesel production from microalgae. *Bioresource Technology*, *111*, 191-200.
- Demirbaş, A. (2006). Oily products from mosses and algae via pyrolysis. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, *28*(10), 933-940.
- Demirbas, A., & Fatih Demirbas, M. (2011). Importance of algae oil as a source of biodiesel. *Energy Conversion and Management*, *52*(1), 163-170.
- Ding, J., Zhao, F., Cao, Y., Xing, L., Liu, W., Mei, S., & Li, S. (2015). Cultivation of microalgae in dairy farm wastewater without sterilization. *International Journal of Phytoremediation*, *17*(3), 222-227.
- Doğan-Subaşı, E., & Demirer, G. N. (2016a). Anaerobic digestion of microalgal (*Chlorella vulgaris*) biomass as a source of biogas and biofertilizer. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, *35*(4), 936-941.

- Doğan-Subaşı, E., & Demirer, G. N. (2016b). Anaerobic digestion of microalgal (*Chlorella vulgaris*) biomass as a source of biogas and biofertilizer. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, , n/a-n/a.
- Dos Santos, R. R., Moreira, D. M., Kunigami, C. N., Aranda, D. A. G., & Teixeira, C. M. L. L. (2015). Comparison between several methods of total lipid extraction from *Chlorella vulgaris* biomass. *Ultrasonics Sonochemistry*, *22*, 95-99.
- Dou, B., Dupont, V., Rickett, G., Blakeman, N., Williams, P. T., Chen, H., . . . Ghadiri, M. (2009). Hydrogen production by sorption-enhanced steam reforming of glycerol. *Bioresource Technology*, *100*(14), 3540-3547.
- Dou, B., Wang, C., Song, Y., Chen, H., & Xu, Y. (2014). Activity of Ni–Cu–Al based catalyst for renewable hydrogen production from steam reforming of glycerol. *Energy Conversion and Management*, *78*, 253-259.
- Drozdzyńska, A., Leja, K., & Czaczyk, K. (2011). Biotechnological production of 1,3-propanediol from crude glycerol. *Journal of Biotechnology, Computational Biology and Bionanotechnology*, *92*(1), 92-100.
- Du, Z., Li, Y., Wang, X., Wan, Y., Chen, Q., Wang, C., . . . Ruan, R. (2011). *Microwave-assisted pyrolysis of microalgae for biofuel production*
- Ehimen, E. A., Sun, Z. F., Carrington, C. G., Birch, E. J., & Eaton-Rye, J. J. (2011). Anaerobic digestion of microalgae residues resulting from the biodiesel production process. *Applied Energy*, *88*(10), 3454-3463.
- Fagerstone, K. D., Quinn, J. C., Bradley, T. H., De Long, S. K., & Marchese, A. J. (2011). Quantitative measurement of direct nitrous oxide emissions from microalgae cultivation. *Environmental Science & Technology*, *45*(21), 9449.
- Farooq, W., Moon, M., Ryu, B., Suh, W. I., Shrivastav, A., Park, M. S., . . . Yang, J. (2015). Effect of harvesting methods on the reusability of water for cultivation of *Chlorella vulgaris*, its lipid productivity and biodiesel quality. *Algal Research*, *8*, 1-7.
- Farooq, W., Suh, W. I., Park, M. S., & Yang, J. (2015). Water use and its recycling in microalgae cultivation for biofuel application. *Bioresource Technology*, *184*, 73-81.
- Fernández, L., Cheng, Y. S., Scher, H., & VanderGheynst, J. S. (2014). Managing the cultivation and processing of microalgae to prolong storage in water-in-oil emulsions. *Biotechnological Products and Process Engineering*,
- Francavilla, M., Kamaterou, P., Intini, S., Monteleone, M., & Zabaniotou, A. (2015). *Cascading microalgae biorefinery: Fast pyrolysis of *Dunaliella tertiolecta* lipid extracted-residue*
- Frank, E. D. (2011). *Life cycle analysis of algal liquid fuels with the GREET model*. ( No. ANL/ESD/11-5). Chicago: Argonne National Laboratory.

- Garibay Hernández, A., Vázquez-Duh, R., Sánchez Saavedra, M. del Pilar, Serrano Carreón, L., & Martínez Jiménez, A. (2009). Biodiesel a partir de microalgas. *BioTecnología*, 13, 38-61.
- Gebreslassie, B. H., Waymire, R., & You, F. (2013). Sustainable design and synthesis of algae-based biorefinery for simultaneous hydrocarbon biofuel production and carbon sequestration. *AIChE Journal*, 59(5), 1599-1621.
- Gerardo, M. L., Van Den Hende, S., Vervaeren, H., Coward, T., & Skill, S. C. (2015). Harvesting of microalgae within a biorefinery approach: A review of the developments and case studies from pilot-plants. *Algal Research*, 11, 248-262.
- Ghasemi, Y., Rasoul-Amini, S., Naseri, A. T., Montazeri-Najafabady, N., Mobasher, M. A., & Dabbagh, F. (2012). Microalgae biofuel potentials (review). *Applied Biochemistry and Microbiology*, 48, 126-144.
- Gnansounou, E., & Kenthorai Raman, J. (2016). Life cycle assessment of algae biodiesel and its co-products. *Applied Energy*, 161, 300-308.
- Gressler, P., Bjerck, T., Schneider, R., Souza, M., Lobo, E., Zappe, A., . . . Moraes, M. (2014). Cultivation of *desmodesmus subspicatus* in a tubular photobioreactor for bioremediation and microalgae oil production. *Environmental Technology*, 35(2), 209-219.
- Grierson, S., Strezov, V., Ellem, G., McGregor, R., & Herbertson, J. (2009). Thermal characterisation of microalgae under slow pyrolysis conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85(1-2), 118-123.
- Halim, R., Danquah, M. K., & Webley, P. A. (2012). Extraction of oil from microalgae for biodiesel production: A review. *Biotechnology Advances*, 30(3), 709-732.
- Hariskos, I., & Posten, C. (2014). Biorefinery of microalgae – opportunities and constraints for different production scenarios. *Biotechnology Journal*, 9, 739-752.
- Hena, S., Fatimah, S., & Tabassum, S. (2015). Cultivation of algae consortium in a dairy farm wastewater for biodiesel production. *Water Resources and Industry*, 10, 1-14.
- Henderson, R. K., Parsons, S. A., & Jefferson, B. (2008). Successful removal of algae through the control of zeta potential. *Separation Science and Technology*, 43(7), 1653-1666.
- Henderson, R. K., Parsons, S. A., & Jefferson, B. (2010). The impact of differing cell and algogenic organic matter (AOM) characteristics on the coagulation and flotation of algae. *Water Research*, 44(12), 3617-3624.
- Holm-Nielsen, J. B., & Ehimen, E. A. (2014). 4 - biorefinery plant design, engineering and process optimisation. In K. Waldron (Ed.), *Advances in biorefineries* (pp. 89-111) Woodhead Publishing.

