

PRODUCCIÓN DE BIODIESEL EN UN FOTOBIORREACTOR A PARTIR DE BIOMASA DE MICROALGAS UTILIZANDO EMISIONES INDUSTRIALES DE DIÓXIDO DE CARBONO

R. Erazo E.¹, J. C. Woolcott H.², F. Anaya M.³, H. Gómez R.⁴, E. Calvo B.⁵, M. Carbajal G.⁶

RESUMEN

Se produce biodiesel en un fotobiorreactor vertical utilizando *Botryococcus braunii* burbujeando dióxido de carbono en condiciones naturales de irradiación solar. Se aplica la técnica de control metabólico a través del crecimiento de las microalgas produciendo hasta 14 g/L y 29% de lípidos de biomasa seca. El aceite se extrae con n-hexano y luego por transesterificación se obtiene el biodiesel cuyo valor calorífico es de 40 MJ/Kg, una densidad de 0.86 kg/L y una viscosidad de $5,2 \times 10^{-4}$ Pa s (a 40 °C).

Palabras claves: Biodiesel, microalgas, fotobiorreactor, bioprocesos.

BIODIESEL PRODUCTION IN A PHOTOBIOREACTOR FROM MICROALGAE BIOMASS USING INDUSTRIAL EMISSIONS OF CARBON DIOXIDE

ABSTRACT

Biodiesel is produced in a vertical photobioreactor using a *Botryococcus braunii* bubbling carbon dioxide in natural conditions of solar irradiation. The technique of metabolic control is applied in the growth of microalgae producing up to 14 g / L and 29% lipid of dry biomass. The oil is extracted with n-hexane and then by transesterification the biodiesel is obtained with a calorific value of 40 MJ / kg, a density of 0.86 kg / L and a viscosity of 5.2×10^{-4} Pa s (at 40 °C)

Keywords: Biodiesel, microalgae, photobioreactor, bioprocess.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente en el mundo existe un consumo masivo de los recursos naturales, dentro del cual están los recursos energéticos fósiles que es el soporte fundamental de casi todos los sistemas productivos tanto de los países desarrollados y de aquellos denominados emergentes, con la consecuencia inevitable de su pronto agotamiento, constituyéndose en un mega problema ambiental.

Esta situación ha inducido a la búsqueda de nuevos horizontes en la exploración de nuevas fuentes de energía no convencionales que sean capaces de sustituirlos.

En este contexto, en el Perú en su nueva matriz energética, proyectada para los próximos 10 años, se han incluido los agrocombustibles como una alternativa energética para que gradualmente se incorpore en la

1 Departamento Académico de Procesos, FQIQ - UNMSM, ray2erazo@yahoo.es

2 Departamento Académico de Química Orgánica, FQIQ - UNMSM, juancawoolcott@yahoo.es

3 Departamento Académico de Química Analítica, FQIQ - UNMSM, fanayamel@yahoo.com

4 Departamento Académico de Química Analítica, FQIQ - UNMSM, hgomezr6@hotmail.com

5 Departamento Académico de Procesos, FQIQ - UNMSM, e13calvo@gmail.com

6 Departamento Académico de Procesos, FQIQ - UNMSM, marblue1@hotmail.com

formulación de los combustibles de mayor demanda como son la gasolina y el diesel. Sin embargo, la producción de los agrocombustibles, de primera generación, compiten con la disponibilidad de los suelos fértiles destinados para la producción de alimento de consumo humano, originando conflictos sociales entre los distintos involucrados, incluido el propio estado.

En este contexto, la producción de los biocombustibles denominados de segunda generación, los cuales se obtienen directamente a partir de los desechos, aplicando procesos de fermentación, o por modificación química de los aceites producidos por biomasa de microalgas y otros, está ganando espacio en los centros de investigación en el mundo, tales como captura de CO₂ de desechos industriales, el reuso de las aguas residuales en general, entre otros.

Las microalgas están entre los organismos más eficientes en la conversión de energía solar, cercana al 5%, muy lejos de los valores de uno de los cultivos de crecimiento más rápido como es la caña de azúcar, que no llega al 1% [1].

