



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



**DISEÑO Y SIMULACIÓN DE EXTRACCIÓN DE LÍPIDOS DE MICROALGAS MEDIANTE
SOLVENTES SUSTENTABLES CON EL MÉTODO COSMO-RS Y ASPENPLUS**

POR

Juan Pablo Andrés Inostroza Ulloa

Memoria de título presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción para
optar al título profesional de Ingeniero Civil Químico

Profesor Guía
José Matías GARRIDO

Profesor Co-Guía
Teresita MARZIALETTI

Profesor Supervisor Fernando Márquez
Fernando MÁRQUEZ

27 de marzo de 2023
Concepción (Chile)

© 2023 Juan Pablo Andrés Inostroza Ulloa

© 2023 Juan Pablo Andrés Inostroza Ulloa

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

Resumen

Las microalgas pueden ser usadas en tratamientos de aguas residuales o mitigación de CO_2 . Poseen componentes valorizables como lo son lípidos, proteínas, celulosa sin lignina y pigmentos como la clorofila. La extracción de lípidos se ha llevado a cabo con interés de producir biodiesel, esto mediante solventes contaminantes y peligrosos como hexano o cloroformo, que además muestran disolver la clorofila contaminando el producto. La investigación de nuevos solventes sustentables es un amplio tema de estudio y experimentación, con el fin de obtener una guía y predicción para la experimentación se diseña y simula un proceso de extracción con reciclaje de solvente para los componentes de las microalgas, centrado en los lípidos, utilizando el método COSMO y programas como Turbomole, COSMOtherm y Aspen Plus, integrado a un análisis económico y de salud, seguridad y medioambiente. El modelo creado de la molécula neutra de clorofila muestra una distribución de densidad de carga polar centrado mayormente en la región apolar y afinidad con los solventes apolares usados para la extracción de lípidos, una solución para esto podría ser una extracción ácido-base luego de la columna de extracción. Casi en su totalidad, los solventes logran una extracción total de lípidos con purezas superiores al 70%. Un análisis termodinámico muestra que los puntos azeotrópicos de algunos solventes con agua logran disminuir el consumo energético del rehervidor de la columna de stripping, por ende, el costo económico y emisiones de kg de CO_2 equivalentes. Entre ellos, los solventes con mejores resultados son o-xileno y α -pineno, que junto con ciclohexano, etil ciclopentano, heptano y metil ciclohexano son los solventes más sustentables según las consideraciones de esta investigación.

Abstract

Microalgae can be used for wastewater treatments or CO_2 mitigation. They have valuable components as lipids, proteins, cellulose without lignin and pigments like chlorophyll. Extraction of lipids has been carried out mainly aimed on biodiesel production, this through polluting and hazardous solvents like hexane or chloroform, which also show to dissolve chlorophyll contaminating the product. The research of new sustainable solvents is a broad subject of study and experimentation, in order to obtain a guide and prediction for the experimentation, an extraction process with solvent recycling for the components of the microalgae is designed and simulated, focused on the lipids, using the COSMO method and programs such as Turbomole, COSMOtherm and Aspen Plus, integrated to an economic and health, safety and environmental analysis. The created model of the neutral chlorophyll a molecule shows a polar charge density distribution centered mainly on the nonpolar region and affinity with the nonpolar solvents used for lipid extraction, a solution to this could be an acid-base extraction after the extraction column. Almost in their entirety, the solvents achieve a total extraction of lipids with purities greater than 70%. A thermodynamic analysis shows that the azeotropic points of some solvents manage to reduce the energy consumption of the reboiler of the stripping column, therefore the economic cost and emissions of kg of CO_2 equivalents. Among them, the solvents with the best results are o-xylene and α -pinene, which together with cyclohexane, ethyl cyclopentane, heptane and methyl cyclohexane are the most sustainable solvents according to the considerations of this research.

Reconocimientos

Esta investigación fue parcialmente financiada por la Vicerrectoría de Investigación y Desarrollo de la Universidad de Concepción.

Agradecimientos

Agradecimientos en especial a mi mamá Rebeca Ulloa y mis abuelos Pedro Ulloa y Rebeca Palma por cuidar de mí.

Agradezco también a mi profesor guía José Matías Garrido por apoyarme y confiar en mí. Y a mis amigos y compañeros de la universidad por enriquecer mi experiencia y poder aprender de todos.

Índice general

Índice de Figuras	VII
Índice de Tablas	IX
Lista de Abreviaciones	X
Simbología	XII
1. Introducción	1
1.1. Objetivos	3
2. Marco Teórico	4
2.1. Polaridad, fuerzas moleculares y solubilidad	4
2.1.1. Efecto de la polaridad	4
2.1.2. Polaridad de enlaces y moléculas	6
2.1.3. Fuerzas intermoleculares	8
Fuerzas dipolo-dipolo	8
Fuerza de dispersión de London	8
2.1.4. Efecto de la polaridad sobre la solubilidad	9
2.2. Propiedades termodinámicas y de mezclas	12
2.2.1. Energía de Gibbs de exceso y coeficiente de actividad	12
2.2.2. Equilibrio, estabilidad y mezclado	14
2.3. Coeficiente de partición	18
2.4. Método COSMO-RS	18
2.5. Clorofila y su estructura	21
2.5.1. Extracción de clorofila	22
2.5.2. Estructura de la clorofila	22
2.6. Lípidos	24
2.6.1. Ácidos carboxílicos	24
2.6.2. Triglicéridos	27
Transesterificación de grasas y aceites a biodiesel	29
3. Metodología	30

3.1. Definición del problema	30
3.2. Clorofila	32
3.3. Selección de solventes a ser evaluados	33
3.4. Propiedades de solutos y solventes	34
3.4.1. Coeficientes de actividad a dilución infinita y coeficientes de partición	34
3.4.2. Puntos de ebullición	35
3.4.3. Viscosidad	35
3.4.4. Sigma profile, densidad y COSMO-Volume	35
3.4.5. Equilibrio líquido-vapor, líquido-líquido y puntos azeotrópicos	36
3.5. Diseño y simulación del proceso en Aspen Plus	37
3.5.1. Diseño del proceso de extracción de lípidos	37
3.5.2. Simulación del proceso de extracción de lípidos	38
Simulación	39
3.6. Indicadores de rendimiento del proceso	43
3.6.1. Indicadores técnicos	43
3.6.2. Indicadores económicos	43
3.6.3. Indicadores ambientales	44
4. Resultados y Discusión	46
4.1. Propiedades de los solutos	46
4.2. Coeficientes de partición	48
4.3. Propiedades de los solventes	51
4.4. Energía de Gibbs de exceso y ELV	53
4.5. Diseño y simulación del proceso de extracción	55
4.6. Indicadores del proceso de extracción	61
5. Conclusiones	67
Bibliografía	69
6. Anexos	73

Índice de Figuras

2.1. Polaridad de enlace.	5
2.2. Las electronegatividades de Pauling de algunos elementos encontrados en compuestos orgánicos.	5
2.3. Momentos dipolares moleculares.	7
2.4. Solute polar en agua (un disolvente polar).	10
2.5. Solute polar en un disolvente no polar.	10
2.6. Solute no polar en un disolvente no polar	11
2.7. Solute no polar en un disolvente polar (agua).	11
2.8. Interacciones moleculares de segmentos de superficies de cargas polarizadas σ . . .	19
2.9. Espectro de absorción de los pigmentos fotosintéticos.	21
2.10. Sistema conceptual de microalgas para la combinación de producción de biofuel, bio-mitigación de CO ₂ y remoción de nitrógeno (N) y fósforo (P) de aguas residuales.	22
2.11. Estructuras químicas de clorofila y sus constituyentes.	23
2.12. Estructura química de la clorofila a.	23
2.13. Purificación ácidos carboxílicos.	26
2.14. Hidrólisis de grasas o aceites.	27
2.15. Estructuras y puntos de fusión de ácidos grasos comunes.	28
2.16. Comparación del ácido esteárico y el ácido oleico.	28
2.17. Puntos de fusión menores de triglicéridos insaturados.	28
3.1. Estructura 2D clorofila a Turbomole	32
3.2. Template parametrización BP-TZVPD-FINE	32
3.3. Lista de solventes a ser evaluados	33
3.4. Coeficiente de actividad a dilución infinita de los solutos en agua, COSMOthermX	35
3.5. Acceso a los datos numéricos de σ -profiles COSMOthermX	36
3.6. ELV, ELL y AZ en COSMOthermX	37
3.7. Diagrama del proceso de extracción de lípidos	37
3.8. Parámetros a especificar para cada componente en el modelo COSMO-SAC	39
3.9. Main flowsheet Aspen Plus	39
3.10. Especificaciones microalgas secas	40
3.11. Especificación alimentación de solvente	40
3.12. Pestaña de componentes claves de la configuración de la columna de extracción.	40
3.13. Especificaciones de la columna de stripping modelo RadFrac.	42

4.1. Perfiles sigma de los solutos	46
4.2. Perfiles sigma de los solventes.	52
4.3. ELV Dipenteno-Agua a diferentes presiones	54
4.4. G^E Dipenteno-Agua a diferentes presiones	55
4.5. Propuesta de extracción ácido-base integrada al proceso.	60
6.1. Perfil de ácidos grasos de microalgas.	73

Índice de Tablas

3.1. Composición microalga seca	31
3.2. Precio de lípidos y servicios	44
4.1. Propiedades de los solutos	47
4.2. Coeficientes de actividad a dilución infinita como $\ln(\gamma^\infty)$	48
4.3. Coeficientes de partición como $\log_{10}(K_i)$	50
4.4. Propiedades físicas de los solventes de prueba.	51
4.5. Solvente y agua en la simulación.	56
4.6. Condiciones columna de stripping y consumos energéticos de la simulación.	59
4.7. Extracción final de componentes de la simulación.	60
4.8. Análisis de utilidades del proceso	61
4.9. Análisis costos de inversión del proceso	63
4.10. Indicadores técnicos y ambientales del proceso.	64

Lista de Abreviaciones

ELV	Equilibrio Líquido Vapor
ELL	Equilibrio Líquido Líquido
BP	Boiling Point (Punto de ebullición)
AZ	Punto Azeotrópico
B&D	Bligh & Dyer
DMF	Dimetil Formaldehído
DMSO	Dimetil Sulfóxido
SDEP	Simultaneous Destillation and Extraction Process
MPE	Mapa de Ptenzial Electroestático
EoS	Equation of State (Ecuación de estado)
COSMO	Conductor-like Screening Model
COSMO-RS	Conductor-like Screening Model for Real Solvents
3D	3 Dimensiones
TAG	Triacilgliceroles
PUFA	Polyunsaturated Fatty Acids (ácidos grasos poliinsaturados)
pf	punto de fusión
2D	2 Dimensiones
HSE	Health Safety and Environmental (Salud, seguridad y medioambiente)
COSMO-SAC	Conductor-like Screening Model - Segment Activity Ccoefficient
LR	Lípidos Recuperados
SR	Solvente Recuperado
LP	Lípidos Pureza
CNE	Comisión Nacional de Energía
PMM	Precio Medio del Mercado
SEN	Sistema Eléctrico Nacional
CEPCI	Chemical Engineering Cost Index
APEA	Aspen Process Economic Analyser

EI	E nergy I ntensity (intensidad energética)
GWP	G lobal W arming P otential (potencial de calentamiento global)
GHG	G reen h ouse G as (gases de efecto invernadero)
CHP	C ombined H eat and P ower (Poder y calor combinados)
Bbs	B ombas
Rehv	R ehervidor
Cndr	C ondensador

Simbología

μ	Momento dipolar
δ^+	Pequeña cantidad de carga positiva
δ^-	Pequeña cantidad de carga negativa
d	Distancia entre las cargas
D	Debye
Å	Ángstrom
C	Culombios
m	Metros
\tilde{M}^E	Propiedad molar de exceso de una solución
\tilde{M}^{si}	Propiedad molar de una solución ideal
T	Temperatura
P	Presión
π	Fase
Δ	Diferencia
V	Volumen
H	Entalpía
U	Energía interna
S	Entropía
G	Energía de Gibbs
R	Constante de los gases ideales
x_i	Fracción molar del componente i
$\hat{\phi}_i$	Coefficiente de fugacidad efectivo de un componente puro i
ϕ_i	Coefficiente de fugacidad de un componente puro i
\hat{f}_i	Fugacidad efectiva de un componente puro i
f_i	Fugacidad de un componente puro i
\bar{Z}_i^{si}	Factor de compresibilidad parcial del componente i en solución ideal
Z_i	Factor de compresibilidad del componente i

γ	Coefficiente de actividad
\bar{G}_i^E	Energía de Gibbs de exceso parcial del componente i
μ_i^π	Potencial químico del componente i en la fase π
P_i^{sat}	Presión de vapor del componente i
ϕ_i^{sat}	Coefficiente de fugacidad de un componente puro i en estado de saturación
θ_i	Factor de Poynting del componente i
y_i	Fracción molar de vapor del componente i
Φ_i	Corrección global por efecto de fugacidades del componente i
$\ln \gamma_i^\infty$	Coefficiente de actividad en condición de dilución infinita del componente i
ψ^α	Fracción másica de la fase α en la mezcla
x^α	Fracción molar del componente i en la fase α de la mezcla
K_i	Coefficiente de partición del compuesto i
σ	Densidad de carga polarizada
$p^i(\sigma)$	Perfil sigma del compuesto i
$p_S(\sigma)$	Perfil sigma de la mezcla de compuestos en el solvente S
E_{misfit}	Energía de interacciones electroestáticas
E_{HB}	Energía de interacciones de enlaces de hidrógeno
E_{vdW}	Energía de interacciones de Van de Waals
α'	Parámetro de interacción
a_{eff}	Área de contacto efectiva
c_{HB}	Fuerza de enlace de hidrógeno
σ_{HB}	Límite para el enlace de hidrógeno
τ_{vdW}	Parámetro de interacción vdW específico del elemento
$\mu_S(\sigma)$	Potencial químico de los segmentos de superficie
μ_S^i	Potencial químico del compuesto i en el sistema S
$\mu_{C,S}^i$	Término combinatorial del potencial químico del compuesto i en el sistema S
γ_i^α	Coefficiente de actividad del soluto i en la fase α
μ_i^α	Potencial químico del soluto i en la fase α
pH	Logaritmo negativo (base 10) de la concentración del H_3O^+
pKa	Logaritmo negativo (base 10) de la constante de disociación ácida
ton	Tonelada
h	Hora
g	Gramo
°C	Grados Celsius
wt %	Porcentaje en peso
mPa	Milipascal
s	Segundo

kg	Kilogramo
L	Litro
mbar	Milibar
atm	Atmósfera
CSACVL	Parámetro de volumen del componente en el modelo de gamma COSMO-SAC
SGPRF	Parámetros del perfil σ en el modelo de gamma COSMO-SAC
CLP	Pesos Chilenos (\$)
m^3	Metros cúbicos
kWh	Kilowatt hora
USD	Dólar de los Estados Unidos de América (\$)
MUSD	Millones de USD (\$)
cP	Centipoise
ml	Mililitro
kW	Kilowatt

1. Introducción

Las microalgas destacan por ser útiles en tratamientos de aguas residuales [1, 2], tener una gran capacidad de captura de CO_2 [3]. [4, 5] y poseer componentes de valor tales como lípidos, carbohidratos, proteínas y pigmentos. Los lípidos son el componente de principal interés para la producción de biodiesel dentro de otros usos [6-8], y luego los carbohidratos para celulosa libre de lignina o biofuel [9-11], las proteínas para productos de comida, biofarmacéuticos, cosméticos, entre otros [12, 13] y pigmentos como la clorofila para la industria textil, cosmética, farmacéutica, alimentaria, entre otras [14, 15].