- Hou, J., Zhang, P., Yuan, X., & Zheng, Y. (2011). Life cycle assessment of biodiesel from soybean, jatropha and microalgae in china conditions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(9), 5081-5091.
- Huo, S., Zhou, W., Wang, Z., Zhu, S., Dong, L., Huang, W., . . . Dong, R. (2015). Biomass measurement of microalgae cultivated under photoautotrophic conditions for biofuels. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 37(13), 1447-1454.
- Hussain, J., Liu, Y., López, W., Druzian, J., Souza, C., Carvalho, G., . . . Liao, W. (2015). Effects of different biomass drying and lipid extraction methods on algal lipid yield, fatty acid profile, and biodiesel quality. *Application Biochemistry Biotechnology*, 175, 3048.
- ICIS. (2014). *ICIS pricing: Mono propylene glycol (USA)*. (Pricing Report). United States: Reed Elsevier plc group.
- IEA. (2014). *Bioenergy task 42: Biorefining. sustainable and synergetic processing of biomass into marketable food & feed ingredients, products (chemicals, materials) and energy (fuels, power, heat)*. (). Wageningen, the Netherlands:
- Im, H., Lee, H., Park, M. S., Yang, J., & Lee, J. W. (2014). Concurrent extraction and reaction for the production of biodiesel from wet microalgae. *Bioresource Technology*, 152, 534-537.
- Indexmundi. (2017). Carbón colombiano-precio mensual. Retrieved from <http://www.indexmundi.com/es/precios-de-mercado/?mercancia=carbon-colombiano>
- Iriondo, A., Cambra, J. F., Güemez, M. B., Barrio, V. L., Requies, J., Sánchez-Sánchez, M. C., & Navarro, R. M. (2012). Effect of ZrO<sub>2</sub> addition on ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst to produce H<sub>2</sub> from glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(8), 7084-7093.
- Jalazadeh, A., Saur, G., & López, a. (2010). *Biogas resources characterization*. (2010 Hydrogen Program Annual Merit Review No. NREL/PR-560-48057). United States: National Renewable Energy Laboratory.
- Jazzar, S., Quesada-Medina, J., Olivares-Carrillo, P., Marzouki, M. N., Acien-Fernández, F. G., Fernández-Sevilla, J. M., . . . Smaali, I. (2015). A whole biodiesel conversion process combining isolation, cultivation and in situ supercritical methanol transesterification of native microalgae. *Bioresource Technology*, 190, 281-288.
- Jeon, J., Choi, H., Yoo, G., Choi, Y., Choi, K., Park, H., . . . Yang, Y. (2013). New mixture composition of organic solvents for efficient extraction of lipids from chlorella vulgaris. *Biomass and Bioenergy*, 59, 279-284.
- Jirkan, S., & Tomlinson, T. (2014). *2013 state of the biochar industry: A survey of commercial activity in the biochar field*. (). International Biochar Initiative (IBI).
- Khoo, H. H., Koh, C. Y., Shaik, M. S., & Sharratt, P. N. (2013). Bioenergy co-products derived from microalgae biomass via thermochemical conversion – life cycle energy balances and CO<sub>2</sub> emissions. *Bioresource Technology*, 143, 298-307.

- Kim, J., Gon, B., Lee, Y., Han, J., kim, W., & Yang, J. (2013a). *Continuous harvest of marine microalgae using electrolysis: Effect of pulse waveform of polarity exchange* Springer Berlin Heidelberg.
- Kim, D., Oh, Y., Park, J., Kim, B., Choi, S., & Han, J. (2015). An integrated process for microalgae harvesting and cell disruption by the use of ferric ions. *Bioresource Technology*, 191, 469-474.
- Kim, J., Yoo, G., Lee, H., Lim, J., Kim, K., Kim, C. W., . . . Yang, J. (2013b). Methods of downstream processing for the production of biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances*, 31(6), 862-876.
- Kim, S., Ly, H. V., Kim, J., Lee, E. Y., & Woo, H. C. (2015). Pyrolysis of microalgae residual biomass derived from *dunaliella tertiolecta* after lipid extraction and carbohydrate saccharification. *Chemical Engineering Journal*, 263, 194-199.
- Kumar, V., Muthuraj, M., Palabhanvi, B., Ghoshal, A. K., & Das, D. (2014). *Evaluation and optimization of two stage sequential in situ transesterification process for fatty acid methyl ester quantification from microalgae*
- Kwon, H., Lu, M., Lee, E. Y., & Lee, J. (2014). Harvesting of microalgae using flocculation combined with dissolved air flotation. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 19, 143-149.
- Laamanen, C. A., Ross, G. M., & Scott, J. A. (2016). Flotation harvesting of microalgae. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 75-86.
- Lakaniemi, A. M., Hulatt, C. J., Thomas, D. N., Tuovinen, O. H., & Puhakka, J. A. (2011). Biogenic hydrogen and methane production from *chlorella vulgaris* and *dunaliella tertiolecta* biomass. *Biotechnol biofuels* ()
- Lam, M. K., & Lee, K. T. (2013). Catalytic transesterification of high viscosity crude microalgae lipid to biodiesel: Effect of co-solvent. *Fuel Processing Technology*, 110, 242-248.
- Lardon, L., Hélias, A., Sialve, B., Steyer, J., & Bernard, O. (2009). Life-cycle assessment of biodiesel production from microalgae. *Environmental Science & Technology*, 43, 6475-6481.
- Ledda, C., Schievano, A., Scaglia, B., Rossoni, M., Acién Fernández, F. G., & Adani, F. (2015). Integration of microalgae production with anaerobic digestion of dairy cattle manure: An overall mass and energy balance of the process. *Journal of Cleaner Production*,
- Lee, A. K., Lewis, D. M., & Ashman, P. J. (2013). Harvesting of marine microalgae by electroflocculation: The energetics, plant design, and economics. *Applied Energy*, 108, 45-53.

- Lee, J., Yoo, C., Jun, S., Ahn, C., & Oh, H. (2010a). Comparison of several methods for effective lipid extraction from microalgae. *Bioresource Technology*, 101(1, Supplement), S75-S77.
- Lee, J., Yoo, C., Jun, S., Ahn, C., & Oh, H. (2010b). Comparison of several methods for effective lipid extraction from microalgae. *Bioresource Technology*, 101(1, Supplement), S75-S77.
- Lee, O. K., Kim, Y. H., Na, J., Oh, Y., & Lee, E. Y. (2013). Highly efficient extraction and lipase-catalyzed transesterification of triglycerides from chlorella sp. KR-1 for production of biodiesel. *Bioresource Technology*, 147, 240-245.
- Letelier-Gordo, C. O., Holdt, S. L., De Francisci, D., Karakashev, D. B., & Angelidaki, I. (2014). Effective harvesting of the microalgae chlorella protothecoides via bioflocculation with cationic starch. *Bioresource Technology*, 167, 214-218.
- Li, Y., Gao, M., Hua, D., Zhang, J., Zhao, Y., Mu, H., . . . Zhang, X. (2015). One-stage and two-stage anaerobic digestion of lipid-extracted algae. *Annals of Microbiology*, 65(3), 1465-1471.
- Lopes da Silva, T., Reis, A., Medeiros, R., Oliveira, A. C., & Gouveia, L. (2008). Oil production towards biofuel from autotrophic microalgae semicontinuous cultivations monitored by flow cytometry. *159*, 568-578.
- López González, D., Fernandez Lopez, M., Valverde, J. L., & Sanchez Silva, L. (2014). Pyrolysis of three different types of microalgae: Kinetic and evolved gas analysis. *Energy*, 73, 33-43.
- López-González, D., Puig-Gamero, M., Acién, F. G., García-Cuadra, F., Valverde, J. L., & Sanchez-Silva, L. (2015). Energetic, economic and environmental assessment of the pyrolysis and combustion of microalgae and their oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 1752-1770.
- Lu, F., Ji, J., Shao, L., & He, P. (2013). Bacterial bioaugmentation for improving methane and hydrogen production from microalgae. *Biotechnology for Biofuels*, 6(92)
- Mandal, S., Patnaik, R., Singh, A. K., & Mallick, N. (2013). Comparative assessment of various lipid extraction protocols and optimization of transesterification process for microalgal biodiesel production. *Environmental Technology*, 34(13-14), 2009-2018.
- Manganaro, J. L., Lawal, A., & Goodall, B. (2015). Techno-economics of microalgae production and conversion to refinery-ready oil with co-product credits. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 9(6), 760-777.
- Maranduba, H. L., Robra, S., Nascimento, I. A., da Cruz, R. S., Rodrigues, L. B., & de Almeida Neto, J. A. (2015). Reducing the life cycle GHG emissions of microalgal biodiesel through integration with ethanol production system. *Bioresource Technology*, 194, 21-27.