El volumen de producción depende de la cepa de alga seleccionada, de la calidad del agua y nutrientes y de la ubicación geográfica. Tienen un gran rendimiento y algunos acumulan hasta un 60% de su peso en aceites transformables tanto en biodiesel y otros biocarburos.

Se pretende desarrollar un proceso para la producción de biodiesel, para lo cual se van a generar datos en un laboratorio usando un fotobiorreactor vertical con biomasa de microalgas (*Botryococcus braunii*) en medio acuoso enriquecido, burbujeando dióxido de carbono en condiciones naturales de irradiación solar.

2. MARCO TEÓRICO

Biodiesel

Son esteres monoalquílicos de los ácidos grasos de cadena larga y derivados de

lípidos renovables tales como los aceites de microalgas y vegetales y usados en reemplazo o en mezcla con hidrocarburos fósiles. Los denominados biocombustibles de primera generación se obtienen como se muestra en la Figura 1.

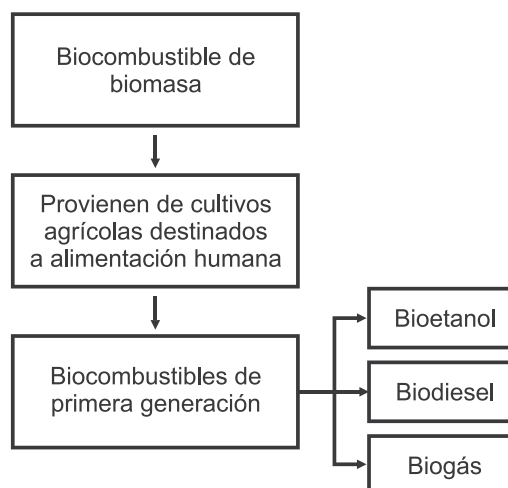


Figura 1. Biocombustibles de 1.ª generación.

Por el contrario, los biocombustibles de segunda generación no compiten con los suelos para producción de alimentos (ver Figura 2). La tendencia actual es hacia los biocombustibles de tercera generación, los que se producen aprovechando residuos y recursos naturales renovables con mínimo impacto ambiental negativo (ver Figura 3).

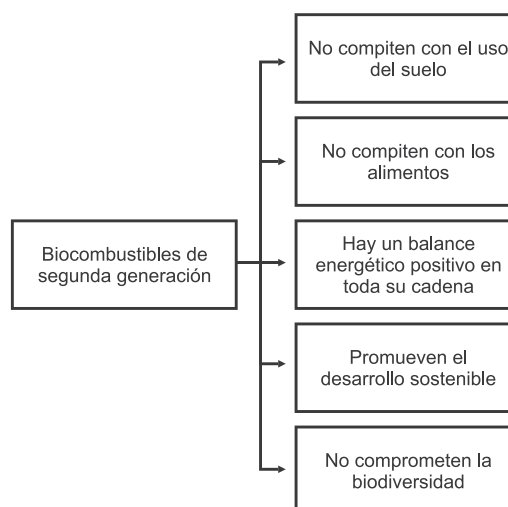


Figura 2. Biocombustibles de 2.ª generación.

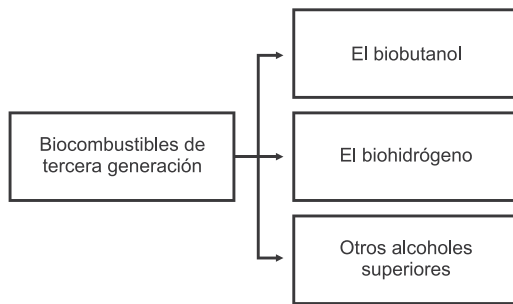


Figura 3. Los biocombustibles de 3.ª generación.

Características más importantes de biodiesel a partir de microalgas

El medio de cultivo se prepara usando el peso molecular medio para biomasa: $CO_{0.48}H_{1.83}N_{0.11}P_{0.01}$. La composición de los lípidos puede ser regulada controlando las fuentes de nitrógeno o sílice y otros factores de estrés, lo que permite lograr incrementar la producción total de lípidos^[3].

Una de las especies de microalgas utilizadas para la producción de biodiesel es el *Botryococcus braunii*, que produce alta cantidad de hidrocarburos, como terpenos, que constituye entre del 30 al 40% de su peso seco.