Hay diferentes métodos de extracción de lípidos de las microalgas [16-19], el método de extracción mediante solventes cobra principal interés para encontrar solventes que sean sustentables [20], es decir, que permitan diseñar un proceso seguro, sin riesgos a la salud o el medioambiente y viable económicamente con bajo impacto ambiental. Esta extracción ha sido tradicionalmente llevada a cabo por (B&D) [21] o Folch et al. [22], ambos usando cloroformo y metanol como mezcla de solventes que además de ser tóxicos, inflamables y dañinos ambientalmente se ha demostrado que también disuelven pigmentos como la clorofila junto a los lípidos, con un contenido de clorofila intracelular que varía entre un 1 % a un 25 % de la masa de lípidos [23]. La clorofila y el magnesio asociado son contaminantes para el extracto de lípidos y pueden reducir la calidad del biodiesel a producir [16, 24]. El hexano como un solvente orgánico volátil derivado de recursos fósiles también resulta ser un solvente de referencia para los procesos de extracción de lípidos debido a su alta eficiencia [6, 24-26], esto a pesar de ser desfavorable ambientalmente por su toxicidad y pérdidas por evaporación. Por otro lado, están los terpenos o los solventes bio-basados [20, 27-29] como una opción más segura, dentro de los que destacan el limoneno, p-cimeno y α -pineno demostrando un rendimiento similar a B&D [6] o a la extracción con hexano [30], dependiendo del método o el tipo de microalga.

El proceso de extracción de lípidos de microalgas mediante solventes implica también el cultivo, la cosecha y el secado de las microalgas, así como la posterior transesterificación y purificación en caso de procesar los lípidos para biodiesel. Sin embargo, el mayor consumo energético se encuentra en la extracción de lípidos y en el secado [6, 16, 24, 25, 31]. Dentro de los procesos destaca: simultaneous distillation and extraction process (SDEP) [6] con el uso del punto azeotrópico con agua para el eliminar el d-limoneno a una temperatura más baja que su punto de ebullición y así ahorrar energía para luego recuperar el solvente por separación de fases; y el uso de una extracción ácido-base preliminar a la extracción de lípidos en [24] para romper la pared celular, formada por la celulosa como su marco estructural [32], purificar y separar los lípidos de la biomasa.

Para investigar la extracción de lípidos de microalgas se utiliza una selección de solventes a ser evaluados, teniendo en cuenta sus puntos de ebullición, solubilidad con agua y lípidos, viscosidades, seguridad y riesgos para la salud y el medioambiente [25]. Los solventes seleccionados se evalúan mediante sus coeficientes de partición de los lípidos, glutamina, d-glucosa y clorofila a con respecto al agua, calculados con los coeficientes de actividad a dilución infinita. Para el modelado de los componentes y solventes se utiliza el método COSMO-RS, el cual se basa en cálculos químico-cuánticos para calcular las propiedades de las moléculas y sus interacciones en base a su distribución polar de cargas. Los solventes con un coeficiente de partición elevado para los lípidos son elegidos para calcular sus propiedades y equilibrios con el agua, con el método COSMO-RS, y ser llevados junto a sus perfiles sigma a una simulación del proceso en Aspen Plus con el método COSMOSAC.

Se diseña y simula un proceso que consta principalmente de una columna de extracción, una columna de stripping y una recirculación del solvente dentro del sistema. Los equilibrios líquido-vapor y puntos azeotrópicos calculados son de interés en algunos solventes para estudiar la posibilidad de evaporar a una menor temperatura y así utilizar una menor cantidad de energía, disminuir el impacto medioambiental y lograr una mayor viabilidad económica. Los resultados de las simulaciones son analizados mediante el cálculo de indicadores técnicos, económicos y medioambientales. Lo cual entrega una guía para la selección final de los solventes y su proyección junto con el proceso de extracción. Todo este análisis sirve también de guía para la experimentación y el ahorro de recursos en investigaciones que serían improductivas.

1.1. Objetivos

Objetivo general

Diseñar y simular un proceso de extracción de lípidos de microalgas que contemple todos sus componentes mediante una selección de solventes sustentables junto al modelo COSMO-RS y el simulador Aspen Plus

Objetivos específicos

- Definir los componentes y propiedades de las microalgas.
- Crear y modelar la molécula de clorofila con el programa Turbomole y método COSMO.
- Obtener los coeficientes de partición de los componentes de las microalgas entre los solventes seleccionados y el agua a través de los coeficientes de actividad a dilución infinita calculados con el programa COSMOtherm y el método COSMO-RS.
- Obtener las propiedades de los compuestos puros y de mezcla de los componentes de las microalgas y los solventes seleccionados mediante el programa COSMOtherm y el método COSMO-RS.
- Ingresar los componentes a la simulación de Aspen Plus como pseudocomponentes con el método COSMOSAC.
- Diseñar y optimizar las simulaciones del proceso de extracción junto con los diferentes solventes en el simulador Aspen Plus.
- A través de los resultados obtenidos en las simulaciones de Aspen Plus con los diferentes solventes calcular indicadores de técnicos, económicos y ambientales de los procesos.

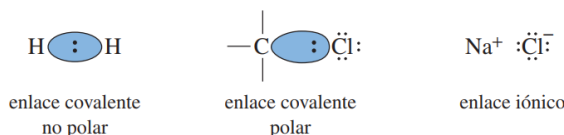
2. Marco Teórico

2.1. Polaridad, fuerzas moleculares y solubilidad

Información extraída de [33]

2.1.1. Efecto de la polaridad

Un enlace en el que los electrones están compartidos de manera equitativa entre dos átomos se conoce como enlace covalente no polar. En la mayoría de los enlaces entre dos elementos distintos, los electrones de enlace son atraídos con más fuerza por uno de los dos núcleos. Un par de electrones de enlace compartido de manera desigual se conoce como enlace covalente polar.



La polaridad del enlace se simboliza mediante una flecha con la punta hacia el extremo negativo del enlace polar y un signo de suma (+) en el extremo positivo. Esta polaridad se mide por medio del momento dipolar (μ), el cual se define como la cantidad de separación de carga (δ^+ y δ^-) multiplicada por la longitud de enlace. El símbolo δ^+ significa "una pequeña cantidad de carga positiva"; y δ^- significa "una pequeña cantidad de carga negativa".

La figura 2.1 muestra un mapa de potencial electrostático (MPE) para el clorometano, en el cual se utilizan colores para representar la distribución de carga calculada para una molécula. El rojo representa regiones ricas en electrones, el azul y el morado regiones pobres en electrones, y el naranja, amarillo y verde representan niveles intermedios de potencial electrostático.

Con frecuencia se utilizan las electronegatividades como una guía para predecir si un enlace dado será polar, así como la dirección de su momento dipolar. Los elementos con electronegatividades más elevadas por lo regular presentan más atracción por los electrones de enlace. Por lo tanto, en un enlace de dos átomos distintos, el átomo con mayor electronegatividad será el extremo negativo del dipolo.

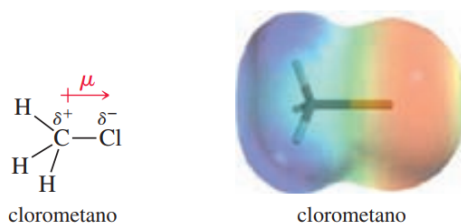


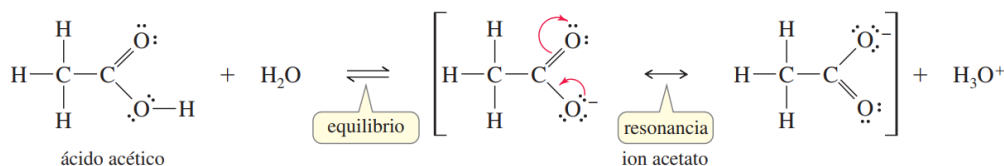
FIGURA 2.1: Polaridad de enlace. El clorometano contiene un enlace polar carbono-cloro, con una carga parcial negativa sobre el cloro y una carga parcial positiva sobre el carbono. El mapa de potencial electrostático muestra una región roja (rica en electrones) alrededor de la carga parcial negativa y una región azul (pobre en electrones) alrededor de la carga parcial positiva. Los otros colores muestran valores intermedios de potencial electrostático.

H 2.2							
Li 1.0	Be 1.6	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.4	F 4.0	
Na 0.9	Mg 1.3	Al 1.6	Si 1.9	P 2.2	S 2.6	Cl 3.2	
K 0.8						Br 3.0	
						I 2.7	

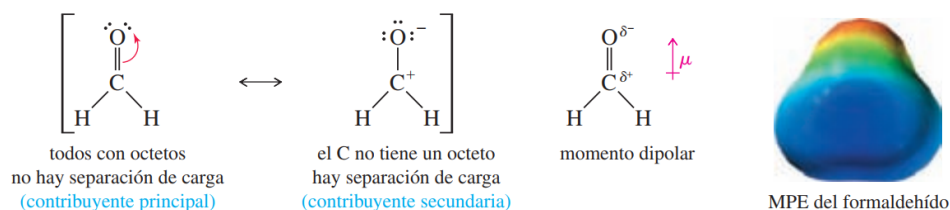
FIGURA 2.2: Las electronegatividades de Pauling de algunos elementos encontrados en compuestos orgánicos.

La figura 2.2 muestra las electronegatividades de Pauling para algunos elementos importantes de compuestos orgánicos. Se observa que la electronegatividad aumenta de izquierda a derecha a través de la tabla periódica. El nitrógeno, oxígeno y los halógenos son más electronegativos que el carbono; el sodio, litio y magnesio son menos electronegativos. La electronegatividad del hidrógeno es parecida a la del carbono, por lo que en general consideramos a los enlaces $C-H$ como no polares.

La estabilización por resonancia desempeña una función crucial en la química orgánica, en especial en la química de los compuestos que presentan enlaces dobles. Por ejemplo, la acidez del ácido acético (a continuación) se intensifica por efecto de la resonancia. Cuando el ácido acético pierde un protón, el ion acetato resultante tiene una carga negativa deslocalizada sobre ambos átomos de oxígeno. Cada átomo de oxígeno tiene la mitad de la carga negativa, y esta dispersión estabiliza al ion. Cada uno de los enlaces carbono-oxígeno es parcialmente un enlace sencillo y un enlace doble, y se dice que tienen un *orden de enlace* de $1\frac{1}{2}$

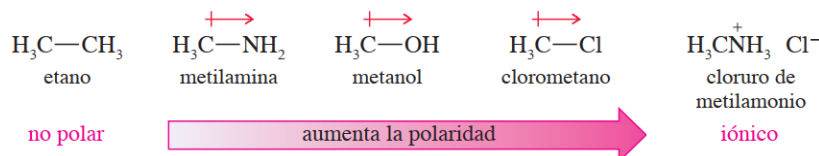


El formaldehído ($\text{H}_2 = \text{CO}$) puede dibujarse con una carga negativa en el átomo de oxígeno, equilibrada con una carga positiva en el carbono. Esta forma de resonancia polar tiene energía estimada mayor que la estructura con un enlace doble, ya que tiene una separación de carga, menos enlaces y un átomo de carbono con una carga positiva y sin un octeto. La estructura con una separación de carga es sólo una contribuyente secundaria, pero nos ayuda a explicar por qué el enlace $\text{C}=\text{O}$ del formaldehído es muy polar, con una carga parcial positiva sobre el carbono y una carga parcial negativa sobre el oxígeno. El mapa de potencial electrostático (MPE) también muestra una región rica en electrones (roja) alrededor del oxígeno y una región pobre en electrones (azul) alrededor del carbono en el formaldehído.



2.1.2. Polaridad de enlaces y moléculas

Las polaridades de enlace pueden variar de covalentes no polares a covalentes polares o a totalmente iónicos.



La polaridad de un enlace individual se mide como su **momento dipolar de enlace**, μ , definido como

$$\mu = \delta \times d$$

donde δ es la cantidad de carga en cualquier extremo del dipolo y d es la distancia entre las cargas. Los momentos dipolares se expresan en unidades de **debye (D)**, donde 1 debye es igual a 3.34×10^{-30} culombios metros. Si un protón y un electrón (carga 1.60×10^{-19} culombios) estuvieran a 1 Å de distancia (10^{-10} metros), el momento dipolar sería

$$\mu = (1.60 \times 10^{-19} \text{ culombios}) \times (10^{-10} \text{ metros}) = 1.60 \times 10^{-29} \text{ culombios metros}$$

Expresado en debytes,

$$\mu = \frac{1.60 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}}{3.34 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}/\text{D}} = 4.8 \text{ D}$$

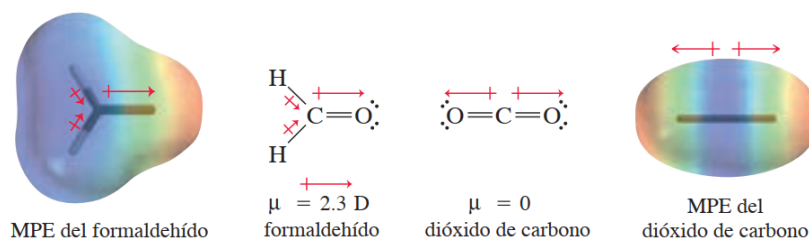
Una sencilla regla de oro, con unidades comunes, es que

$$\mu \text{ (en debytes)} = 4.8 \times \delta \text{ (carga del electrón)} \times d \text{ (en angstroms)}$$

Los momentos dipolares se miden experimentalmente y pueden utilizarse para calcular más información, como longitudes de enlace y separaciones de carga. Los momentos dipolares de enlace de compuestos orgánicos varían de cero en enlaces simétricos, hasta aproximadamente 3.6 D para el enlace triple, fuertemente polar $C \equiv N$.

Un **momento dipolar molecular** es el momento dipolar de la molécula considerada como un todo. Es un buen indicador de la polaridad total de la molécula. Los momentos dipolares moleculares pueden medirse directamente, a diferencia de los momentos dipolares de enlace, los cuales deben estimarse comparando varios componentes. El valor del momento dipolar molecular es igual a la suma vectorial de los momentos dipolares de enlace individuales. Esta suma vectorial refleja tanto la magnitud como la dirección de cada momento dipolar de enlace individual.