- Markou, G., & Nerantzis, E. (2013). Microalgae for high-value compounds and biofuels production: A review with focus on cultivation under stress conditions. *Biotechnology Advances*, 31(8), 1532-1542.
- Martinez-Guerra, E., Gude, V. G., Mondala, A., Holmes, W., & Hernandez, R. (2014). Microwave and ultrasound enhanced extractive-transesterification of algal lipids. *Applied Energy*, 129, 354-363.
- Masojídek, J., & Torzillo, G. (2014). Mass cultivation of freshwater microalgae☆. *Reference module in earth systems and environmental sciences* () Elsevier.
- Mata, T. M., Martins, A. A., & Caetano, N. S. (2012). 9 - microalgae processing for biodiesel production. In R. Luque, & J. A. Melero (Eds.), *Advances in biodiesel production* (pp. 204-231) Woodhead Publishing.
- Mata, T. M., Martins, A. A., & Caetano, N. S. (2010). Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1), 217-232.
- Mathimani, T., Uma, L., & Prabakaran, D. (2015). Homogeneous acid catalysed transesterification of marine microalga chlorella sp. BDUG 91771 lipid – an efficient biodiesel yield and its characterization. *Renewable Energy*, 81, 523-533.
- Medeiros, D. L., Sales, E. A., & Kiperstok, A. (2015). Energy production from microalgae biomass: Carbon footprint and energy balance. *Journal of Cleaner Production*, 96, 493-500.
- Methanex. (2016). Methanex posts regional contract methanol prices for north america, europe and asia. Retrieved from [www.methanex.com/our-business/pricing#sthash.3E7vxKd8.dpu](http://www.methanex.com/our-business/pricing#sthash.3E7vxKd8.dpu)
- Metsoviti, M., Zeng, A., Koutinas, A. A., & Papanikolaou, S. (2013). Enhanced 1,3-propanediol production by a newly isolated citrobacter freundii strain cultivated on biodiesel-derived waste glycerol through sterile and non-sterile bioprocesses. *Journal of Biotechnology*, 163(4), 408-418.
- Min, M., Wang, L., Li, Y., Mohr, M. J., Hu, B., Zhou, W., . . . Ruan, R. (2011). Cultivating chlorella sp. in a pilot-scale photobioreactor using centrate wastewater for microalgae biomass production and wastewater nutrient removal. *165*, 123.
- Moazami, N., Ashori, A., Ranjbar, R., Tangestani, M., Eghtesadi, R., & Nejad, A. S. (2012). Large-scale biodiesel production using microalgae biomass of nannochloropsis. *Biomass and Bioenergy*, 39, 449-453.
- Moncada, J., Cardona, C. A., & Rincón, L. E. (2015). Design and analysis of a second and third generation biorefinery: The case of castorbean and microalgae. *Bioresource Technology*,

- Mubarak, M., Shaija, A., & Suchithra, T. V. (2015). A review on the extraction of lipid from microalgae for biodiesel production. *Algal Research*, 7, 117-123.
- Murthy, G. S. (2011). Chapter 18 - overview and assessment of algal biofuels production technologies. In Gnansounou, Ashok Pandey Christian Larroche Steven C. Ricke Claude-Gilles Dussap Edgard (Ed.), *Biofuels* (pp. 415-437). Amsterdam: Academic Press.
- Narváez, P., Rincón, S., & Sánchez, F. (2007). Kinetics of palm oil methanolysis. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84(10), 971-977.
- Navarro Pineda, F. S. (2016). *Design and assessment of a whole-crop biorefinery based on jatropha curcas using sustainability criteria. PhD. thesis.* (Unpublished Universidad Autónoma de Yucatán, Mérida, Yuc, México.
- Nwokoagbara, E., Olaleye, A. K., & Wang, M. (2015). Biodiesel from microalgae: The use of multi-criteria decision analysis for strain selection. *Fuel*, 159, 241-249.
- Osundeko, O., & Pittman, J. K. (2014). Implications of sludge liquor addition for wastewater-based open pond cultivation of microalgae for biofuel generation and pollutant remediation. *Bioresource Technology*, 152, 355-363.
- Pagliaro, M., & Rossi, M. (2008). *Chapter 1 glycerol: Properties and production* The Royal Society of Chemistry.
- Pahl, S. L., Lee, A. K., Kalaitzidis, T., Ashman, P. J., Sathe, S., & Lewis, D. M. (2012). Harvesting, thickening and dewatering microalgae biomass. *Algae for Biofuels and Energy*, 5, 165.
- Papazi, A., Makridis, P., & Divanach, P. (2010). Harvesting *Chlorella minutissima* using cell coagulants. *Journal of Applied Phycology*, 22, 349-355.
- Park, J., Oh, Y., Lee, J., Lee, K., Jeong, M., & Choi, S. (2014). Acid-catalyzed hot-water extraction of lipids from *Chlorella vulgaris*. *Bioresource Technology*, 153, 408-412.
- Passell, H., Dhaliwal, H., Reno, M., Wu, B., Ben Amotz, A., Ivry, E., . . . Ayer, N. (2013). Algae biodiesel life cycle assessment using current commercial data. *Journal of Environmental Management*, 129, 103-111.
- Patil, P. D., Gude, V. G., Mannarswamy, A., Deng, S., Cooke, P., Munson-McGee, S., . . . Nirmalakhandan, N. (2011). *Optimization of direct conversion of wet algae to biodiesel under supercritical methanol conditions*
- Patiño Díaz, R., & Valdés Delgado, A. (2011). *La producción de biocombustibles y sus impactos: Estudio de casos.* (1st ed.). CUBA: CYTED.
- PEMEX. (2017). Precios petroquímicos básicos. Retrieved from <http://www.pemex.com/comercializacion/productos/Precios/Paginas/PQB.aspx>

- Peters, M. S., & Timmerhaus, K. D. (2002). *Plant design and economics for chemical engineers* (5th ed.). Estados Unidos: McGraw-Hill.
- Pirwitz, K., Rihko-Struckmann, L., & Sundmacher, K. (2015). Comparison of flocculation methods for harvesting dunalialla. *Bioresource Technology*, *196*, 145-152.
- Posada Duque, J. A., & Cardona Alzate, C. A. (2010). *Análisis de la refinación de glicerina obtenida como coproducto en la producción de biodiésel*. ( No. ISSN 0123-2126). Colombia: Universidad de Colombia.
- Posada, J. A., Rincón, L. E., & Cardona, C. A. (2012). Design and analysis of biorefineries based on raw glycerol: Addressing the glycerol problem. *Bioresource Technology*, *111*, 282-293.
- Pragya, N., Pandey, K. K., & Sahoo, P. K. (2013). A review on harvesting, oil extraction and biofuels production technologies from microalgae. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *24*, 159-171.
- Pragya, N., & Pandey, K. K. (2016). Life cycle assessment of green diesel production from microalgae. *Renewable Energy*, *86*, 623-632.
- PRé Consultant. (2016). Econivent data base V3.7. Retrieved from <https://www.pre-sustainability.com/simapro>
- Ras, M., Lardon, L., Bruno, S., Bernet, N., & Steyer, J. (2011). Experimental study on a coupled process of production and anaerobic digestion of chlorella vulgaris. *Bioresource Technology*, *102*(1), 200-206.
- Rashid, N., Rehman, S. U., & Han, J. (2013). Rapid harvesting of freshwater microalgae using chitosan. *Process Biochemistry*, *48*(7), 1107-1110.
- Rawat, I., Ranjith Kumar, R., Mutanda, T., & Bux, F. (2013). Biodiesel from microalgae: A critical evaluation from laboratory to large scale production. *Applied Energy*, *103*, 444-467.
- Rizwan, M., Lee, J. H., & Gani, R. (2015). Optimal design of microalgae-based biorefinery: Economics, opportunities and challenges. *Applied Energy*, *150*, 69-79.
- Roselet, F., Maicá, P., Martins, T., & Abreu, P. C. (2013). Comparison of open-air and semi-enclosed cultivation system for massive microalgae production in sub-tropical and temperate latitudes. *Biomass and Bioenergy*, *59*, 418-424.
- Safi, C., Camy, S., Frances, C., Montero Varela, M., Calvo Badia, E., Pontalier, P., & Vaca-Garcia, C. (2014). Extraction of lipids and pigments of chlorella vulgaris by supercritical carbon dioxide: Influence of bead milling on extraction performance. *26*, 1711-1718.
- Salim, S., Kosterink, N. R., Tchetskoua Wacka, N. D., Vermuë, M. H., & Wijffels, R. H. (2014). Mechanism behind autoflocculation of unicellular green microalgae etllia texensis. *Journal of Biotechnology*, *174*, 34-38.