El botriococeno es el hidrocarburo predominante en *Botryococcus braunii*. Bajo ciertas condiciones, la concentración de los carbohidratos, en base materia seca, puede exceder de 90%^[4].

Fotobiorreactor

Son sistemas cerrados de cultivo que incorporan luz blanca y natural y donde las condiciones son más controladas que en los sistemas abiertos. Son sistemas de alto costo pero de un alto rendimiento en la producción de aceites a partir de las microalgas^[5].

Algunos parámetros de diseño más importantes para el diseño de un fotobiorreactor

La disponibilidad de luz influye en la fotosíntesis así como en la velocidad de crecimen-

to. Sin embargo, en todos los sistemas de cultivo, las células más cercanas a la superficie iluminada impiden la penetración de luz y producen un efecto de sombreado sobre las células más alejadas de la superficie. Se estima que la zona fótica representa solo una pequeña fracción (10-30%) del volumen total del cultivo.

En condiciones reales, el factor que determina la actividad fotosintética es la cantidad de energía disponible para cada célula individual, más que la cantidad de energía luminosa incidente.

Para efectos de describir la disponibilidad de energía bajo una iluminación intermitente se requieren dos parámetros, la relación de los periodos luz/oscuridad (L/O) y la frecuencia de los ciclos L/O. Estos, junto con la intensidad de la luz y la trayectoria de la luz en el reactor, establecen en gran medida el régimen de iluminación, el cual es un indicador de la disponibilidad de luz para una célula individual^[6].

En reactores tubulares de diámetro pequeño (1-3 cm) se pueden lograr ciclos de alta frecuencia de L/O, que contribuyen a obtener una alta productividad. Se han reportado que al reducir la trayectoria de la luz se obtiene un aumento significativo de la densidad celular y de la velocidad específica de crecimiento^[7].

Las rutas luminosas que mejores resultados han dado en diferentes fotobiorreactores están entre 2,6 y 3,0 cm; sin embargo, en cultivos de alta densidad celular, una trayectoria de la luz de 1 cm aumenta la probabilidad de que las células en promedio estén expuestas a un régimen de iluminación óptimo.

La productividad volumétrica es otro factor importante, pues relaciona la velocidad específica de crecimiento y la concentración de células. Por lo que debe mantenerse un apropiado medio de cultivo para un crecimiento máximo^[8].

El mezclado favorece el intercambio gaseoso, evita la sedimentación de células,

la formación de gradientes y de concentración de nutrientes, pero su función principal es permitir que todas las células puedan acceder a aquellas zonas iluminadas en el fotobiorreactor^[9].

El pH del medio de cultivo puede variar significativamente en los reactores tubulares. Así, al final del tubo, el pH se eleva al disminuir la concentración de CO₂ debido al consumo microalgal.

Por lo tanto, para el desarrollo de un diseño apropiado de fotobiorreactor, en las mejores condiciones para una alta productividad, deben considerar, entre otras, las recomendaciones siguientes:

- La trayectoria de la luz debe ser pequeña (2,5 cm).
- Mantener en lo posible una alta densidad celular (>8-15 g/l).
- Realizar un mezclado vigoroso para asegurar ciclos L/O de alta frecuencia.
- Usar tramos cortos de tubería (20-30 m) para evitar inhibición del crecimiento por acumulación de O₂.
- Evitar la acumulación de posibles sustancias inhibitorias.
- Mantener la temperatura y el pH apropiados.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Procedimiento

El proceso inicia con el cultivo de las microalgas que son recuperados por filtración y posterior secado para la extracción del aceite y purificación, para lo cual se adiciona n-hexano para la extracción por prensado en frío y luego se adiciona ciclohexano para recuperar el aceite residual; se filtra y se destila la fase líquida para recuperar el aceite y reciclar el n-hexano al proceso.

Seguidamente, se obtiene biodiesel en dos reactores, en el primero se lleva a cabo la

reacción de esterificación en medio ácido y en el segundo la transesterificación en medio básico, ambas reacciones son conocidas y los parámetros más importantes de esta fase son: temperatura 60 °C, agitación de 200 rpm y un tiempo de residencia aproximado de 90 min.