Las estructuras del formaldehído y del dióxido de carbono se muestran abajo, junto con sus mapas de potencial electrostático. El formaldehído tiene un enlace $C=O$ fuertemente polar, y el dióxido de carbono tiene dos, sin embargo, en el caso del dióxido de carbono los momentos dipolares de enlace están orientados en direcciones opuestas, por lo que se cancelan entre sí.



La figura 2.3 muestra algunos ejemplos de momentos dipolares moleculares. Observe que el momento dipolar de los enlaces $C-H$ es pequeño, por lo que frecuentemente tratamos a los enlaces $C-H$ casi como no polares. También la simetría tetraédrica del CCl_4 posiciona a los cuatro momentos dipolares $C-Cl$ en direcciones tales que se cancelan. Una cancelación parcial del momento dipolar de enlace explica por qué el $CHCl_3$, con tres enlaces $C-Cl$ tiene un momento dipolar molecular más pequeño que el CH_3Cl , con sólo uno.

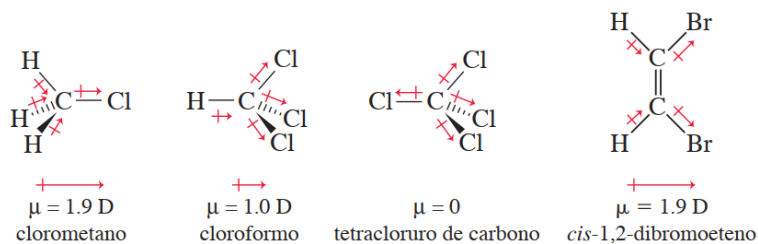


FIGURA 2.3: Momentos dipolares moleculares. Un momento dipolar molecular es la suma vectorial de los momentos dipolares de enlace individuales.

Los pares de electrones no enlazados contribuyen a los momentos dipolares de enlaces y moléculas. Cada par de electrones no enlazados corresponde a una separación de carga, con el núcleo con una carga parcial positiva equilibrada con la carga negativa del par de electrones no enlazados.

2.1.3. Fuerzas intermoleculares

Los puntos de fusión, ebullición y las solubilidades de compuestos orgánicos muestran los efectos de estas fuerzas. Hay tres tipos principales de fuerzas de atracción que ocasionan que las moléculas se asocien en sólidos y líquidos, fases condensadas donde las moléculas están en contacto continuo una con otra:

- (1) las fuerzas dipolo-dipolo de moléculas polares;
- (2) las fuerzas de dispersión de London que afectan a todas las moléculas; y
- (3) los “enlaces por puente de hidrógeno” que vinculan las moléculas que tienen grupos –OH o –NH.

Fuerzas dipolo-dipolo

La mayoría de las moléculas tienen momentos dipolares permanentes como resultado de sus enlaces polares. El arreglo más estable tiene el extremo positivo de un dipolo cercano al extremo negativo de otro. Las fuerzas dipolo-dipolo, por lo general son fuerzas intermoleculares de atracción que resultan de la atracción de extremos positivos y negativos de los momentos dipolares de moléculas polares.

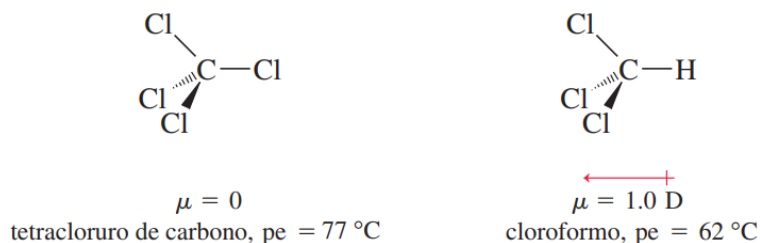
Las moléculas polares en su mayoría se orientan en arreglos de menor energía positivo-negativa, y la fuerza neta es de atracción. Esta atracción debe superarse cuando los líquidos se evaporan, lo que da como resultado calores de vaporización más grandes y puntos de ebullición más elevados para los compuestos fuertemente polares.

Fuerza de dispersión de London

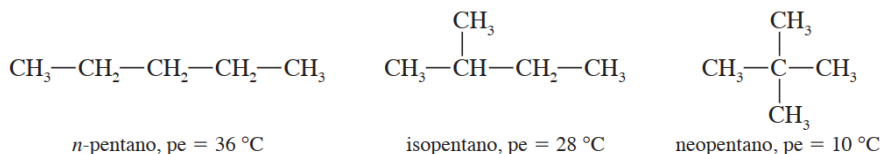
En el caso de las moléculas no polares, la fuerza de atracción principal es la **fuerza de dispersión de London**, una de las **fuerzas de van der Waals**. La fuerza de dispersión de London surge de momentos dipolares temporales que son inducidos en una molécula por otras moléculas cercanas. Los electrones de la molécula que se aproxima son desplazados ligeramente, de tal manera que se genera una interacción dipolo-dipolo de atracción.

Estos dipolos temporales sólo duran una fracción de segundo y cambian constantemente; sin embargo, están correlacionados por lo que la fuerza neta es de atracción. Esta fuerza de atracción depende del contacto superficial cercano de dos moléculas, por lo que es **casi proporcional al área superficial molecular**.

El tetracloruro de carbono tiene un área superficial más grande que la del cloroformo por lo que las atracciones de dispersión de London entre las moléculas de tetracloruro de carbono son más fuertes que las que existen entre las moléculas de cloroformo.



Esto también se puede ver reflejado en los puntos de ebullición de hidrocarburos simples. Donde los puntos de ebullición de varios isómeros son más altos para aquellos con áreas superficiales más grandes.

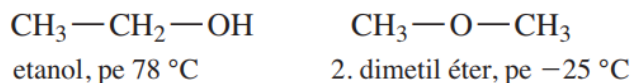


Enlace por puente de hidrógeno

Un enlace por puente de hidrógeno no es un verdadero enlace, sino una atracción dipolo-dipolo particularmente fuerte. Un átomo de hidrógeno puede participar en un enlace por puente de hidrógeno si está enlazado al oxígeno, nitrógeno o flúor.

Los enlaces $O\text{—}H$ y $N\text{—}H$ están fuertemente polarizados, y dejan al átomo de hidrógeno con una carga positiva parcial. El hidrógeno electrofílico tiene una gran afinidad electrónica por los electrones no enlazados y forma uniones intermoleculares con un par de electrones no enlazados de los átomos de oxígeno o nitrógeno. Aunque el enlace por puente de hidrógeno es una forma fuerte de atracción intermolecular, es mucho más débil que un enlace covalente normal $C\text{—}H$, $N\text{—}H$ u $O\text{—}H$.

El enlace por puente de hidrógeno tiene un efecto importante sobre las propiedades físicas de compuestos orgánicos, como se aprecia con los puntos de ebullición del etanol (alcohol etílico) y del dimetil éter, dos isómeros con fórmula molecular C_2H_6O :



Los alcoholes forman enlaces por puente de hidrógeno más fuertes que las aminas, lo que probablemente se debe a que el oxígeno es más electronegativo que el nitrógeno.

2.1.4. Efecto de la polaridad sobre la solubilidad

La regla general es que “*lo semejante disuelve a lo semejante.*” Las sustancias polares se disuelven en disolventes polares, y las sustancias no polares en disolventes no polares.

Soluto polar en un disolvente polar (se disuelve) Un disolvente polar (como el agua) puede separar los iones, debido a que los solvata (figura 2.4). Si el agua es el disolvente, el proceso de solvatación se conoce como hidratación. Conforme la sal se disuelve, las moléculas de agua rodean cada ion, con el extremo adecuado del dipolo del agua junto al ion.

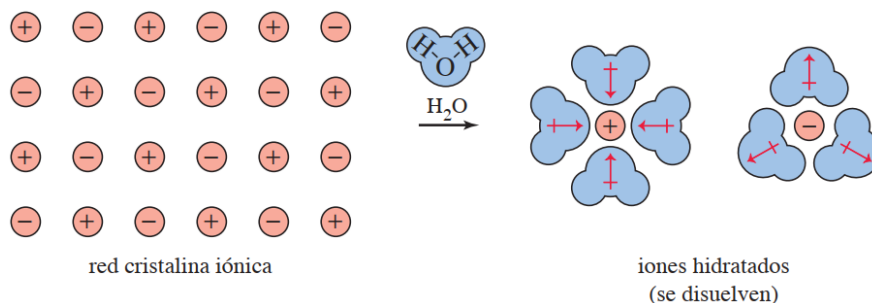


FIGURA 2.4: Soluto polar en agua (un disolvente polar). La hidratación de los iones mediante moléculas de agua supera la energía de la red cristalina. La sal se disuelve.

La sal se disuelve en parte por la fuerte solvatación mediante las moléculas de agua, y en parte por el incremento de entropía (aleatoriedad o libertad de movimiento) cuando se disuelve.

Soluto polar en un disolvente no polar (no se disuelve) Las atracciones intermoleculares de las sustancias polares son más fuertes que sus atracciones por las moléculas del disolvente no polar (figura 2.5). Por lo tanto, una sustancia polar no se disuelve en un disolvente no polar.

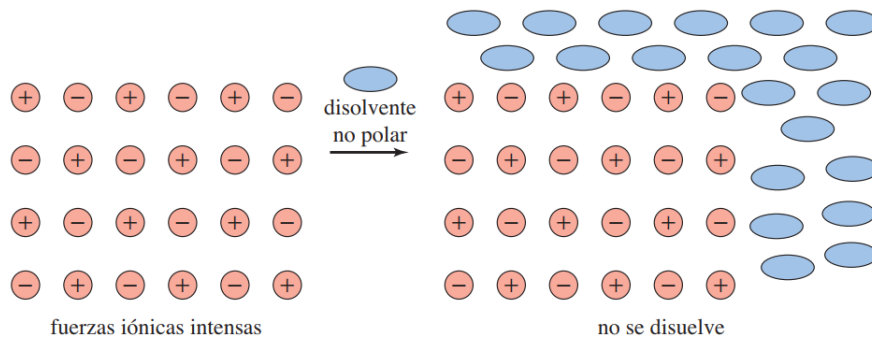


FIGURA 2.5: Soluto polar en un disolvente no polar.

Soluto no polar en un disolvente no polar (se disuelve) Las moléculas de una sustancia no polar (parafina) se atraen débilmente entre sí, y estas atracciones de van der Waals son superadas fácilmente por las atracciones de van der Waals que experimentan por el disolvente (figura 2.6). Aunque existe un pequeño cambio en la energía cuando la sustancia no polar se disuelve en un disolvente no polar, hay un gran aumento en la entropía.

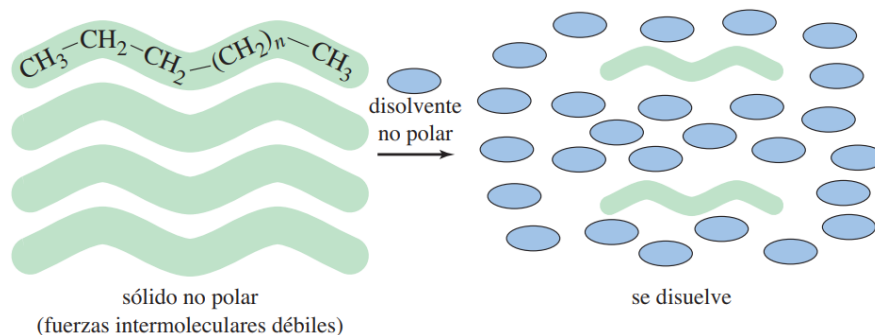


FIGURA 2.6: Sólido no polar en un disolvente no polar. Las atracciones intermoleculares débiles de una sustancia no polar se ven superadas por las atracciones débiles de un disolvente no polar. La sustancia no polar se disuelve.

Sólido no polar en un disolvente polar (no se disuelve) Un sólido no polar como la parafina no se disuelve en un disolvente polar como el agua. Las moléculas no polares sólo se atraen débilmente entre sí, y se requiere poca energía para separarlas. El problema es que las moléculas del agua se atraen fuertemente entre ellas debido a sus enlaces por puente de hidrógeno. Si una molécula no polar de parafina fuera a disolverse, las moléculas de agua a su alrededor tendrían que formar una cavidad. Las moléculas de agua del borde de la cavidad tienen menos vecinos disponibles para formar enlaces por puente de hidrógeno, lo que da como resultado una estructura más apretada, más rígida, parecida al hielo, alrededor de la cavidad. Esta estructura apretada genera una disminución desfavorable en la entropía del sistema: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ y ΔH es pequeño en la mayoría de los casos. Por lo tanto, el valor negativo de ΔS hace a ΔG positivo (desfavorable), y la sustancia no polar no se disuelve (figura 2.7).

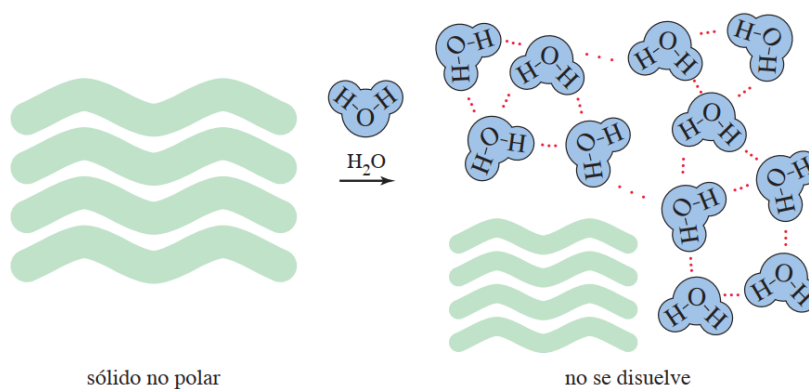


FIGURA 2.7: Sólido no polar en un disolvente polar (agua). Las sustancias no polares no se disuelven en agua, debido a los efectos desfavorables de la entropía asociados con la formación de una capa de moléculas de agua enlazadas por puentes de hidrógeno alrededor de las moléculas no polares.

Las figuras 2.4 a 2.7 muestran por qué decir que “lo semejante disuelve a lo semejante” por lo general es cierto. Esta regla general también aplica a la mezcla de líquidos.

2.2. Propiedades termodinámicas y de mezclas

Información extraída de [34]

2.2.1. Energía de Gibbs de exceso y coeficiente de actividad

Se define la propiedad de exceso de acuerdo con la relación

$$\tilde{M}^E = \tilde{M}_{T,P,\pi} - \tilde{M}_{T,P,\pi}^{si} \quad (2.1)$$

La propiedad de exceso mide la desviación del comportamiento de una solución real respecto a de una solución ideal que se encuentra a la misma temperatura (T), presión (P) y en la misma fase (π). La propiedad de exceso solo mide las fuerzas que operan por efecto de solución que están generadas por la presencia de especies químicas disimilares, constituyendo un enfoque mucho más específico del cuadro de interacciones de la mezcla.