- San Pedro, A., González-López, C. V., Ación, F. G., & Molina-Grima, E. (2015). Outdoor pilot production of *nannochloropsis gaditana*: Influence of culture parameters and lipid production rates in raceway ponds. *Algal Research*, 8, 205-213.
- Sánchez Pineda, M. T. (2003). *Procesos de elaboración de alimentos y bebidas* (1st ed.). Madrid, España: Mundi-Prensa.
- Sánchez, E., Ojeda, K., El-Halwagi, M., & Kafarov, V. (2011). Biodiesel from microalgae oil production in two sequential esterification/transesterification reactors: Pinch analysis of heat integration. *Chemical Engineering Journal*, 176–177, 211-216.
- Sánchez, E. A., D'Angelo, M. A., & Comelli, R. A. (2010). Hydrogen production from glycerol on ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(11), 5902-5907.
- Sanyano, N., Chetpattananondh, P., & Chongkhong, S. (2013). Coagulation–flocculation of marine *Chlorella* sp. for biodiesel production. *Bioresource Technology*, 147, 471-476.
- Sathish, A., Marlar, T., & Sims, R. C. (2015). Optimization of a wet microalgal lipid extraction procedure for improved lipid recovery for biofuel and bioproduct production. *Bioresource Technology*, 193, 15-24.
- Schwengber, C. A., Alves, H. J., Schaffner, R. A., da Silva, F. A., Sequinel, R., Bach, V. R., & Ferracin, R. J. (2016). Overview of glycerol reforming for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 259-266.
- Seider, W., Seider, J. D., Lewin, D., & Widagdo, S. (2009). *PRODUCT AND PROCESS DESIGN PRINCIPLES synthesis, analysis, and evaluation* (3rd ed.). United States of America: John Wiley & Sons, Inc.
- Semarnat. (2014). Gasto de operacion en plantas de agua residual de tipo industrial para el estado de yucatán. Retrieved from [http://dgeiawf.semarnat.gob.mx:8080/approot/dgeia\\_mce/html/mce\\_index.html?De=BADESNIARN](http://dgeiawf.semarnat.gob.mx:8080/approot/dgeia_mce/html/mce_index.html?De=BADESNIARN)
- SENER. (2006). *Potenciales y viabilidad del uso de bioetanol y biodiesel para el transporte en México (SENER-BID-GTZ)*. ( No. ISBN 970-9983-14-8). México:
- Shen, Y., Cui, Y., & Yuan, W. (2013). Flocculation optimization of microalga *nannochloropsis oculata* . *Application Biochemistry Biotechnology*, 169, 2049.
- Silva, C., Soliman, E., Cameron, G., Fabiano, L., & Seider, W. (2014). Commercial-scale biodiesel production from algae. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(13), 5311.
- Silva, C. M., Ferreira, A. F., Dias, A. P., & Costa, M. (2015). A comparison between microalgae virtual biorefinery arrangements for bio-oil production based on lab-scale results. *Journal of Cleaner Production*,
- Singh, A., Nigam, P. S., & Murphy, J. D. (2011). Mechanism and challenges in commercialisation of algal biofuels. *Bioresource Technology*, 102(1), 26-34.

- Singh, J., & Gu, S. (2010). Commercialization potential of microalgae for biofuels production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(9), 2596-2610.
- Singh, R. N., & Sharma, S. (2012). Development of suitable photobioreactor for algae production – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(4), 2347-2353.
- SNIIM. (2016). Información de precios de insumos agrícolas en centrales de abasto mayoristas de México. Retrieved from <http://www.economia-sniim.gob.mx/2010prueba/InsumosQuinc.asp>
- SoCalGas. (2016). Biogas and biomethane. Retrieved from <https://www.socalgas.com/es/for-your-business/power-generation/biogas-biomethane>
- Song, C., Chen, G., Ji, N., Liu, Q., Kansha, Y., & Tsutsumi, A. (2015). Biodiesel production process from microalgae oil by waste heat recovery and process integration. *Bioresource Technology*, 193, 192-199.
- Suali, E., & Sarbatly, R. (2012). Conversion of microalgae to biofuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(6), 4316-4342.
- Tan, C. H., Show, P. L., Chang, J., Ling, T. C., & Lan, J. C. (2015). Novel approaches of producing bioenergies from microalgae: A recent review. *Biotechnology Advances*, 33(6, Part 2), 1219-1227.
- Tang, S., Qin, C., Wang, H., Li, S., & Tian, S. (2011). Study on supercritical extraction of lipids and enrichment of DHA from oil-rich microalgae. *The Journal of Supercritical Fluids*, 57(1), 44-49.
- Tianjin Xibeier International Co., Ltd. (2017). Trisodico fosfato. Retrieved from <http://xibeierchem.com/EN/index.aspx>
- Tran, D., Le, B., Lee, D., Chen, C., Wang, H., & Chang, J. (2013). Microalgae harvesting and subsequent biodiesel conversion. *Bioresource Technology*, 140, 179-186.
- Tran, K. C., Mendoza Martin, J. L., Heaven, S., Banks, C. J., Acien Fernandez, F. G., & Molina Grima, E. (2014). Cultivation and anaerobic digestion of *Scenedesmus* spp. grown in a pilot-scale open raceway. *Algal Research*, 5, 95-102.
- Ugwu, C. U., Aoyagi, H., & Uchiyama, H. (2008). Photobioreactors for mass cultivation of algae. *Bioresource Technology*, 99(10), 4021-4028.
- Valizadeh-Derakhshan, M., Nasernejad, B., Abbaspour-Aghdam, F., & Hamidi, M. (2015). Oil extraction from algae: A comparative approach. *Biotechnology and Applied Biochemistry*, 62(3), 375-382.
- Vandamme, D., Pontes, S. C. V., Goiris, K., Foubert, I., Pinoy, L. J. J., & Muylaert, K. (2011). Evaluation of electro-coagulation–flocculation for harvesting marine and freshwater microalgae. *Biotechnology and Bioengineering*, 108(10), 2320-2329.

- Velasquez-Orta, S. B., Lee, J. G. M., & Harvey, A. (2012). Alkaline in situ transesterification of chlorella vulgaris. *Fuel*, 94, 544-550.
- Velasquez-Orta, S. B., Lee, J. G. M., & Harvey, A. P. (2013). *Evaluation of FAME production from wet marine and freshwater microalgae by in situ transesterification*
- Wang, L., Min, M., Li, Y., Chen, P., Chen, Y., Liu, Y., . . . Ruan, R. (2010). Cultivation of green algae chlorella sp. in different wastewaters from municipal wastewater treatment plant. *Application Biochemistry Biotechnology*, 162, 1174-1186.
- Wang, B., Lan, C. Q., & Horsman, M. (2012). Closed photobioreactors for production of microalgal biomasses. *Biotechnology Advances*, 30(4), 904-912.
- Wang, K., Brown, R. C., Homsy, S., Martinez, L., & Sidhu, S. S. (2013). Fast pyrolysis of microalgae remnants in a fluidized bed reactor for bio-oil and biochar production. *Bioresource Technology*, 127, 494-499.
- Wang, S., Stiles, A. R., Guo, C., & Liu, C. (2015). Harvesting microalgae by magnetic separation: A review. *Algal Research*, 9, 178-185.
- Ward, A. J., Lewis, D. M., & Green, F. B. (2014). Anaerobic digestion of algae biomass: A review. *Algal Research*, 5, 204-214.
- Wichuk, K., Brynjólfsson, S., & Fu, W. (2014). Biotechnological production of value-added carotenoids from microalgae. *Bioengineered*, 5(3), 204-208.
- Wiley, P. E., Brenneman, K. J., & Jacobson, A. E. (2009). Improved algal harvesting using suspended air flotation. *Water Environment Research*, 81, 702-708.
- Winckelmann, D., Bleeke, F., Thomas, B., Elle, C., & Klo"ck, G. (2015). Open pond cultures of indigenous algae grown on non-arable land in an arid desert using wastewater. 7, 221.
- Xu, L., Wim Brilman, D. W. F., Withag, J. A. M., Brem, G., & Kersten, S. (2011). Assessment of a dry and a wet route for the production of biofuels from microalgae: Energy balance analysis. *Bioresource Technology*, 102(8), 5113-5122.
- Xu, Y., Purton, S., & Baganz, F. (2013). Chitosan flocculation to aid the harvesting of the microalga chlorella sorokiniana. *Bioresource Technology*, 129, 296-301.
- Yang, J., Xu, M., Zhang, X., Hu, Q., Sommerfeld, M., & Chen, Y. (2011a). Corrigendum to "Life-cycle analysis on biodiesel production from microalgae: Water footprint and nutrients balance" [bioresour. technol. 102 (2011) 159–165]. *Bioresource Technology*, 102(11), 6633.
- Yang, J., Xu, M., Zhang, X., Hu, Q., Sommerfeld, M., & Chen, Y. (2011b). Life-cycle analysis on biodiesel production from microalgae: Water footprint and nutrients balance. *Bioresource Technology*, 102(1), 159-165.