Para acelerar la transesterificación se usa calor y un catalizador. La reacción puede ser catalizada por un ácido o una base, pero se puede alcanzar una reacción muy rápida usando una base como NaOH o KOH^[1]. Esta última etapa define el rendimiento global de recuperación de aceites y por lo tanto del proceso.

La glicerina obtenida contiene restos de catalizador y jabones, los cuales se neutraliza con ácido sulfúrico produciéndose sulfato de potasio y los ácidos grasos libres. Luego, se destila la mezcla recuperando el alcohol para su reciclaje al proceso.

Finalmente, se purifica el producto, previo lavado y secado hasta que no se observa burbujeo del metilester.

Materiales y Métodos

Para el cultivo de microalgas se diseña el medio sintético dado en la Tabla 1 de acuerdo a métodos por la microbiología aplicada^[8].

Tabla 1. Medio de cultivo sintético para cultivo de microalgas.

| Nutriente | g/L |
|--------------------------------------|------|
| NH ₄ NO ₃ | 1.00 |
| K ₂ SO ₄ | 1.00 |
| NaCl | 1.00 |
| MgSO ₄ ·7H ₂ O | 0.10 |
| CaCl ₂ ·2H ₂ O | 0.05 |
| FeSO ₄ ·7H ₂ O | 0.01 |
| K ₂ HPO ₄ | 0.50 |

Para la caracterización fisicoquímica del aceite de microalgas y la determinación de la calidad del biodiesel como son: poder calorífico, viscosidad y densidad, entre otros, se siguen los métodos oficiales y prácticas recomendadas por AOCS 1998^[10] y las normas técnicas para biodiesel^[12].

Para la obtención de biodiesel por transesterificación del aceite de microalgas, se requiere metanol de 99% de pureza e hidróxido de sodio en escamas. El metóxido de sodio se prepara disolviendo 3 gramos de hidróxido de sodio en una solución de 20% de metanol en aceite de microalgas y para favorecer la disolución se precalienta la mezcla a 40 °C por tiempos cortos. Luego se mezcla con carga fresca de aceite de microalgas precalentado a 60 °C mezclándose con el metóxido y agitando durante un aproximado de 50 minutos.

El resultado de esta reacción es la producción de metilester y glicerina que deben separarse. La acción del hidróxido de sodio favorece la decantación de la glicerina.

La determinación de la densidad del biodiesel se realiza utilizando una balanza digital, un picnómetro de 10 mL y una probeta de 20 mL siguiendo la técnica de ASTM PS 121:99 reportándose en g/cm³.

La viscosidad cinemática se determina utilizando un viscosímetro de Oswald, según norma ASTM EN ISO 3104, a partir del cual se calcula la viscosidad dinámica expresado en c.St o su equivalente en Pa.s.

La capacidad calorífica del biodiesel se determina usando un calorímetro, un termómetro, agitador, vasos de precipitado, un reverbero, probeta y balanza aplicándose técnica descrito por los manuales de termodinámica o método dado por AOCS.

4. RESULTADOS

En la Figura 4 se presenta el diseño de proceso en diagrama de bloques para la producción de biodiesel de microalgas, se aplican los principios de análisis jerárquico

e irrelevancia para tal fin. El proceso se constituye de cuatro etapas diferenciadas, los cuales son: producción del aceite, purificación del aceite, producción del biodiesel y la purificación del biodiesel.

Para producir un kilogramo de microalga seca se requiere de 1.3 kg de CO₂, 20 a 30 litros de agua a temperatura media de 22 °C, 40 gramos de nitrógeno y 4 gramos de fósforo, aproximadamente.

Aplicando la técnica de control metabólico a través del crecimiento de las microalgas se obtiene una biomasa de 14 g/L y 29% de lípidos de biomasa seca, en condiciones favorables dentro del fotobiorreactor consumiendo 90% de CO₂.

El biodiesel obtenido tiene un poder calorífico de 40 MJ/Kg, una densidad de 0.86 kg/L y una viscosidad de $5,2 \times 10^{-4}$ Pa s (a 40 °C).