Dentro de algunas de las propiedades relativas a la solución ideal, se encuentra la energía de Gibbs de exceso:

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{H}^{si} = 0 & \Rightarrow \tilde{H}^E = \Delta \tilde{H} \\ \Delta \tilde{V}^{si} = 0 & \Rightarrow \tilde{V}^E = \Delta \tilde{V} \\ \Delta \tilde{S}^{si} = -R \sum_i x_i \ln x_i & \Rightarrow \tilde{S}^E = \Delta \tilde{S} + R \sum_i x_i \ln x_i \\ \Delta \tilde{G}^{si} = -RT \sum_i x_i \ln x_i & \Rightarrow \tilde{G}^E = \Delta \tilde{G} - RT \sum_i x_i \ln x_i \end{aligned} \quad (2.2)$$

Una solución ideal está bajo el supuesto de que las interacciones tamaño, forma y fuerza son equivalentes tanto en sistemas puros como en solución, lo cual da origen a propiedades nulas de mezclado para el volumen, la entalpía y la energía interna de una solución ideal. Por esta razón, las propiedades de tales soluciones pueden determinarse en función de las propiedades de los fluidos puros.

Una mezcla no ideal está caracterizada por propiedades no nulas de mezclado para volumen, entalpía o energía interna. El volumen de exceso como la entalpía de exceso se corresponden con las respectivas propiedades de mezclado. En otras palabras, corresponden al trabajo mecánico y al calor requerido para formar una solución desde los constituyentes puros.

A partir de un análisis de la energía de exceso, esta se puede expresar de la siguiente forma:

$$g^E = \frac{\tilde{G}^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i} = \sum_i x_i \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} = \sum_i x_i \int_0^P \frac{\bar{Z}_i^{si} - Z_i}{P} dP \quad (2.3)$$

En consideración a la ecuación (2.3) se define el coeficiente de actividad como:

$$\gamma_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i} = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (2.4)$$

Donde, a menos que se indique otra cosa, tanto ϕ_i como f_i son los coeficientes de fugacidad y la fugacidad, respectivamente, de un componente puro que se encuentra en la misma temperatura, presión y fase que su correspondiente propiedad efectiva.

Finalmente, la energía de Gibbs en exceso queda:

$$\frac{\tilde{G}^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad ; \quad \frac{\bar{G}_i^E}{RT} = \sum_i \ln \gamma_i \quad (2.5)$$

Valores positivos del exceso indican que la solución desvía positivamente de la idealidad, de modo que podamos escribir:

$$\gamma_i \begin{cases} > 1 & \text{desviación positiva respecto a la idealidad} \\ = 1 & \text{solución ideal} \\ < 1 & \text{desviación negativa respecto a la idealidad} \end{cases}$$

"La idea consiste en desarrollar modelos específicos para el tratamiento de γ en los que no intervenga una EoS, sino un análisis mecánico-estadístico de fase condensada."

La combinación de las fórmulas de fugacidad para líquido y vapor -. bajo el criterio de equilibrio de fases .- logra la ecuación general de cálculo de ELV a bajas presiones, también denominada enfoque γ - ϕ al problema del equilibrio:

$$\mu_i^L = \mu_i^V \Leftrightarrow \hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \Leftrightarrow x_i \gamma_i P_i^{sat} \phi_i^{sat} \vartheta_i = y_i \hat{\phi}_i P \quad (2.6)$$

Para evitar la modelación de la mezcla líquida con EoS se definen modelos independientes de coeficiente de actividad o de energía de Gibbs en exceso. A partir de la ecuación (2.6) el coeficiente de actividad puede ser calculado para datos experimentales según:

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}} \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{sat} \vartheta_i} = \gamma_i^R \Phi_i \quad (2.7)$$

Es de esperar que a bajas presiones la corrección por fugacidad Φ_i sea prácticamente unitaria, de modo que una buena aproximación al cálculo de el coeficiente de actividad es el grupo Raoult:

$$\gamma_i \approx_{P \downarrow} \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}} \quad ; \quad P \text{ menor que } 5 \text{ bar} \quad (2.8)$$

Por baja presión entendemos presiones menores que 5 bar. En *rigor* siempre debe incluirse la corrección virial. Sin embargo, la ecuación (2.8) denominada ecuación modificada de Raoult da una excelente aproximación y es aplicable si las presiones del equilibrio no superan los 5 bar.

Desde un punto de vista de fuerzas, una desviación positiva respecto del comportamiento de una solución ideal indica que las moléculas en solución experimentan fuerzas predominantemente repulsivas y la volatilidad de los componentes en mezcla será mayor que la volatilidad de los componentes puros en las mismas condiciones de temperatura y presión. Por ende, lo contrario es para una desviación negativa respecto a la idealidad.

Para una solución de dos componentes se tiene que:

$$g^E = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \bar{g}_1^E = \ln \gamma_1 \\ \bar{g}_2^E = \ln \gamma_2 \end{cases}$$

Donde los coeficientes de actividad tienen pendientes opuestas, como se requiere para toda propiedad molar parcial, y su intersección define un punto estacionario de la energía de exceso.

Para la función $g^E/(x_1x_2)$ se puede demostrar que:

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \frac{g^E}{x_1x_2} = \ln \gamma_2^\infty \quad ; \quad \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{g^E}{x_1x_2} = \ln \gamma_1^\infty \quad (2.9)$$

Los coeficientes de actividad en condición de dilución infinita son de gran importancia para aplicaciones de Ingeniería como también para el estudio teórico de las mezclas. El rango de concentración de dilución infinita define un extremo de no idealidad en solución. La curva $Q = g^E/(x_1x_2)$ suele ser un importante "anализador cualitativo" de los datos en dilución. La región diluida es muy importante para la práctica de la destilación, pues tanto el tope como el fondo de una columna operan precisamente en ese nivel de composiciones.

2.2.2. Equilibrio, estabilidad y mezclado

En el equilibrio de fases, con determinadas condiciones de presión y temperatura, una mezcla se rompe en dos o más fases coexistentes con propiedades mecánicas distinguibles. Las condiciones necesarias del equilibrio de fases son:

$$\begin{aligned} \Delta T &= 0 \\ \Delta P &= 0 \\ \Delta \mu_i &= 0 \quad (i = 1, C) \end{aligned} \quad (2.10)$$

Por otro lado, de acuerdo con la Segunda Ley de la Termodinámica: "todo sistema evoluciona espontáneamente debido a la acción de gradientes, la dirección de la evolución será en el sentido de anular los gradientes generando entropía, y el sistema llegará al equilibrio una vez que los gradientes cesen". El equilibrio de fases es una situación particular del equilibrio y, por tanto, debe responder al mismo principio.

Consideremos un sistema termodinámico en una condición fija de presión y temperatura, inicialmente equilibrado, al que se le transfieren perturbaciones energéticas diferenciales en forma de calor y trabajo. Una vez que estas perturbaciones externas cesan, el sistema evoluciona espontáneamente a un estado de equilibrio.

Centramos nuestro estudio de estabilidad en el proceso de evolución al equilibrio con un análisis a partir de los balances de energía y entropía de un sistema termodinámico cerrado a presión y temperatura constantes. Se sigue de la segunda ley de la termodinámica que la entropía generadora por un proceso factible de evolución al equilibrio debe ser positiva. Por tanto, se obtiene que:

$$n_T d(\tilde{U} + P\tilde{V} - T\tilde{S})_{T,P} = -TdS_{gen} \leq 0 \quad (2.11)$$

o bien, aplicando las identidades propias de la transformación de Legendre ($G = H - TS = U + PV - TS$)

$$d\tilde{G}_{T,P} = -\frac{1}{n_T}TdS_{gen} \leq 0 \quad (2.12)$$

la ecuación 2.12 establece que cualquier cambio factible que observemos en el sistema deberá ocurrir de modo que la energía de Gibbs *disminuya*. Tal restricción es una consecuencia directa de la segunda ley de la termodinámica. Si, eventualmente, se alcanza el equilibrio, la generación de entropía es nula y 2.12 se convierte en

$$d\tilde{G}_{T,P} = 0 \quad (2.13)$$

De acuerdo con la ecuación 2.13, un sistema equilibrado se caracteriza por un punto estacionario (mínimo o máximo) de la energía de Gibbs. Es decir, cuando el sistema evoluciona al equilibrio, lo hará de forma de reducir su energía de Gibbs. Por tanto, el punto estacionario coherente con la segunda ley en un estado equilibrado corresponde a un mínimo

La estabilidad de los estados de equilibrio depende de la respuesta del sistema termodinámico a perturbaciones inducidas al sistema. Un equilibrio resulta estable si el estado original del equilibrio se recupera cuando un sistema inicialmente equilibrado se perturba y luego se deja que evolucione en forma espontánea.

Las condiciones necesarias de un estado de equilibrio corresponden a una anulación de los gradientes de temperatura, presión y potencial químico de los componentes, lo que implica un punto estacionario de la energía de Gibbs. Las condiciones suficientes para un estado de equilibrio necesitan de una disminución de la energía de Gibbs, lo cual lleva a un punto estacionario mínimo, el cual puede ser relativo (*equilibrio metaestable*) o absoluto (*equilibrio estable*). En un punto máximo si bien se satisface la condición necesaria de equilibrio, el estado del sistema cambiará independientemente del orden de magnitud de las perturbaciones que lo alteren, haciendo de este un *equilibrio inestable*.

A temperatura y presión constante, la energía de Gibbs sólo depende del número de moles de cada especie o, equivalentemente, de la fracción molar. Por esta razón y como la energía de Gibbs es una función de clase C_n con continuidad y diferenciabilidad garantizadas, una mezcla alcanza condición suficiente de equilibrio cuando la matriz Hessiana de la energía de Gibbs es definida positiva en la concentración de una mezcla.

Es interesante poder establecer un criterio físico que permita determinar si acaso la mezcla es posible (solución homogénea), o bien si acaso la mezcla no es posible (solución heterogénea) formando fases inmiscibles que coexisten en un equilibrio de fases. La inmiscibilidad es un estado característico del equilibrio de fases, ya sea ELV o equilibrio líquido-líquido (ELL).

Consideremos un proceso isotérmico e isobárico en que dos sistemas α y β se mezclan para originar una solución homogénea $\alpha\beta$. Según la ecuación 2.12 este proceso es factible toda vez que la energía de Gibbs disminuya, esta ecuación integrada es

$$\Delta\tilde{G}_{T,P} \leq 0 \quad (2.14)$$

El cambio de energía de Gibbs del proceso se detalla tal que

$$\begin{aligned} \Delta G_{T,P} &= G^{\alpha\beta} - G^\alpha - G^\beta \\ &= (n^\alpha + n^\beta)\tilde{G}^{\alpha\beta} - n^\alpha\tilde{G}^\alpha - n^\beta\tilde{G}^\beta \end{aligned} \quad (2.15)$$

o bien

$$\begin{aligned}\Delta\tilde{G}_{T,P} &= \tilde{G}^{\alpha\beta} - \psi^\alpha \tilde{G}^\alpha - \psi^\beta \tilde{G}^\beta \\ &= \tilde{G}^{\alpha\beta} - \psi^\alpha \tilde{G}^\alpha - (1 - \psi^\alpha) \tilde{G}^\beta\end{aligned}\quad (2.16)$$

Los subsistemas α y β aportan con fracciones definidas de masa al proceso de mezclado, donde $\psi^\alpha = n^\alpha / (n^\alpha + n^\beta)$. Existen varias alternativas para expresar la energía de Gibbs de una fase, una alternativa posible es la energía de mezclado

$$\tilde{G}^\pi = \Delta\tilde{G}^\pi + \sum_{i=1}^C x_i^\pi \tilde{G}_i \quad (2.17)$$

que, reemplazada en la ecuación 2.16, siguiendo con el balance de materia y agregando la restricción de mezclado homogéneo en 2.14. Tenemos las siguientes ecuaciones representativas del proceso de mezclado homogéneo factible, donde x_i corresponde a la fracción molar del componente en la fase respectiva.

$$\begin{aligned}\Delta\tilde{G}_{T,P} &= \Delta\tilde{G}^{\alpha\beta} - [\psi^\alpha \Delta\tilde{G}^\alpha + (1 - \psi^\alpha) \Delta\tilde{G}^\beta] \leq 0 \\ x_i^{\alpha\beta} &= \psi^\alpha x_i^\alpha + (1 - \psi^\alpha) x_i^\beta\end{aligned}\quad (2.18)$$

Es de importancia conocer la función de mezclado de la función de energía de Gibbs, ya que *todo el problema de miscibilidad se resuelve en este plano*.

Para calcular $\Delta\tilde{G}$, se tiene de la definición de propiedad molar parcial para la energía de Gibbs, integrada entre el componente en mezcla y el componente puro, y aplicando sumatoria ponderada en fracción molar. La siguiente ecuación

$$\Delta\tilde{G} = \tilde{G} - \sum_i x_i \tilde{G}_i = RT \sum_i \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i} \quad (2.19)$$

De esta forma, la energía de mezclado está relacionada con la fugacidad efectiva en mezcla, que podemos calcular utilizando una EoS o un modelo de coeficientes de actividad.

$$\hat{f}_i \begin{cases} x_i \hat{\phi}_i P & \text{(referencia de gas ideal)} \\ x_i \gamma_i f_i & \text{(referencia de solución ideal)} \end{cases}$$

A modo de establecer las posibles topologías de $\Delta\tilde{G}$, se considera una referencia de solución ideal. En tal caso la ecuación 2.19 se simplifica a

$$\Delta\tilde{G} = RT \sum_i x_i \ln[x_i \gamma_i] = RT \left(g^E + \sum_i x_i \ln x_i \right) \quad (2.20)$$

En la ecuación 2.20 la contribución de $\sum_i x_i \ln x_i$ es siempre negativa. Sistemas que desvían positivamente respecto a la idealidad ($g^E > 0$) pueden alcanzar valores eventualmente positivos de la función $\Delta\tilde{G}$.

Una solución homogénea $\alpha\beta$ es factible toda vez que la curva de la energía de mezclado se encuentre por debajo de la línea de los sistemas α y β no mezclados. La miscibilidad completa se obtiene cuando $g^E < 0$ y monótono, lo que establece un régimen de afinidad o atracción entre moléculas. La inmiscibilidad absoluta se da cuando toda posibilidad de mezcla homogénea tiene mayor energía de mezclado que el sistema no mezclado, así *nunca una solución homogénea es posible*.