- Ye, X. P., & Ren, S. (2014). Value-added chemicals from glycerol. *Soy-Based Chemicals and Materials*, 1, 43-80.
- Yen, H., Yang, S., Chen, C., Jesisca, & Chang, J. (2015). Supercritical fluid extraction of valuable compounds from microalgal biomass. *Bioresource Technology*, 184, 291-296.
- Yoo, G., Park, W., Kim, C. W., Choi, Y., & Yang, J. (2012). Direct lipid extraction from wet *Chlamydomonas reinhardtii* biomass using osmotic shock. *Bioresource Technology*, 123, 717-722.
- Yuan, J., Kendall, A., & Zhang, Y. (2015). Mass balance and life cycle assessment of biodiesel from microalgae incorporated with nutrient recycling options and technology uncertainties. *GCB Bioenergy*, 7(6), 1245-1259.
- Yuan, Z., Wang, J., Wang, L., Xie, W., Chen, P., Hou, Z., & Zheng, X. (2010). Biodiesel derived glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol on Cu/MgO catalysts. *Bioresource Technology*, 101(18), 7088-7092.
- Zaharia, E., Bildea, S. C., & Bozga, G. (2013). Conceptual design of glycerol hydrogenolysis plant. *64(4)*
- Zhang, X., Amendola, P., Hewson, J. C., Sommerfeld, M., & Hu, Q. (2012). Influence of growth phase on harvesting of *Chlorella zofingiensis* by dissolved air flotation. *Bioresource Technology*, 116, 477-484.
- Zhang, X., Hewson, J. C., Amendola, P., Reynoso, M., Sommerfeld, M., Chen, Y., & Hu, Q. (2014). Critical evaluation and modeling of algal harvesting using dissolved air flotation. *Biotechnology and Bioengineering*, 111(12), 2477-2485.
- Zhao, B., Wang, X., & Yang, X. (2015). Co-pyrolysis characteristics of microalgae *Isochrysis* and *Chlorella*: Kinetics, biocrude yield and interaction. *Bioresource Technology*, 198, 332-339.
- Zhou, Z., Li, X., Zeng, T., Hong, W., Cheng, Z., & Yuan, W. (2010). Kinetics of hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol over Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *CATALYSIS, KINETICS AND REACTORS, Chinese Journal of Chemical Engineering*, 3(18)
- Zhou, X., Yuan, S., Chen, R., & Ochieng, R. M. (2015). Sustainable production of energy from microalgae: Review of culturing systems, economics, and modelling. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 7(1), 012701.
- Zhu, J., Rong, J., & Zong, B. (2013). Factors in mass cultivation of microalgae for biodiesel. *Chinese Journal of Catalysis*, 34(1), 80-100.





## ANEXO I: ABREVIATURAS

ACV	Análisis de Ciclo de Vida
ADP	Agotamiento de recursos abióticos o " <i>Abiotic depletion potential</i> "
AP	Acidificación o " <i>Acidification potential</i> "
Co	Costo de operación
COD	Demanda Química de Oxígeno o " <i>Chemical Oxygen Demand</i> "
DAF	Flotación por aire disuelto o <i>Dissolved Air Flotation</i>
DAP	Fosfato diamonio o " <i>Diammonium Phosphate</i> "
EP	Eutrofización o " <i>Eutrophication potential</i> "
FAME	Ésteres metílicos de ácidos grasos o " <i>Fatty Acid methyl ester</i> "
FBR	Fotobiorreactor
FC	Carbono Fijo o " <i>Fixed carbón</i> "
FCI	Inversión de capital fijo o " <i>Fixed capital investment</i> "
FFA	Ácidos grasos libres o <i>Free Fatty Acids</i>
FWEP	Ecotoxicidad de recursos hídricos o " <i>Fresh water ecotoxicity potential</i> "
GEI	Gases de Efecto Invernadero
GWP	Potencial de calentamiento global o " <i>Global Warming Potential</i> "
HTP	Toxicidad sobre la salud humana o " <i>Human toxicity potential</i> "
IEA	Agencia Internacional de Energía o " <i>International Energy Agency</i> "
LEA	Biomasa residual o " <i>Lipid Extracted Algae</i> "
LHV	Poder calorífico inferior o " <i>Low heating value</i> "
MWEP	Ecotoxicidad de recursos marinos o " <i>Marine water ecotoxicity potential</i> "
ODP	Agotamiento de la capa de ozono u " <i>Ozone depletion potential</i> "
OP	Reactor estanque abierto u " <i>Open pond</i> "
POP	Oxidación fotoquímica o " <i>Photochemical oxidation potential</i> "
rpm	Revoluciones por minuto
TEA	Análisis tecno-económico o " <i>Technoeconomic Analysis</i> "
TEP	Ecotoxicidad terrestre o " <i>Terrestrial ecotoxicity potential</i> "
VM	Materia Volátil o " <i>Volatile Matter</i> "
VS	Sólidos volátiles o " <i>Volatile solids</i> "
vvm	Relación de flujo volumétrico ( $\text{volumen} \cdot \text{volumen}^{-1} \text{ minuto}^{-1}$ )