5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos guardan acuerdo con los resultados de otros trabajos similares sobre la producción de biodiesel utilizando fotobiorreactor vertical con tubos cilíndricos de 2,0 a 2,5 cm de diámetro. La producción de biomasa de microalgas es conforme a los reportados por estos trabajos que van desde 8 a 15 g/L, dependiendo de la estación climática^[9].

El cultivo microalgal requiere de un medio que reúna requisitos básicos nutricionales, por ello se adiciona sales de nitrógeno como nitrato de amonio y sales de fósforo como fosfatos de potasio que son solubles y asimilables por las microalgas, ambos son adicionados durante el ciclo metabólico exponencial.

En el proceso se puede identificar dos etapas importantes de consumo de calor, que corresponden tanto en el secado del aceite de microalgas como en la fase de recuperación de biodiesel, los mismos que se consideran como dos corrientes potenciales para una integración energética y que debe impactar en el análisis de la optimización

del proceso, quedando pendiente dicha investigación y que por lo demás la literatura al respecto se ha podido verificar es todavía incipiente, lo que demuestra que es un tema nuevo a estudiar.

Las reacciones de esterificación y transesterificación son clásicas y tiene relación con estudios ampliamente difundidos al respecto, y los resultados se consideran muy buenos. Pues se ha cuantificado un valor calorífico al diesel igual a 40 MJ/Kg, así como propiedades fisicoquímicas que son inherentes a los combustibles de motor de combustión interna.

6. CONCLUSIONES

Se ha desarrollado el diseño de un proceso para la producción de biodiesel a partir de microalgas (*Botryococcus braunii*) burbujeando CO₂ en un fotobiorreactor vertical de laboratorio de 2,5 cm de diámetro operando en condiciones normales de temperatura, presión e irradiación solar ambiental.

La calidad de biodiesel producido está dentro de los estándares de propiedades fisicoquímicas para los combustibles utilizados en motores de combustión interna y el proceso por lo tanto, es un prototipo para escalamiento y en donde se deben optimizar las variables de operación.

7. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento al Consejo Superior de Investigación de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el financiamiento de este trabajo de investigación.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Adamczak, M.; Bornscheuer, U. T.; Bernarsk, W. The Application of biotechnological methods for the synthesis of biodiesel. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 111(8):801-813, 2009.

- [2] Becker EW. *Microalgae: biotechnology and microbiology*. Cambridge University Press. Reino Unido. 293 pp., 2008.
- [3] Benemann, T. R. *Microalgae biofuels-A technology roadmap 11th international conference on applied phycology. Applied phycology in the 21st century, novel opportunities in a changing world galway. Ireland, June 21-27, 2008.*
- [4] Borowitzka, M. A. *Biotechnological and environmental application of microalgae* Murdoch University, 2006.
<http://www.bsb.murdoch.edu.au/groups/beam/BEAMApp10.html>
- [5] Derner, B. R.; Ohse, S; Villela, M; Matos de Caevallo, S; Fett, R. *Microalgas, productos y aplicaciones*. Ciencia rural. Santa María. Vol. 36, N° 6 1958-1967, 2006.
- [6] Hu Q, Guterman H, Richmond A. A flat inclined modular photobioreactor for outdoor mass cultivation of photoautotrophs. *Biotechnol. Bioeng.* 51: 51-60, 1996a.
- [7] Lu C, Vonshak A. Photoinhibition in outdoor *Spirulina platensis* cultures assessed by polyphasic chlorophyll fluorescence transients. *J. Appl. Phycol.* 11: 355-359, 1999.
- [8] Ogbonna JC, Tanaka H. Light requirement and photosynthetic cell cultivation –development of processes for efficient light utilization in photobioreactors. *J. Appl. Phycol.* 12: 207-218, 2000.
- [9] Ugwu CU, Ogbonna JC, Tanaka H. Improvement of mass transfer characteristics and productivities of inclined tubular photobioreactors by installation of internal static mixers. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 58: 600-607, 2002.
- [10] *The biodiesel handbook USA*. Press, 1998.
- [11] Mehlembacher, V. *Análisis de grasas y aceites*. Madrid: Urmo, pp 58-72, 1977.