Conclusiones evidentes sobre la función $\Delta\tilde{G}$ son que, la miscibilidad total es posible cuando en todo el rango de fracción molar, la concavidad de la función de mezclado es positiva, y la inmiscibilidad absoluta se da con una concavidad negativa en todo el rango de fracción molar. Sin embargo, una tercera posibilidad es cuando el mezclado de los sistemas α y β pueden producir soluciones homogéneas en ciertos rangos de concentración, pero la mezcla no es posible en otros, como una combinación de concavidades.

Según lo visto, podemos estimar la estabilidad de una fase a temperatura y presión constante toda vez que se dispone de la geometría de su curva ΔG . Consideremos la definición

$$\Delta g = \frac{\Delta\tilde{G}}{RT} \quad (2.21)$$

Para todo efecto práctico, debido a que el análisis de estabilidad se realiza a presión y temperatura constante, las características geométricas de la curva Δg son equivalentes a $\Delta\tilde{G}$. De la ecuación 2.19 y de la definición de coeficiente de actividad tenemos que:

$$\begin{aligned} \Delta g &= \sum_i x_i \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i} = \sum_i x_i \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i x_i} + \sum_i x_i \ln x_i \\ &= \sum_i x_i \ln \gamma_i + \sum_i x_i \ln x_i = g^E + \sum_i x_i \ln x_i \end{aligned} \quad (2.22)$$

Según se observa en la ecuación 2.22, basta conocer un modelo de exceso (o coeficiente de actividad) y trazar Δg en todo el rango de concentración, estudiar su concavidad y finalmente deducir la posibilidad de ELL.

Para cálculos más finos, se requiere trabajar con las ecuaciones convencionales del equilibrio de fases. Como en todo equilibrio de fases se requiere resolver la condición de igualdad de potencial químico o isofugacidad

$$\begin{aligned} \hat{f}_i^\alpha &= \hat{f}_i^\beta \Rightarrow x_i^\alpha \gamma_i^\alpha f_i = x_i^\beta \gamma_i^\beta f_i \\ &\Rightarrow x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \end{aligned} \quad (2.23)$$

enfoque de equilibrio que recibe el nombre de criterio $\gamma - \gamma$. A T y P constante, esta ecuación es difícil de resolver porque:

- previo a realizar el análisis de estabilidad no se sabe si existe ELL.
- la ecuación es altamente no lineal en concentración

2.3. Coeficiente de partición

Bajo el equilibrio de fases la eficiencia de la extracción puede ser expresada como el coeficiente de partición del soluto (K_i en $\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$) entre las fases del líquido portador y el solvente. Donde x_i es la fracción molar del soluto i , s corresponde a la fase del solvente y w corresponde a la fase del líquido portador [25].

$$K_i = \frac{x_i^s}{x_i^w} \quad (2.24)$$

Mediante la ecuación modificada de Raoult a bajas presiones el coeficiente de partición puede ser expresado como una fracción de los coeficientes de actividad.

$$x_i \approx \frac{y_i P}{\gamma_i P_i^{\text{sat}}} \quad (2.25)$$

$$K_i = \left(\frac{y_i P}{\gamma_i P_i^{\text{sat}}} \right)^s \left(\frac{\gamma_i P_i^{\text{sat}}}{y_i P} \right)^w = \frac{\gamma_i^w}{\gamma_i^s} \quad (2.26)$$

A bajas concentraciones de soluto (sistemas diluidos), el coeficiente de partición puede ser predicho modelando el coeficiente de actividad del soluto a dilución infinita ($\gamma_i^{s,\infty} / \text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$$K_i \approx \frac{\gamma_i^{w,\infty}}{\gamma_i^{s,\infty}} \quad (2.27)$$

2.4. Método COSMO-RS

COSMO-RS es un método predictivo para equilibrio termodinámico de fluidos y mezclas de líquidos que usa un acercamiento con termodinámica estadística basado en resultados de cálculos químico-cuánticos. En los cálculos COSMO (COnductor-like Screening MOdel) las moléculas de soluto son calculadas en un ambiente conductor virtual, en el cual el soluto induce una *densidad de carga polarizada*, σ , sobre la interface entre la molécula y el conductor, es decir, sobre la *superficie molecular*. Durante el algoritmo de autoconsistencia química cuántica (QC), la molécula de soluto converge a su estado energéticamente óptimo en un conductor con respecto a la densidad electrónica. [35]

La densidad de carga polarizada del cálculo COSMO (también llamada densidad de carga detectada), el cual es un buen descriptor local de la polaridad de la superficie molecular, es usado para extender el modelo a "Solventes Reales" (COSMO-RS). La distribución de densidad polarizada (3D) sobre la superficie de cada molécula i es convertida a una función de distribución, el llamado σ - *profile* $p^i(\sigma)$, el cual da una cantidad relativa de superficie con polaridad σ sobre la superficie de la molécula. El σ - *profile* para todo el solvente de interés S , el cual puede ser una mezcla de varios compuestos, $p_S(\sigma)$ puede ser construido añadiendo el $p^i(\sigma)$ de los componentes ponderados por su fracción molar x_i en la mezcla.

$$p_S(\sigma) = \sum_{i \in S} x_i p^i(\sigma) \quad (2.28)$$

Los modos de energía de interacciones moleculares más importantes, es decir, electrostática (E_{misfit}) y enlaces de hidrógeno (E_{HB}) son descritas como funciones de las cargas polarizadas de dos segmentos de superficie interactuando, σ y σ' o $\sigma_{acceptor}$ y $\sigma_{donador}$, si los segmentos están ubicados sobre un átomo donador o aceptor de enlaces de hidrógeno. La energía electrostática surge del desajuste de las densidades de carga detectadas σ y σ' , como se ilustra en la figura 2.8. Las interacciones menos específicas de Van der Waals (E_{vdW}) se tienen en cuenta de una forma un poco más aproximada.

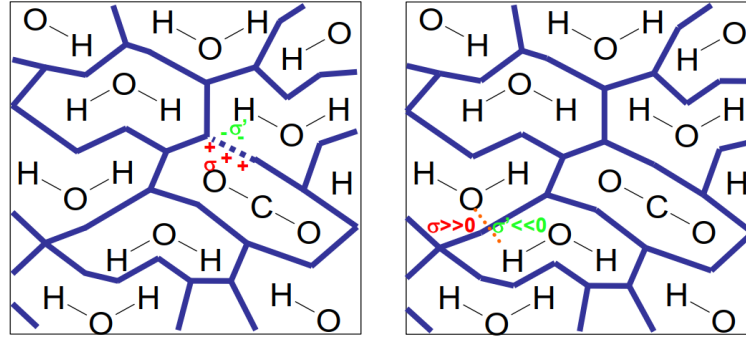


FIGURA 2.8: Interacciones moleculares de segmentos de superficies de cargas polarizadas σ . Figura extraída de [35]

$$E_{misfit}(\sigma, \sigma') = a_{eff} \frac{\alpha'}{2} (\sigma, \sigma')^2 \quad (2.29)$$

$$E_{HB} = a_{eff} c_{HB} \min(0; \min(0; \sigma_{donor} + \sigma_{HB}) \max(0; \sigma_{acceptor} - \sigma_{HB})) \quad (2.30)$$

$$E_{vdW} = a_{eff} (\sigma_{vdW}, \sigma'_{vdW}) \quad (2.31)$$

Las ecuaciones 2.29-2.31 contienen 5 parámetros ajustables, un parámetro de interacción α' , el área de contacto efectiva a_{eff} , la fuerza de enlace de hidrógeno c_{HB} , el límite para el enlace de hidrógeno σ_{HB} y el parámetro de interacción van der Waals (vdW) específico del elemento τ_{vdW} . Para tomar en cuenta la dependencia de la temperatura de E_{HB} y E_{vdW} , se aplican factores dependientes de la temperatura, cada uno con un parámetro ajustable.

La transición desde las interacciones moleculares microscópicas de cargas de superficie a propiedades termodinámicas macroscópicas de mezclas es posible con un procedimiento termodinámico estadístico. Las interacciones moleculares en el solvente son completamente descritas por $p_S(\sigma)$, y el potencial químico de los segmentos de superficie pueden ser calculados resolviendo un conjunto acoplado de ecuaciones no lineales.

$$\mu_S(\sigma) = -\frac{RT}{a_{eff}} \ln \left[\int p_S(\sigma') \exp \left(\frac{a_{eff}}{RT} (\mu_S(\sigma') - E_{misfit}(\sigma, \sigma') - E_{HB}(\sigma, \sigma')) \right) d\sigma' \right] \quad (2.32)$$

El σ - potential $\mu_S(\sigma)$ es una medida de la afinidad del sistema S a una superficie de polaridad σ . La energía de vdW, la cual no aparece en la ecuación 2.32, se agrega a la energía de referencia en

solución (energía de los cálculos COSMO). El potencial químico del compuesto i en el sistema S (el solvente) ahora puede ser calculado integrando $\mu_S(\sigma)$ sobre la superficie del compuesto.

$$\mu_S^i = \mu_{C,S}^i + \int p^i(\sigma) \cdot \mu_S(\sigma) d\sigma \quad (2.33)$$

Para tomar en cuenta las diferencias de tamaño y forma de las diferentes moléculas en el sistema se añade un término combinatorio, $\mu_{C,S}^i$, el cual depende sobre el área y el volumen de todos los compuestos en la mezcla y tres parámetros ajustables.

El potencial químico puede ser usado para calcular una amplia variedad de propiedades termodinámicas, entre ellas, el coeficiente de actividad de acuerdo a la ecuación 2.34.

$$\gamma_i^\alpha = \exp \frac{\mu_i^\alpha - \mu_i^i}{RT} \quad (2.34)$$

Donde μ_i^α es el potencial químico del soluto i en la fase α y μ_i^i el potencial químico del soluto puro.

$$\ln \gamma_i^\alpha = \frac{\mu_i^\alpha - \mu_i^i}{RT} \quad (2.35)$$

Así, K_i quedaría de la siguiente forma

$$K_i \approx \exp \frac{\mu_i^{w,\infty} - \mu_i^{s,\infty}}{RT} \quad (2.36)$$

$$\ln K_i \approx \frac{\mu_i^{w,\infty} - \mu_i^{s,\infty}}{RT} \quad \text{ó} \quad \log_{10} K_i \approx \log_{10} \exp \frac{\mu_i^{w,\infty} - \mu_i^{s,\infty}}{RT} \quad (2.37)$$

Algo a tener en cuenta es que COSMOtherm entrega el valor del coeficiente de actividad como $\ln \gamma_i^\alpha$ por lo que el dominio de γ_i^α se reduce al intervalo $]0, \infty]$ y ahora los valores negativos de $\ln \gamma_i^\alpha$ indican un desvío negativo de la idealidad en el intervalo $]0, 1[$ de γ_i^α . Además, COSMOtherm también es capaz de calcular el coeficiente de partición ($P_i^{s,w}$) de la manera termodinámica explicada en 2.3 o con la posibilidad de añadir correcciones con los volúmenes COSMO a través de la ecuación 2.38 o por disociación teniendo el modelo del ion de la molécula.

$$\log_{10} P_i^{s,w} = \log_{10} \left[\exp \frac{\mu_i^{w,\infty} - \mu_i^{s,\infty}}{RT} \frac{V_w}{V_s} \right] \quad (2.38)$$

Para efectos de este estudio se estimará el coeficiente de partición solamente de manera termodinámica

2.5. Clorofila y su estructura

Las cianobacterias y microalgas producen una gran cantidad de colorantes, la función principal de los pigmentos es la absorción de energía a diferentes longitudes de onda presentes en el espectro de luz visible (figura 2.9). La clorofila, ficobiliproteínas y carotenos son los principales pigmentos fotosintéticos encontrados en estos organismos [15].

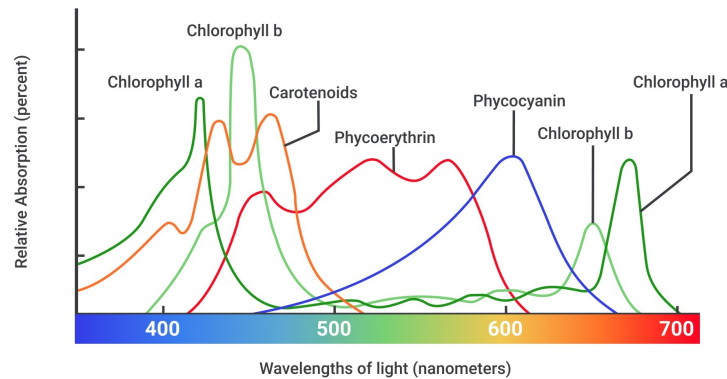


FIGURA 2.9: Espectro de absorción de los pigmentos fotosintéticos. Extraído de <https://www.circuitbread.com/ee-faq/how-are-leds-used-for-growing-plants>.

Cada uno de estos presenta un rango de absorción específico, siendo diferente inclusive entre pigmentos del mismo grupo.

En las plantas la clorofila está confinada en los cloroplastos donde no solo forma complejos con fosfolípidos, polipéptidos y tocoferoles, sino que también está protegida por una membrana hidrofóbica. Cuando es removida de su ambiente protector su ion magnesio se vuelve inestable y puede ser fácilmente desplazado por un ácido débil. Para solucionar esto el magnesio es con frecuencia sustituido con ion cobre para formar un complejo azul/verde altamente estable [14, 36].

Dentro de las opciones para capturar CO_2 la captura con microalgas es una de las más prometedoras como una mitigación biológica, no solo capturando CO_2 sino que también generando energía a través de la fotosíntesis [14]. Una mayor producción de clorofila puede tener un beneficio no solo en su uso sino también en la captura de CO_2 proveniente de la atmósfera, gases industriales o carbonatos solubles.

Si bien el uso de plantas para capturar energía es viable, lo es por una eficiencia no significativa debido a su baja velocidad de crecimiento. Por otro lado, las microalgas como microorganismos fotosintéticos son capaces de capturar energía solar y CO_2 con una eficiencia de 10 a 50 veces mejores que las plantas más grandes. Además, las microalgas tienen un rápido crecimiento y productividades más grandes que cualquier otro sistema de plantas pudiendo crecer en condiciones ambientales variables [14].

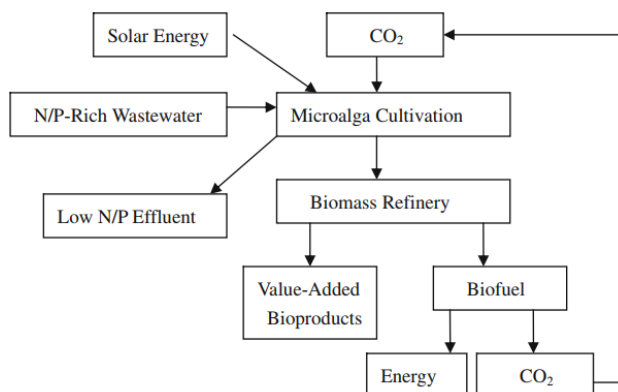


FIGURA 2.10: Sistema conceptual de microalgas para la combinación de producción de biofuel, bio-mitigación de CO_2 y remoción de nitrógeno (N) y fósforo (P) de aguas residuales. Extraído de [3].