## ANEXO II: FACTORES DE DIMENSIONAMIENTO DE EQUIPOS

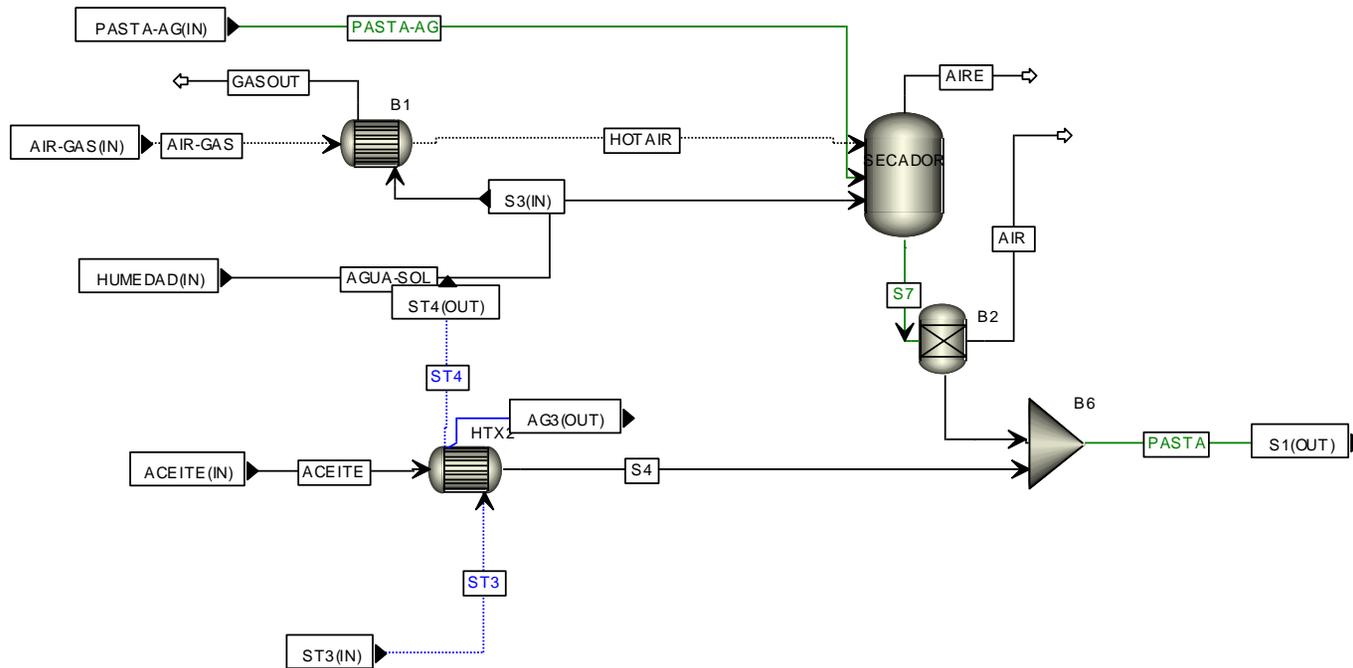
<i>Proceso base</i>				<i>Digestión anaerobia</i>			
Equipo	Criterio	Unidades	Valor	Equipo	Criterio	Unidades	Valor
SEC-1	Tasa de evaporación	kg·s <sup>-1</sup>	0.66	AD-DIGS	Volumen	m <sup>3</sup>	3,674
SEC-HTX1	Caudal	m <sup>3</sup> ·s <sup>-1</sup>	18.86	AD-ABS	Diámetro	m	0.12
EQ-EXT	Flujo	t·d <sup>-1</sup>	761	AD-DESB	Diámetro	m	0.30
EQ-DESOLV1	Flujo	t·d <sup>-1</sup>	761	AD-COMP1	Potencia	HP	43.68
EQ-HTX1	Área	m <sup>2</sup>	3.17	AD-PUMP1	Flujo	m <sup>3</sup> ·s <sup>-1</sup>	0.00
EQ-HTX2	Área	m <sup>2</sup>	3.60	AD-PUMP2	Flujo	m <sup>3</sup> ·s <sup>-1</sup>	0.00
EQ-HTX3	Área	m <sup>2</sup>	0.66	AD-HTX1	Área	m <sup>2</sup>	9.51
EQ-HTX4	Área	m <sup>2</sup>	32.22	AD-DESF	Volumen	m <sup>3</sup>	0.17
EQ-D1	Volumen	m <sup>3</sup>	0.55	AD-DIST	Volumen	m <sup>3</sup>	0.27
EQ-D2	Volumen	m <sup>3</sup>	0.50	<b><i>Pirólisis</i></b>			
EQ-DEC1	Volumen	m <sup>3</sup>	0.52	PYR-HTX1	Área	m <sup>2</sup>	0.26
ES-HTX1	Área	m <sup>2</sup>	0.23	PYR-HTX2	Área	m <sup>2</sup>	7.99
ES-D1	Volumen	m <sup>3</sup>	3.90	PYR-HTX3	Área	m <sup>2</sup>	0.13
ES-DEC1	Volumen	m <sup>3</sup>	1.25	PYR-R1	Poder calorífico	kW	4,534
ES-R1	Volumen	m <sup>3</sup>	2.91	<b><i>Producción de 1,2-PDO</i></b>			
ES-R2	Volumen	m <sup>3</sup>	1.04	PDO-PUMP1	Flujo	m <sup>3</sup> ·s <sup>-1</sup>	1.5x10 <sup>-4</sup>
ES-C1	Diámetro	m	0.51	PDO-R1	Volumen	m <sup>3</sup>	0.23
TR-HTX1	Área	m <sup>2</sup>	0.91	PDO-HTX1	Área	m <sup>2</sup>	0.23
TR-HTX2	Área	m <sup>2</sup>	0.28	PDO-HTX2	Área	m <sup>2</sup>	0.23
TR-D1	Volumen	m <sup>3</sup>	0.13	PDO-HTX3	Área	m <sup>2</sup>	0.23
TR-D2	Volumen	m <sup>3</sup>	0.04	PDO-TURB1	Potencia	HP	0.24
TR-DEC1	Volumen	m <sup>3</sup>	0.46	PDO-DIST1	Volumen	m <sup>3</sup>	0.007
TR-R1	Volumen	m <sup>3</sup>	0.69	PDO-C1	Diámetro	m	0.51
<b><i>Refinación de glicerina</i></b>				PDO-C2	Diámetro	m	0.51
GLY-C1	Volumen	m <sup>3</sup>	0.01	PDO-C3	Diámetro	m	0.51
GLY-R1	Diámetro	m	0.02	-	-	-	-



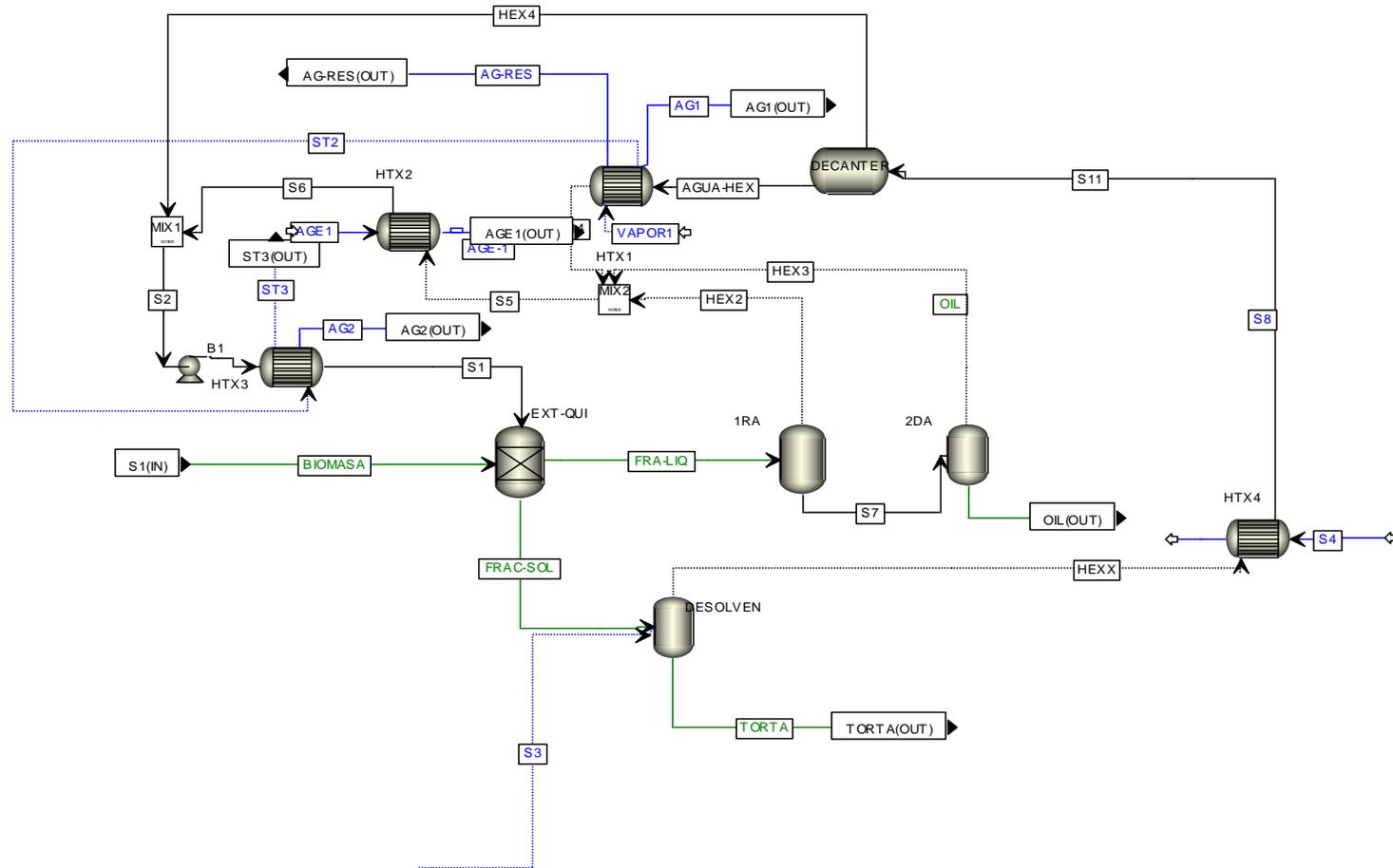
### ANEXO III: DIAGRAMAS DE PROCESO (ASPEN PLUS v8.6)