[12] Normas técnicas biodiesel. <http://www.minem.gob.pe/archivos/ogp/publicaciones/biodiesel.pdf>. 2008-11-22.

[13] NBB. National biodiesel board. <http://www.biodiesel.org/resources/definitions>, 2009.

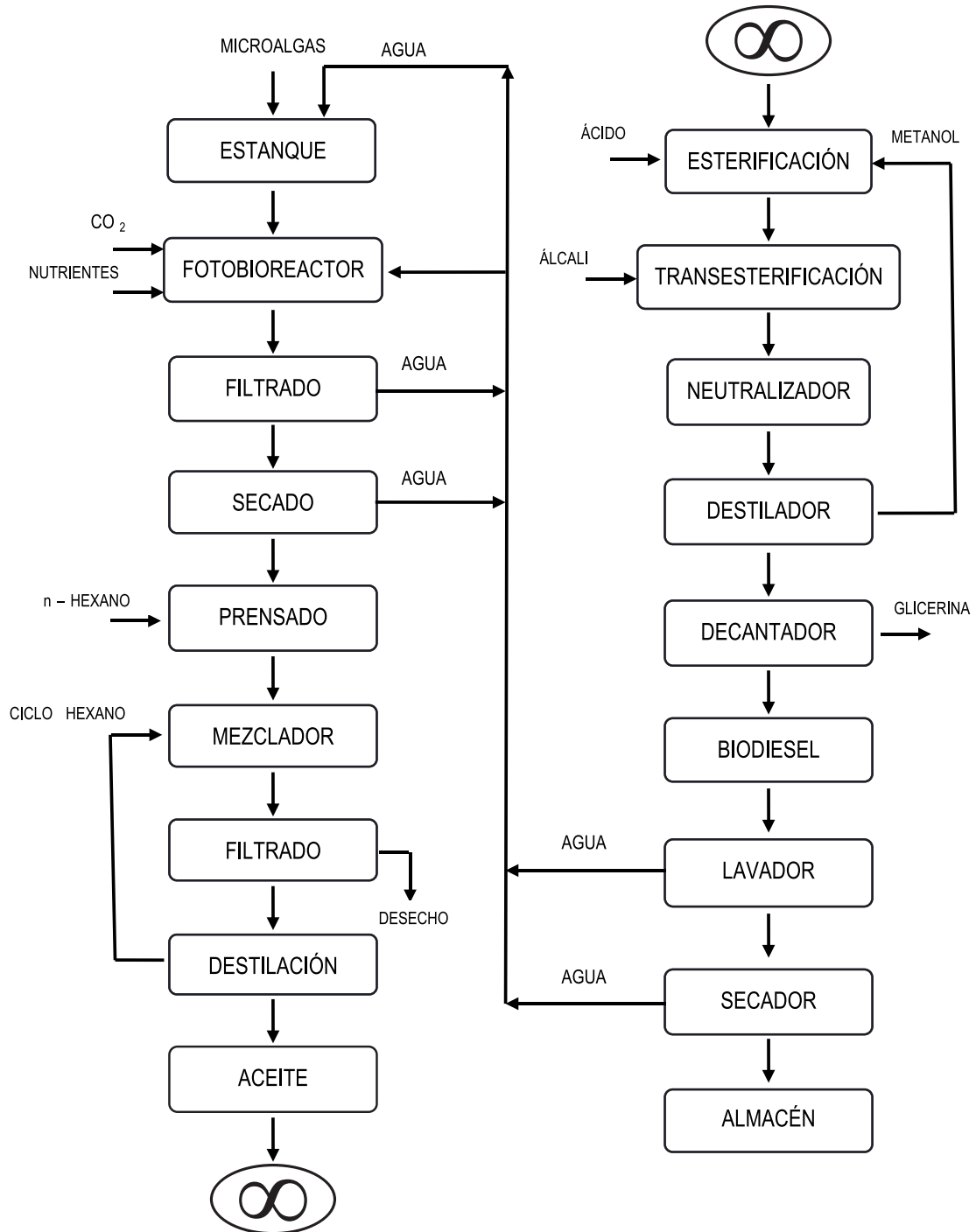


Figura 4. Diseño de un proceso para la producción de biodiesel a partir de microalgas.