2.5.1. Extracción de clorofila

El rendimiento de un procedimiento de extracción de clorofila, ya que es altamente reactiva, puede ser afectado por la formación de productos de degradación [14]. Estos son formados por exceso de luz, aire/oxígeno, altas temperaturas y condiciones básicas o ácidas [37]. La mezcla con metanol o acetona 95 % sujeta a temperaturas de 100 °C empieza a formar productos de degradación [38].

Se ha encontrado que el metanol y etanol son solventes de extracción superiores a la acetona, sin embargo, la extracción con metanol resulta en una solución inestable y lleva a la formación de productos de degradación de la clorofila a, mientras que si bien la acetona no obtiene el mejor rendimiento inhibe fuertemente la formación de productos de degradación. Por otro lado, el dimetil formaldehído (DMF) se descubrió ser un solvente superior a los anteriores sin requerir la ruptura de la célula ya que los pigmentos fueron completamente extraídos después de unas pocas etapas de remojo [39], sin embargo, la naturaleza tóxica del DMF disminuye su factibilidad como un solvente eficiente.

La mezcla de cloroformo-metanol (2:1 v/v) también se ha usado para la extracción de clorofila, sin embargo, el metanol sigue teniendo mejores resultados [40]. Otro solvente que resulta ser mejor para disolver la clorofila es el dimetilsulfóxido (DMSO) sin requerir lisis de la célula, aunque la degrada rápidamente, por lo que solo sirve para removerla y no separarla, además este logra remover la clorofila de los lípidos, lo cual es esperable ya que los lípidos neutrales no se espera que sean solubles en solventes polares como el DMSO [23].

2.5.2. Estructura de la clorofila

Existen dos tipos principales de clorofila, clorofila a y b, las cuales coexisten juntas en las plantas en una razón aproximada de 3:1, con la clorofila a predominante [36]. La exposición de moléculas de clorofilas a ácidos débiles, oxígeno o luz acelera su oxidación y resulta en la formación de numerosos productos de degradación [41-43].

La estructura principal de la molécula de clorofila es el macrociclo de porfirina, el cual se compone de cuatro anillos de pirrol [36, 44]. La unión de un solo anillo isocíclico a uno de los anillos de pirrol da lugar a la estructura de forbina [36]. Cada anillo de pirrol contiene cuatro átomos de carbono y un átomo de nitrógeno. Todos los átomos de nitrógeno miran hacia adentro creando un agujero central donde un ion metálico Mg^{2+} se une fácilmente [44]. En la clorofila b, el grupo metil en el anillo II de la clorofila a se reemplaza por un grupo formil [43, 44]. Esta diferencia estructural resulta en la clorofila a siendo un pigmento azul/verde con una absorbancia máxima desde 660 a 665 nm y la clorofila b siendo verde/amarillo con una absorbancia máxima desde 642 a 652 nm [41]. La estructura se muestra en las figuras 2.11 y 2.12.

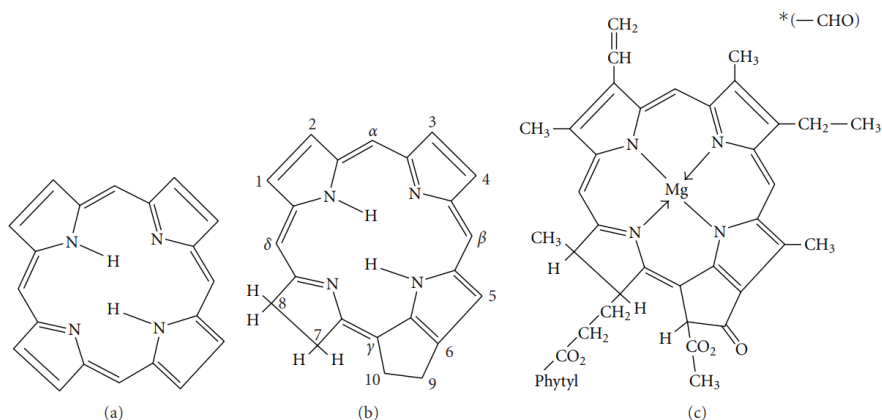


FIGURA 2.11: Estructuras químicas de clorofila y sus constituyentes, extraídas de [14]. (a) macrociclo de porfirina. (b) forbina. (c) clorofila a, clorofila b es una variante con el grupo metil en posición 3 reemplazado por un grupo formil.

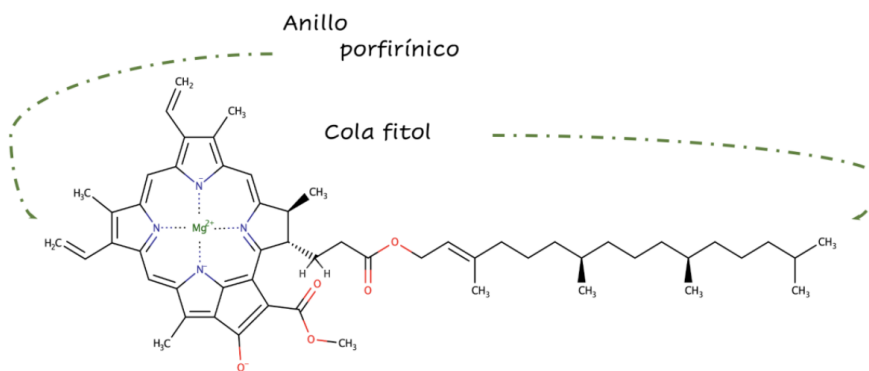


FIGURA 2.12: Estructura química de la clorofila a, extraída de [15].

2.6. Lípidos

Los lípidos producidos por las microalgas se pueden dividir en 2 grupos principales: lípidos polares, como glicerofosfolípidos, los cuales tienen un rol importante en la estructura celular; y lípidos no polares, como los triacilgliceroles (TAG), responsables principalmente del almacenamiento de energía. Los lípidos estructurales (lípidos polares) usualmente tienen ácidos grasos de cadena larga que pueden ser transformados para obtener ácidos grasos poliinsaturados (PUFAs) [4] estos tienen potencial para producir biofuel y se ha encontrado que tienen aplicaciones en el tratamiento de algunas enfermedades como aterosclerosis, Parkinson y Alzheimer [45].

Los lípidos polares y algunos esteroides proveen una barrera permeable selectiva que protege la célula del exterior y ayuda en la separación de los diferentes organelos intracelulares [2] tienen roles especiales en el mantenimiento óptimo de la fluidez de la membrana para una variedad de procesos metabólicos y biosintéticos y participan directamente en diferentes eventos de fusión de membranas intracelulares [4]. Es más, estos lípidos estructurales tienen una importante función en las vías de señalización celular y juegan un papel clave en la respuesta a cambios en el ambiente celular [2, 13].

Por otro lado, durante el proceso de fotosíntesis, los lípidos no polares como los TAG terminan siendo almacenados en las células de microalgas teniendo un rol fundamental como reservas de energía [46]. Debido a una variedad de elementos y condiciones la acumulación de TAGs puede ser influenciada especialmente por situaciones de déficit de nutrientes o estrés ambiental [4].

2.6.1. Ácidos carboxílicos

Los ácidos grasos son ácidos alifáticos (un ácido alifático tiene un grupo alquilo enlazado al grupo carboxilo) de cadena larga derivados de la hidrólisis de las grasas y de los aceites. Información extraída de [32].

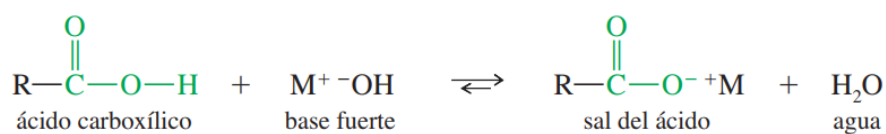
Puntos de ebullición Los ácidos carboxílicos ebullicen a temperaturas considerablemente más altas que los alcoholes, cetonas o aldehídos de masas moleculares similares. Los puntos de ebullición altos de los ácidos carboxílicos resultan de la formación de un dímero estable enlazado por puente de hidrógeno.

Solubilidades Los ácidos carboxílicos forman enlaces por puente de hidrógeno con el agua y los ácidos de masas moleculares más pequeñas (hasta cuatro átomos de carbono) son miscibles en agua. A medida que la longitud de la cadena de hidrocarburos aumenta, la solubilidad en agua disminuye hasta los ácidos con más de 10 átomos de carbono que son casi insolubles en agua.

Los ácidos carboxílicos son muy solubles en alcoholes debido a que forman enlaces por puente de hidrógeno con ellos. Además, los alcoholes no son tan polares como el agua, por lo que los ácidos de cadena más larga son más solubles en alcoholes que en agua. La mayoría de los ácidos carboxílicos son bastante solubles en disolventes relativamente no polares como el cloroformo, debido a que el ácido continúa existiendo en su forma dimerica en el disolvente no polar. Por lo tanto, los enlaces por puente de hidrógeno del dímero cíclico no son interrumpidos cuando el ácido se disuelve en un disolvente no polar.

Un ácido carboxílico puede disociarse en agua para formar un protón y un ion carboxilato. La disociación de un ácido o un alcohol involucra la ruptura del enlace $O-H$, pero la disociación de un ácido carboxílico produce un ion carboxilato con la carga negativa dispersa de manera equitativa sobre los dos átomos de oxígeno. Esta deslocalización de la carga hace al ion carboxilato más estable, por lo tanto, la disociación de un ácido carboxílico a un ion carboxilato es menos endotérmica que la disociación de un alcohol a un ion alcóxido.

Sales de ácidos carboxílicos Una base fuerte puede desprotonar por completo a un ácido carboxílico. Los productos son un ion carboxilato, el catión restante de la base y agua. La combinación de un ion carboxilato y un catión es una sal de un ácido carboxílico.



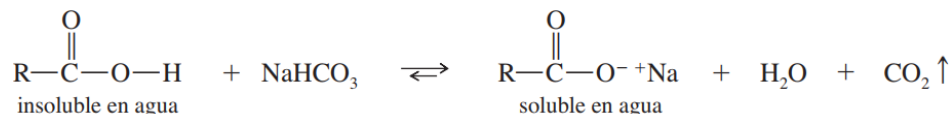
Debido a que los ácidos minerales son más fuertes que los ácidos carboxílicos, la adición de un ácido mineral convierte una sal del ácido carboxílico de nuevo al ácido carboxílico original.



En una disolución acuosa, un ácido estará disociado casi por completo si el pH es mayor (más básico que) el pKa del ácido, y casi no disociado si el pH es menor (más ácido que) el pKa del ácido.

Las sales de los ácidos carboxílicos tienen propiedades muy diferentes a las que presentan los ácidos, incluyendo una mayor solubilidad en agua y menos olor. Debido a que los ácidos y sus sales se interconvierten con facilidad, estas sales sirven como derivados útiles de los ácidos carboxílicos.

La formación de sales puede usarse para identificar y purificar ácidos. Los ácidos carboxílicos se desprotonan por la base débil bicarbonato de sodio, formando la sal de sodio del ácido, dióxido de carbono y agua. Un compuesto desconocido que es insoluble en agua, pero que se disuelve en una disolución de bicarbonato de sodio con liberación de burbujas de dióxido de carbono, es casi con toda seguridad un ácido carboxílico.



Algunos métodos de purificación aprovechan las diferentes solubilidades de los ácidos y sus sales. Las impurezas no ácidas (o débilmente ácidas) pueden eliminarse de un ácido carboxílico usando extracciones ácido-base (figura 2.13). Primero, el ácido se disuelve en un disolvente orgánico como el éter y se agita con agua. El ácido permanece en la fase orgánica mientras cualquier impureza soluble en agua pasa a la fase acuosa. Después, el ácido se lava con bicarbonato de sodio acuoso, formando una sal que se disuelve en la fase acuosa. Las impurezas no ácidas (e impurezas débilmente ácidas como los fenoles) permanecen en la fase etérea. Las fases se separan y la acidificación de la fase acuosa regenera el ácido, el cual es insoluble en agua, pero se disuelve en una porción nueva de éter. La evaporación de la capa de éter final produce el ácido purificado.

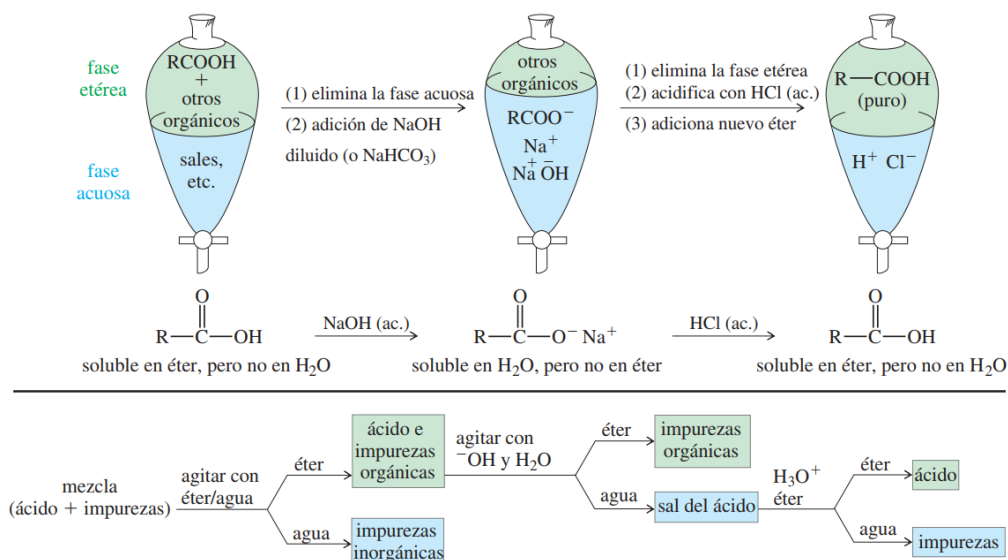


FIGURA 2.13: Las propiedades de solubilidad de los ácidos y sus sales pueden usarse para eliminar impurezas no ácidas. Un ácido carboxílico es más soluble en la fase orgánica, pero su sal es más soluble en la fase acuosa. Las extracciones ácido-base pueden mover el ácido de la fase etérea a una fase acuosa básica y de regreso hacia la fase etérea, dejando atrás las impurezas.

La figura 2.14 muestra cómo se obtienen los ácidos alifáticos de cadena larga a partir de la hidrólisis de las grasas y aceites. Estos ácidos grasos por lo general son ácidos de cadena lineal con números par de átomos de carbono en un intervalo aproximado de entre C6 y C18. La hidrólisis de grasas animales produce principalmente ácidos grasos saturados. Los aceites de las plantas producen grandes cantidades de ácidos grasos insaturados con uno o más enlaces dobles olefínicos. La saponificación es la hidrólisis promovida por una base de los enlaces de éster en las grasas y aceites.