#### A) Proceso base

##### A1. Secado de biomasa



## A2. Extracción química

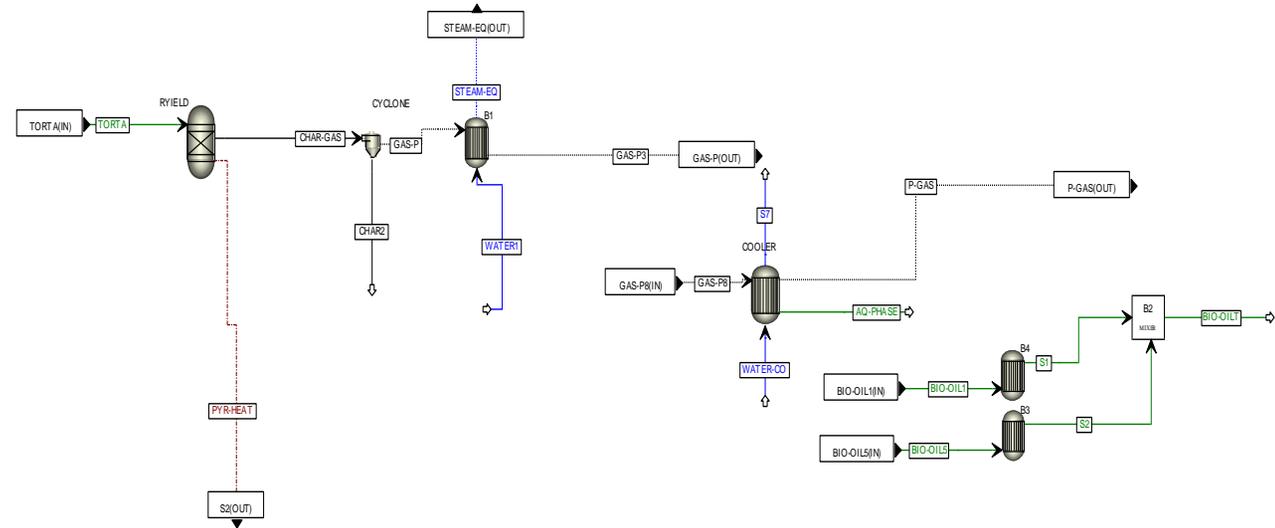




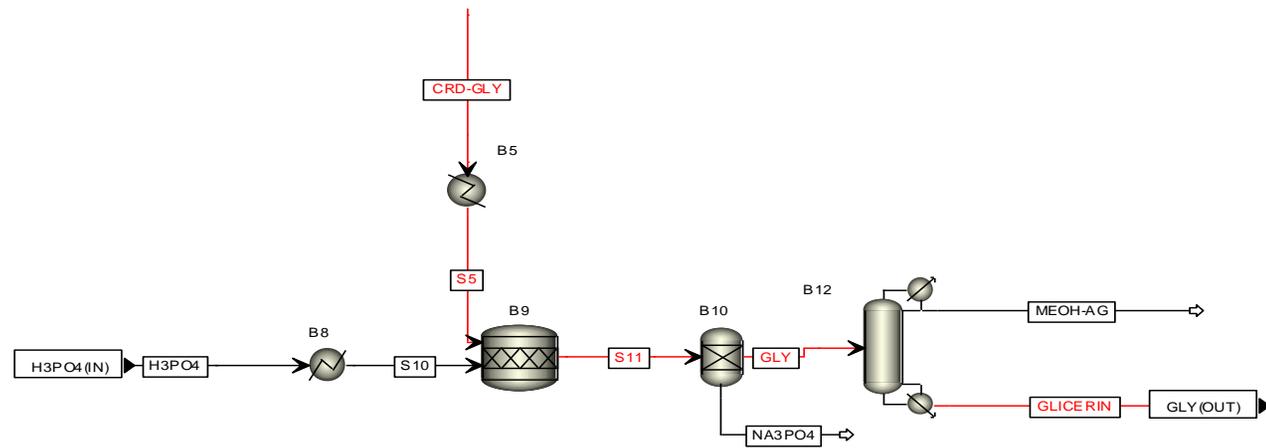




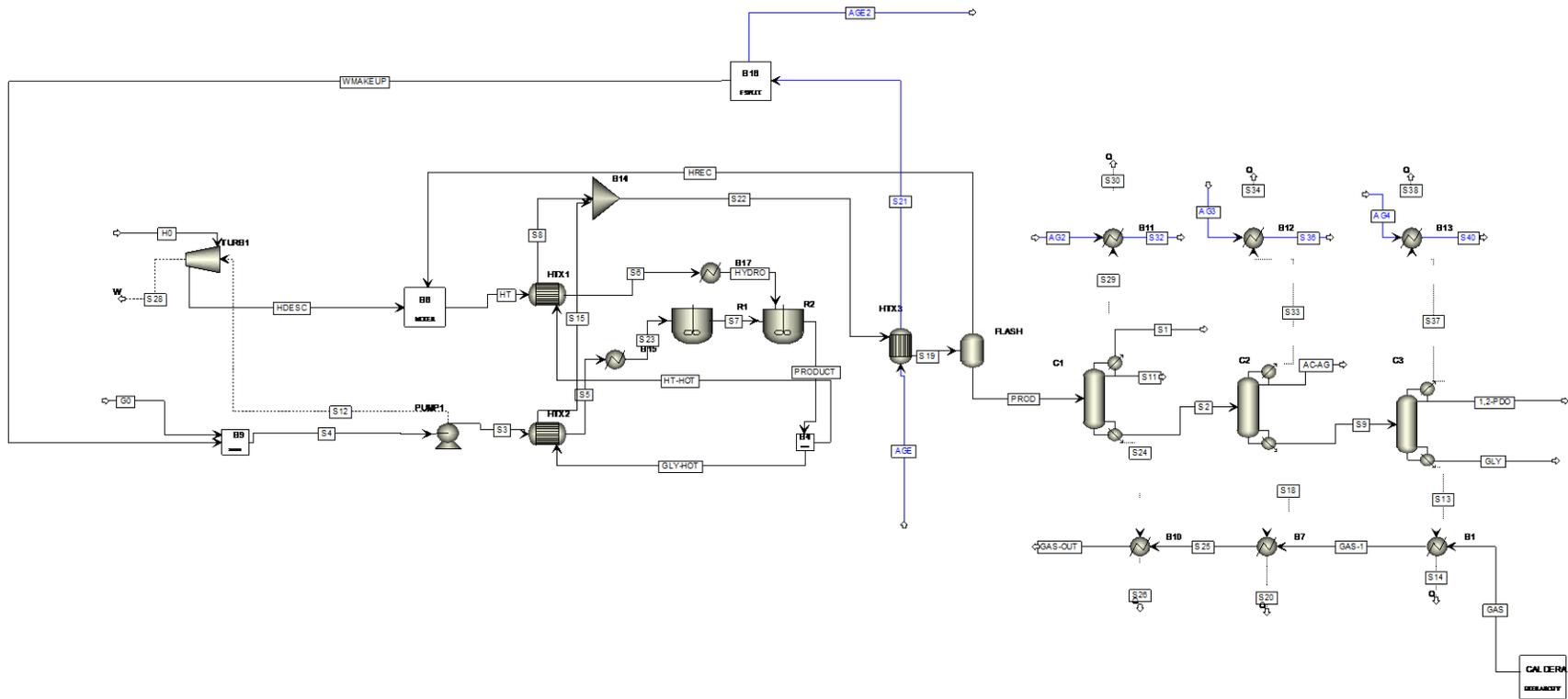
### C) Pirólisis



### D) Refinación de Glicerina



## E) Producción de 1,2-PDO





**ANEXO IV: CINÉTICAS DE REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN  
(Narváez et al., 2007)**

Reacción	k (base molar)	Ea (kJ·kmol <sup>-1</sup> )
<b>Aceite con el mismo grupo Acilo (XXX)</b>		
XXX + MeOH + 0NAOH → Methyl-X + XX-	0.023110755	56521.8
Methyl-X + XX- → XXX + MeOH	0.00187	43124
XX- + MeOH + 0NAOH → Methyl-X + X--	0.10659246	72850.32
Methyl-X + X-- → XX- + MeOH	0.002217	67826.16
X-- + MeOH + 0NAOH → Methyl-X + Glycerol	0.057541062	25958.2
Methyl-X + Glycerol → X-- + MeOH	0.00027	49822.92
<b>Aceite con tres distintos grupos Acilo (XYZ)</b>		
XYZ + MeOH + 0NAOH → Methyl-X + ZY-	0.0077	56521.8
Methyl-X + ZY- → XYZ + MeOH	0.00187	43124.04
XYZ + MeOH + 0NAOH → Methyl-Y + X-Z	0.023110755 o 0.0077 <sup>a</sup>	56521.8
ZY- + MeOH + 0NAOH → Methyl-Y + Z--	0.053	72850.32
Methyl-Y + Z-- → ZY- + MeOH	0.002217	67826.16
Z-- + MeOH + 0NAOH → Methyl-Z + Glycerol	0.057541062	25958.2
Methyl-Z + Glycerol → Z-- + MeOH	0.00027	49822.92
<b>Aceite con dos grupos acilo iguales situados en posiciones alfa y beta (YXX)</b>		
YXX + MeOH + 0NAOH → Methyl-X + YX-	0.0154	56521.8
Methyl-X + YX- → YXX + MeOH	0.00187	43124.04
YXX + MeOH + 0NAOH → Methyl-Y + XX-	0.0077	56521.8
YX- + MeOH + 0NAOH → Methyl-X + Y--	0.0533	72850.32
Methyl-X + Y-- → YX- + MeOH	0.002217	67826.16
Y-- + MeOH + 0NAOH → Methyl-Y + Glycerol	0.057541062	25958.2
Methyl-Y + Glycerol → Y-- + MeOH	0.00027	49822.92
XX- + MeOH + 0NAOH → Methyl-X + 2-X-	0.10659246	72850.32
<b>Aceite con dos grupos acilo iguales situados en posiciones alfa (XYX)</b>		
XYX + MeOH + 0NAOH → Methyl-X + XY-	0.0077	56521.8
Methyl-X + XY- → XYX + MeOH	0.00187	43124.04
XYX + MeOH + 0NAOH → Methyl-Y + X-X	0.023110755 o 0.0077 <sup>a</sup>	56521.8
XY- + MeOH + 0NAOH → Methyl-Y + X--	0.0533	72850.32
Methyl-Y + X-- → XY- + MeOH	0.002217	67826.16
X-- + MeOH + 0NAOH → Methyl-X + Glycerol	0.057541062	25958.2
Methyl-X + Glycerol → X-- + MeOH	0.00027	49822.92

<sup>a</sup>El primer valor se utiliza si Y corresponde al grupo acilo linoléico, el segundo se utiliza si corresponde al grupo acilo oléico.



## ANEXO V: EMISIONES TOTALES DE LOS ESCENARIOS DE ESTUDIO

<b>Categoría</b>	<b>Unidad</b>	<b>Proceso base</b>	<b>B1</b>	<b>B2</b>	<b>B3</b>	<b>B4</b>	<b>B5</b>	<b>G1</b>	<b>G2</b>	<b>G3</b>
ADP	kg Sb eq	1.38×10 <sup>5</sup>	1.38×10 <sup>5</sup>	1.28×10 <sup>5</sup>	6.57×10 <sup>4</sup>	1.66×10 <sup>5</sup>	1.67×10 <sup>5</sup>	1.38×10 <sup>5</sup>	1.38×10 <sup>5</sup>	1.39×10 <sup>5</sup>
AP	kg SO <sub>2</sub> eq	4.48×10 <sup>5</sup>	5.46×10 <sup>5</sup>	4.38×10 <sup>5</sup>	4.57×10 <sup>5</sup>	4.84×10 <sup>5</sup>	6.12×10 <sup>5</sup>	4.48×10 <sup>5</sup>	4.48×10 <sup>5</sup>	4.48×10 <sup>5</sup>
EP	kg PO <sub>4</sub> - eq	5.95×10 <sup>4</sup>	9.22×10 <sup>4</sup>	5.78×10 <sup>4</sup>	5.92×10 <sup>4</sup>	7.82×10 <sup>4</sup>	1.33×10 <sup>5</sup>	5.95×10 <sup>4</sup>	5.96×10 <sup>4</sup>	5.96×10 <sup>4</sup>
GWP	kg CO <sub>2</sub> eq	3.79×10 <sup>7</sup>	3.98×10 <sup>7</sup>	3.68×10 <sup>7</sup>	3.09×10 <sup>7</sup>	4.05×10 <sup>7</sup>	4.12×10 <sup>7</sup>	3.79×10 <sup>7</sup>	3.80×10 <sup>7</sup>	3.80×10 <sup>7</sup>
ODP	kg CFC-11 eq	8.34×10 <sup>-01</sup>	8.34×10 <sup>-01</sup>	7.72×10 <sup>-01</sup>	7.42×10 <sup>-01</sup>	8.69×10 <sup>-01</sup>	8.70×10 <sup>-01</sup>	8.34 ×10 <sup>-01</sup>	8.35 ×10 <sup>-01</sup>	8.36 ×10 <sup>-01</sup>
HTP	kg 1,4-DB eq	1.86×10 <sup>7</sup>	1.86×10 <sup>7</sup>	1.75×10 <sup>7</sup>	1.76×10 <sup>7</sup>	1.90×10 <sup>7</sup>	1.98×10 <sup>7</sup>	1.86×10 <sup>7</sup>	1.87×10 <sup>7</sup>	1.87×10 <sup>7</sup>
FWEP	kg 1,4-DB eq	4.57×10 <sup>6</sup>	4.57×10 <sup>6</sup>	4.28×10 <sup>6</sup>	4.38×10 <sup>6</sup>	4.64×10 <sup>6</sup>	1.36×10 <sup>7</sup>	4.57 ×10 <sup>6</sup>	4.60 ×10 <sup>6</sup>	4.60 ×10 <sup>6</sup>
MWEP	kg 1,4-DB eq	1.74×10 <sup>10</sup>	1.74×10 <sup>10</sup>	1.65×10 <sup>10</sup>	1.61×10 <sup>10</sup>	1.79×10 <sup>10</sup>	1.81×10 <sup>10</sup>	1.74×10 <sup>10</sup>	1.74×10 <sup>10</sup>	1.74×10 <sup>10</sup>
TEP	kg 1,4-DB eq	1.27×10 <sup>5</sup>	1.27×10 <sup>5</sup>	1.12×10 <sup>5</sup>	1.26×10 <sup>5</sup>	1.27×10 <sup>5</sup>	1.67×10 <sup>5</sup>	1.27×10 <sup>5</sup>	1.27×10 <sup>5</sup>	1.27×10 <sup>5</sup>
POP	kg C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> eq	1.69×10 <sup>4</sup>	1.69×10 <sup>4</sup>	1.65×10 <sup>4</sup>	1.71×10 <sup>4</sup>	1.73×10 <sup>4</sup>	2.39×10 <sup>4</sup>	1.69×10 <sup>4</sup>	1.77×10 <sup>4</sup>	1.77×10 <sup>4</sup>