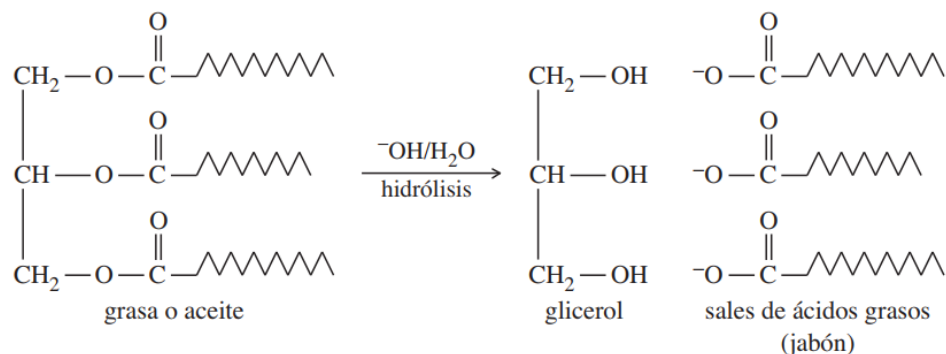


FIGURA 2.14: La hidrólisis de una grasa o un aceite forma una mezcla de las sales de ácidos grasos de cadena lineal.

2.6.2. Triglicéridos

Los glicéridos simplemente son ésteres de ácidos grasos del triol glicerol. Los glicéridos más comunes son los triglicéridos (triacilgliceroles), en los que los tres grupos $-OH$ del glicerol han sido esterificados por los ácidos grasos. En las plantas y los animales con sangre fría los triglicéridos son aceites, es decir, líquidos a temperatura ambiente. Los ácidos grasos de los triglicéridos comunes son ácidos carboxílicos no ramificados de cadena larga con alrededor de 12 a 20 átomos de carbono. Algunos de los ácidos grasos comunes tienen cadenas de carbono saturadas, mientras que otras tienen uno o más enlaces dobles carbono-carbono. Información extraída de [32].

Los ácidos grasos saturados tienen puntos de fusión que aumentan de manera gradual con sus masas moleculares. Sin embargo, la presencia de un enlace doble *cis* disminuye el punto de fusión. El ácido graso con 18 carbonos (ácido esteárico) tiene un punto de fusión de $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que ácido con 18 carbonos y un enlace doble *cis* (ácido oleico) tiene un punto de fusión de $4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta disminución en el punto de fusión resulta de un pliegue en el ácido insaturado en la posición del enlace doble (figura 2.16). Las moléculas plegadas no se pueden empaquetar de manera tan compacta en un sólido como las cadenas uniformes en forma de zigzag de un ácido saturado. Un segundo enlace doble disminuye más el punto de fusión (ácido linoleico, $pf\ -5\text{ }^{\circ}\text{C}$), y un tercer enlace doble lo disminuye aún más (ácido linolénico, $pf\ -11\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Los puntos de fusión de las grasas y los aceites también dependen del grado de insaturación (en especial los enlaces dobles *cis*) en sus ácidos grasos. Un triglicérido derivado de ácidos grasos saturados tiene un punto de fusión más alto debido a que se empaqueta con mayor facilidad en una red cristalina sólida que un triglicérido derivado de ácidos grasos insaturados plegados.

Estructuras y puntos de fusión de algunos ácidos grasos comunes			
Nombre	Carbonos	Estructura	Punto de fusión (°C)
<i>Ácidos saturados</i>			
ácido láurico	12		44
ácido mirístico	14		59
ácido palmítico	16		64
ácido esteárico	18		70
ácido araquídico	20		76
<i>Ácidos insaturados</i>			
ácido oleico	18		4
ácido linoleico	18		-5
ácido linolénico	18		-11
ácido eleosteárico	18		49
ácido araquidónico	20		-49

FIGURA 2.15: Estructuras y puntos de fusión de ácidos grasos comunes.

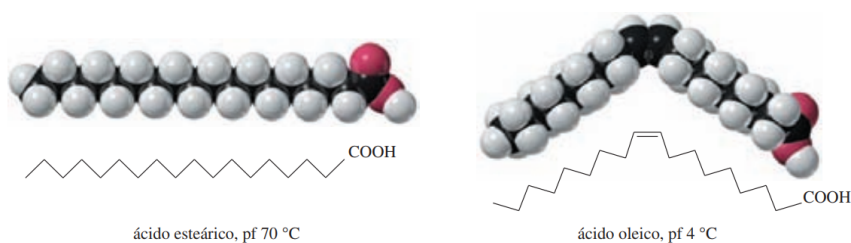


FIGURA 2.16: Comparación del ácido esteárico y el ácido oleico. El enlace doble cis en el ácido oleico disminuye el punto de fusión por 66 °C. Figura extraída de [32]

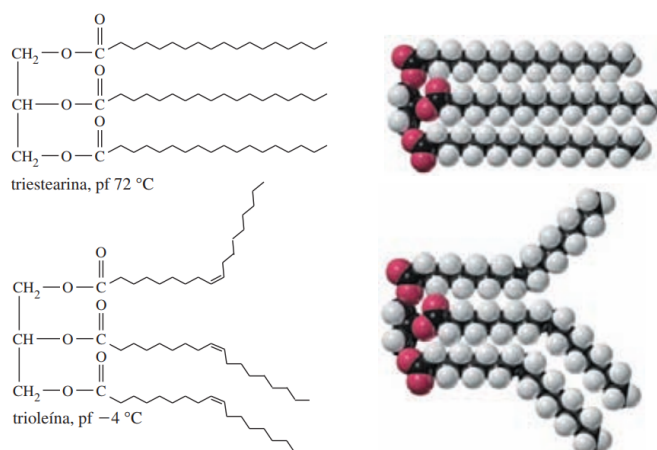
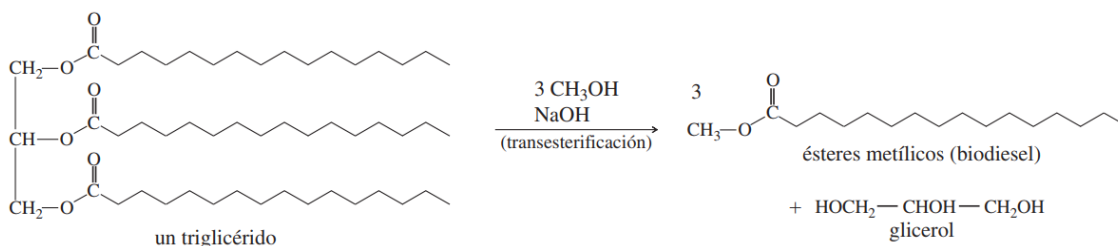


FIGURA 2.17: Los triglicéridos insaturados tienen puntos de fusión menores debido a que sus ácidos grasos insaturados no se empaquetan tan bien en una red cristalina de un sólido. Figura extraída de [32]

Transesterificación de grasas y aceites a biodiesel

La mayoría de los motores de diesel pueden funcionar con aceite de cocina una vez que están calientes, pero el aceite de cocina no es lo suficientemente volátil para encender un motor de diesel frío. Una transesterificación catalizada por una base, usando metanol como el alcohol y NaOH como el catalizador, convierte las grasas y aceites a los ésteres metílicos de los tres ácidos grasos individuales. Con masas moleculares de alrededor de un tercio de la del triglicérido original, estos ésteres metílicos son más volátiles y funcionan bien en motores de diesel. A la mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos se le llama biodiesel.



En potencia, el biodiesel ofrece ventajas ambientales sobre el combustible de diesel convencional. Lo más importante es que convierte el desperdicio de aceite de cocina en un producto útil, reduciendo la cantidad de desperdicio que va a los vertederos y reemplaza parte del petróleo que se debe quemar. Además, el biodiesel proviene de la biomasa que se ha sintetizado recientemente a partir del dióxido de carbono atmosférico, por lo que el ciclo de su producción y su uso podrían no incrementar la generación de dióxido de carbono a la atmósfera como lo hace la combustión de los combustibles de diesel provenientes del petróleo.

3. Metodología

3.1. Definición del problema

Para este estudio se considera una alimentación de 20 ton/h ([25]) de biomasa de microalgas, usadas como filtros para el tratamiento de aguas, con un 80 % de contenido de agua, obtenidas de una centrifugación posterior a la cosecha [6] con una disrupción mediana de las células, para lo cual se puede usar algún pre tratamiento mecánico adicional no muy intenso. Este tratamiento se realiza para romper las paredes celulares y aumentar la eficiencia de la extracción de lípidos cuidando de no liberar mucha clorofila de los cloroplastos donde esta es confinada y protegida por una membrana hidrofóbica [14].

La especie de microalga utilizada es *Tetrademus Dimorphus*, para la cual se dispone de su perfil lipídico, *gentileza de Innocon S.A. y el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción*, mediante la metodología AOCS Ce 1i-07 (figura 6.1 en anexo). Este perfil lipídico entrega un porcentaje de lípidos totales de 36.59 %, de los cuales se eligen los que están en mayor cantidad como representativos, estos son:

Ácidos grasos saturados:

- Ácido Palmítico (C16:0): Ácido Hexadecanoico (8g/100g)
- Ácido Esteárico (C18:0): Ácido Octadecanoico (1.21g/100g)

Ácidos grasos monoinsaturados:

- Ácido Oleico (C18:1n9): Ácido cis-9-octadecenoico (14.08g/100g)

Ácidos grasos polinsaturados:

- Ácido Linoleico (C18:2n6): Ácido (9z,12z)-9-12-octadecadienoico (4.56g/100g)

Se considera el ácido esteárico a pesar de no tener mucha cantidad para comparar una de cadena de 18 carbonos con y sin enlace doble. Se elige únicamente el ácido oleico (cis) como representante por su disponibilidad en la base de datos de COSMO disponible ya que el ácido elaídico (trans) no se encuentra en esta. La misma consideración se ha realizada con el ácido linoleico.

En un artículo reciente [47] se analiza la cinética de crecimiento, la eficiencia de remoción de nutrientes y la completa composición de la biomasa de la especie a tratar *Tetrademus Dimorphus* y

otra especie *Desmodesmus asymmetricus*. Ambas presentaron altas composiciones de ácido palmítico y linoleico correspondiente a biodiesel de alta calidad. Siendo potenciales candidatos para acumulación de biocomponentes y remoción de nitrógeno y fósforo. En la tabla 1 de este artículo se hace una comparación del contenido de carbohidratos, proteínas y lípidos presentes en la especie *Tetrademus Dimorphus* con respecto a otras, de la cual se puede inferir una relación 3:4 entre el contenido de proteínas y carbohidratos respectivamente.

Las proteínas en algunas microalgas son detalladas en el siguiente artículo [12], de las cuales algunas contienen proteínas de alta calidad y comparables a proteínas vegetales convencionales. En la tabla 2 de este artículo se presenta el perfil de aminoácidos de diferentes algas, de los cuales se puede observar que generalmente el tipo de aminoácido más abundante en las microalgas es la glutamina. Por esta razón se usa el aminoácido glutamina como representante de las proteínas dentro de la mezcla. Además, sirve para comparar resultados con [25] donde también usan el aminoácido glutamina como componente. Este aminoácido también resulta tener una actividad anticancerígena como agente anticancerígeno derivado del ácido glutámico [48].

Para representar los carbohidratos dentro de la mezcla resulta ser más complejo, puesto que la molécula de celulosa es muy grande y no se encuentra en las bases de datos de COSMOtherm, en un intento de representarla dentro de la mezcla se usa la dextrosa como sustituto, aunque las propiedades físicas pueden diferir bastante por el largo de la cadena y la unión de los enlaces. Sin embargo, la dextrosa sigue siendo parte de la estructura en la celulosa y posee similitud en su polaridad, además, la hidrólisis del almidón o de la celulosa, que puede también ser por medio de calor en agua, forma varias moléculas de glucosa [32] y el tratamiento mecánico disminuye el tamaño de las fibras y su cristalinidad [49].

Ya que no se dispone de un perfil de clorofila se considera una composición de un 5% de la microalga seca. Además, como el perfil lipídico no entrega información de triglicéridos se considera otro 5% de trioleína en la composición de la microalga seca como representante de estos. La siguiente tabla 3.1 resume las composiciones de la microalga seca en la alimentación.

	Componente		Nombre	Símbolo	Fracción másica
Lípidos	Ácidos grasos saturados	C16:0	Ácido Palmítico	P-CS	0.08
		C18:0	Ácido Esteárico	S-CS	0.0121
	Ácidos grasos monoinsaturados	C18:1n9	Ácido Oleico	O-CS	0.1408
	Ácidos grasos poliinsaturados	C18:2n6	Ácido Linoleico	L-CS	0.0805
	Triglicéridos	C18:1n9	Trioleína	OOO-CS	0.05
Proteínas	Aminoácidos		Glutamina	GLUT-CS	0.32635
Carbohidratos	D-glucosa		Dextrosa	DEX-CS	0.26025
Pigmentos	Clorofila		Clorofila a	CA-CS	0.05

TABLA 3.1: Composición microalga seca

Además, como la alimentación de microalga húmeda al 80% es de 20 ton/h, 4 ton/h son de microalga seca y 16 ton/h de agua.

3.2. Clorofila

Se usa el programa TmoleX 4.5.3 de BIOVIA para crear el archivo .cosmo, que se usará en COSMOtherm, de la molécula de clorofila mediante la optimización de la geometría por cálculos químico-cuánticos y el método de solvatación COSMO en la parametrización BP-TZVP y luego BP-TZVPD-FINE.

En primer lugar se ingresa la estructura de la molécula de clorofila en forma 2D (figura 3.1) mediante la herramienta "draw 2D" del mismo software.

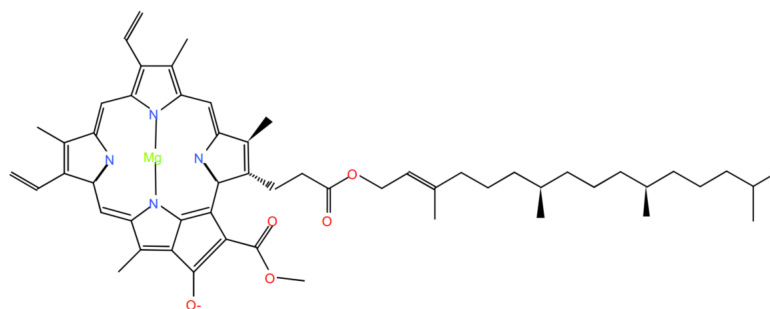


FIGURA 3.1: Molécula 2D de clorofila a neutra ingresada a Turbomole para optimización de la geometría.

	Job 1	Job 2
Job-Name	COSMO_TZVP	COSMO_TZVPD_FINE
Job-Type	GEO	SP
Method / Level of Theory	DFT b-p	DFT b-p
COSMO	On	On
Periodic	Off	Off
Symmetry check	Off	Off
Basis set	def-TZVP	def2-TZVPD
Charge	Use from input	Use from input
Multiplicity	Automatic (RHF/UHF)	Automatic (RHF/UHF)
Freeze orbitals	-999999999	-999999999
Fermi smearing	Off	Off

Settings - Turbomole

Job-Type Method Geometry Basis set Charge/MOs

Geometry Optimization ▶
Spectra & Excited States ▶
Single Point ▶ Energy (ground state)

FIGURA 3.2: Template para crear la molécula de clorofila a en el nivel de cálculo TZVPD-FINE del método COSMO

En la figura 3.2 se puede ver la plantilla pre diseñada para desarrollar una molécula con el método de solvatación COSMO con la parametrización BP-TZVPD-FINE. La plantilla de cálculo se divide en 2 trabajos, ambos con el método o nivel teórico "DFT, BP86", el método COSMO y realizados para una molécula neutra. El primer trabajo optimiza la geometría de la molécula usando el basis set def-TZVP para calcular los atributos de los átomos, cuando la optimización finaliza se obtiene

el nivel de cálculo TZVP. El segundo trabajo utiliza los cálculos ya hechos del primero para hacer un cálculo de "single point" de la energía del estado fundamental de la molécula con el basis set def2-TZVPD y con esto se obtiene el nivel de cálculo TZVPD-FINE.

La aplicación de COSMOtherm en termodinámica química y de ingeniería (p. ej., predicción de datos ELV o ELL binarios, coeficientes de actividad en solución o presiones de vapor) normalmente requiere predicciones de propiedades de alta calidad de mezclas de moléculas. Para este tipo de cálculos los niveles TZVP o TZVPD-FINE son recomendados. El nivel de cálculo TZVPD-FINE crea una superficie COSMO cuyos segmentos son más uniformes y están distribuidos uniformemente en comparación con la cavidad COSMO estándar. En el nivel TZVPD-FINE, el ámbito más amplio de la termodinámica de fase gaseosa y líquidos orgánicos se predice con la misma calidad o ligeramente mejor que los métodos estándar TZVP y DMOL3-PBE. Por lo tanto, el nivel TZVPD-FINE se considera el método de cálculo de "mejor calidad" actualmente disponible. [35]

3.3. Selección de solventes a ser evaluados

Los solutos son los ya mencionados en la tabla 3.1 y la selección de solventes a ser evaluados es la realizada por [25] en la tabla 3.3.

name	norm. part. coef. triolein– solvent–water	norm. selectivity to triolein	solubility water (20 °C g/L)	boiling point (°C)	density (25 °C kg/L)	viscosity (25 °C mPa·s)	HSE ranking ^a
anisole	0.867	0.956	0.108	153.7	0.950	0.890	R
cyclohexane	0.867	0.999	0.056	81.0	0.774	0.894	P
dibutyl ether	0.879	0.983	0.300	140.0	0.770	0.690	P
ETBE	0.887	0.974	6.190	72.0	0.742	0.504	P
ethyl butyrate	0.844	0.954	6.168	121.5	0.870	0.630	R
ethyl cyclopentane	0.856	0.999	0.010	103.0	0.763	0.535	P
heptane	0.845	1.000	0.002	98.5	0.700	0.390	P
<i>n</i> -hexyl acetate	0.867	0.957	0.510	171.5	0.880	1.050	R
isoamyl acetate	0.853	0.953	2.000	142.5	0.880	0.790	R
isobutyl acetate	0.843	0.950	7.000	116.5	0.880	0.690	R
methyl amyl acetate	0.860	0.957	5.000	147.5	0.860	0.980	R
methylcyclohexane	0.856	0.999	0.014	100.9	0.769	0.679	P
<i>n</i> -butyl acetate	0.845	0.950	4.320	126.4	0.876	0.600	R
<i>n</i> -butyl propionate	0.862	0.957	1.500	146.4	0.871	0.780	R
<i>n</i> -pentyl propionate	0.867	0.960	0.810	169.0	0.873	1.000	R
<i>o</i> -xylene	0.908	0.973	0.221	144.5	0.870	0.760	P
<i>p</i> -cymene	0.895	0.980	0.034	177.1	0.860	0.760	P
R-limonene	0.882	0.987	0.014	176.0	0.840	0.923	P
toluene	0.930	0.966	0.540	110.6	0.870	0.550	P
α -pinene	0.870	0.993	0.003	155.0	0.859	1.300	P
hexane ^b	0.855	0.999	0.013	68.7	0.660	0.300	H
ethyl acetate ^b	0.752	0.942	80.00	75.0	0.895	0.423	R
2-MeTHF ^b	0.901	0.957	140.0	78.0	0.860	0.610	P

^aRecommended (R); Problematic (P); Hazardous (H). ^bHexane, ethyl acetate, and 2-MeTHF were discarded with the methodology but are evaluated for benchmarking and validation purposes.

FIGURA 3.3: Lista de solventes a ser evaluados. Elaborada por [25]

Esta preselección de solventes se realiza desde una base de datos inicial dada por [50] y los cálculos de coeficientes de partición usando COSMOthermX18 y la parametrización BP-TZVPD-FINE-18. Además, usan los datos experimentales de Dejoye Tanzi et. al. [6, 30] para validar las predicciones de COSMO-RS.

A partir del grupo de solventes con un mayor coeficiente de partición, se hace otra selección considerando: solubilidad en el líquido portador, para evitar pérdidas por la corriente de refinado; punto de ebullición, con tal de facilitar la recuperación (mayores puntos de ebullición requieren mayor calor en el re-hervidor) y evitar la degradación térmica de la trioleína; densidad y viscosidad, altos valores de densidad y viscosidad llevan a una menor transferencia de materia y mayores requerimientos de bombeo.

Se definen los siguientes límites, basados en los principios de diseño de extracción líquido-líquido reportados por Koch y Shivelor [51], para solubilidad en el líquido portador, punto de ebullición, densidad y viscosidad. Solubilidad en agua <1 wt% para formar un sistema de dos fases y minimizar la pérdida de solvente por la fase acuosa; punto de ebullición <200 °C para prevenir la degradación térmica de la trioleína que ocurre cerca de los 250 °C [52-55]; densidad <1.5 kg/L y viscosidad <2 mPa·s. Las propiedades fisicoquímicas de los solventes son obtenidas de Sels et al. [50], Smallwood [56] y la base de datos de Knovel [57]. Los solventes que no encajan en estos criterios se descartan.

Luego, se evalúa el desempeño en cuanto a salud, seguridad y medioambiente (HSE) de los solventes aprobados previamente. El desempeño HSE de los solventes se evalúa usando la metodología CHEM21 [28], la cual considera puntuaciones de salud, seguridad y medioambiente. La puntuación para la salud refleja los riesgos laborales, informados por las declaraciones de riesgo para la salud más severas del solvente. La puntuación de seguridad depende de la inflamabilidad del disolvente, indicada por su punto de inflamación. El puntaje ambiental depende de la volatilidad del solvente, la demanda de energía para el reciclaje (vinculada al punto de ebullición del solvente y el calor de vaporización) y los peligros ambientales. Los puntajes de seguridad, salud y medio ambiente se combinan para dar un puntaje general para el solvente, que indica si el solvente es "peligroso", "problemático." o "recomendado".

A pesar de haber pasado a través de estos filtros si la hoja de seguridad de algún solvente indica niveles altos de toxicidad o peligro ambiental se descartará en etapas posteriores. Junto con estos solventes también se consideran el cloroformo, metanol, etanol, acetona, DMF, cloroformo + metanol 2:1 (0.66 fracción molar de cloroformo) y DMSO con tal de comparar resultados experimentales de extracción de lípidos (cloroformo y metanol) y clorofila a.

3.4. Propiedades de solutos y solventes

Una vez se tienen las listas de solutos y solventes a considerar se utiliza COSMOthermX22 con la parametrización BP-TZVPD-FINE-22 para calcular, con el método COSMO-RS, las propiedades de los compuestos y las mezclas, estos componentes son obtenidos de la base de datos disponible "COSMObase2022", excepto por la clorofila de creación propia.

3.4.1. Coeficientes de actividad a dilución infinita y coeficientes de partición

En primer lugar se calcula el coeficiente de actividad a dilución infinita de los solutos en los solventes y el agua a 25 °C. Para esto se ingresan los solutos y solventes como componentes, en la sección de propiedades se elige "Activity Coefficient" y dentro de este ambiente la fracción molar

de los solutos se configura como cero en la composición de la solución, mientras que el solvente o el agua se encuentra como puro, se agrega el trabajo y se corre el programa. Para realizar los cálculos para el coeficiente de actividad a dilución infinita de los solutos en los solventes o el agua en un solo trabajo, se ingresan los solutos como componentes y se crea una lista con los solventes, de modo que la lista se encuentre como pura y los solutos con composición cero, para hacerlo con el agua se quita esta lista de los componentes y se reemplaza por H_2O . Obtenidos los coeficientes de actividad a dilución infinita de los solutos en los solventes y el agua se calculan los coeficientes de partición.

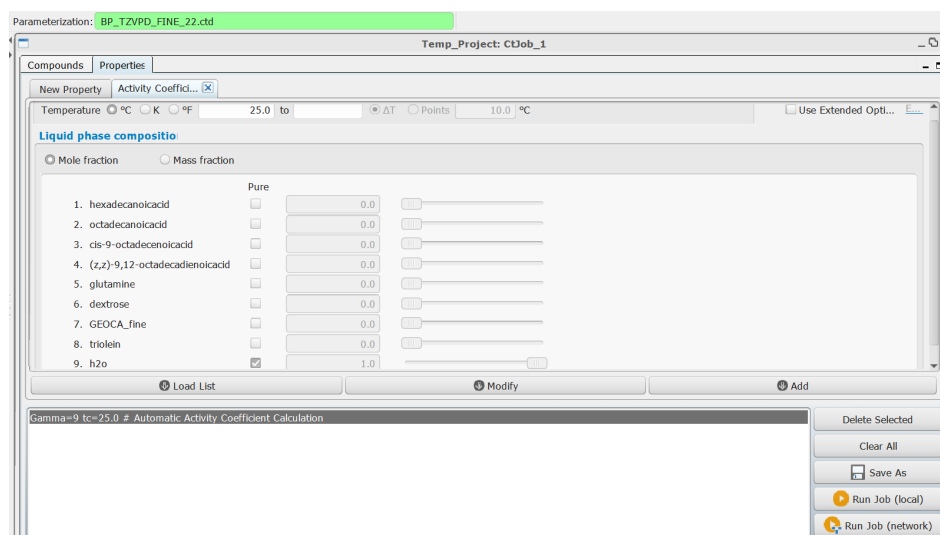


FIGURA 3.4: Coeficiente de actividad a dilución infinita de los solutos en agua.

3.4.2. Puntos de ebullición

Los puntos de ebullición también se calculan, pues son útiles para comparar con los puntos de ebullición experimentales. Para esto se ingresan todos los compuestos, se selecciona la propiedad "Boiling Point", la presión en 1013.25 mbar, se coloca el compuesto como puro, se agrega el trabajo y se corre el programa. En este caso también son de utilidad las listas para no realizar un trabajo por cada compuesto.

3.4.3. Viscosidad

Las viscosidades también pueden ser de utilidad para comparar con datos experimentales. De forma análoga se agregan los compuestos, selecciona la propiedad "Viscosity", la temperatura en 25 °C, agrega el trabajo y se corre el programa. En este caso la viscosidad es calculada automáticamente para la lista completa de compuestos ingresados.

3.4.4. Sigma profile, densidad y COSMO-Volume

Para tener acceso a los datos numéricos de los sigma-profiles, es necesario activar dicha opción en la configuración del software. Para ello: hacer clic en el menú *Extras* en el borde superior del

programa, *Global Options*, desplegar la barra hacia abajo hasta activar *Additional output files* y por último activar la opción σ -profiles (.prf)

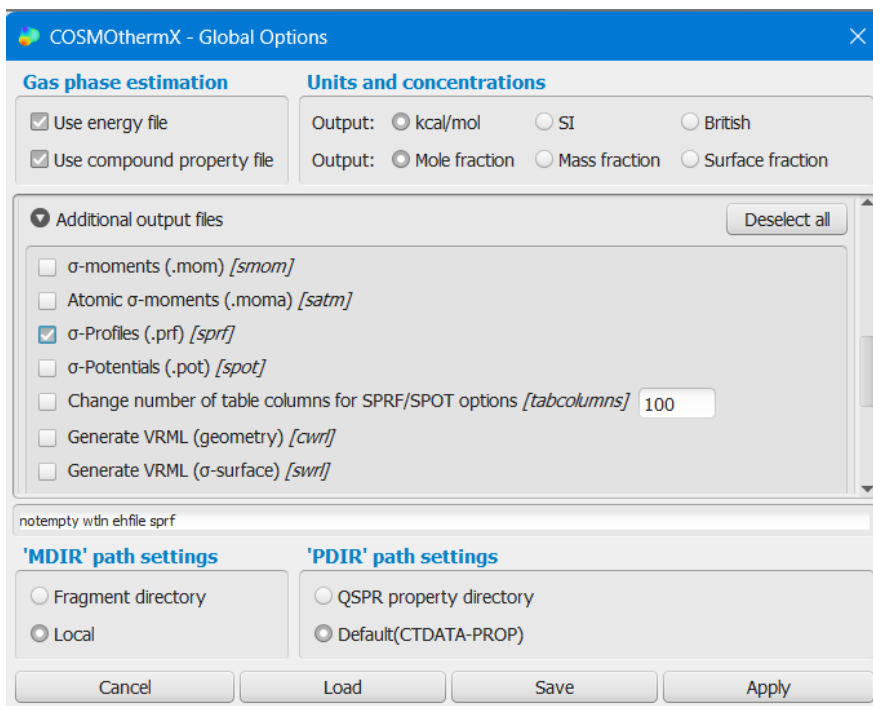


FIGURA 3.5: Acceso a los datos numéricos de σ -profiles COSMOthermX

Para obtener los volúmenes moleculares (COSMO-Volume) y los sigma-profiles se realiza el cálculo de tipo densidad. Esta se calcula para todos los compuestos ingresados automáticamente, a una temperatura de 25 °C, se añade el trabajo y se corre el programa. Una vez ejecutado el cálculo se tendrán los resultados de densidad y sigma-profiles, para ver el resultado de los COSMO-Volume se debe seleccionar la casilla de *Show extended output*.

3.4.5. Equilibrio líquido-vapor, líquido-líquido y puntos azeotrópicos

Los equilibrios líquido-vapor, líquido-líquido y puntos azeotrópicos son calculados entre el agua y los solventes a través de la propiedad "Vapor-Liquid" o "Liquid-Liquid" (VLE/LLE). Se configura en una condición isobárica a 1013.25 mbar y una mezcla binaria entre el agua y el solvente. Se seleccionan las casillas *Search LLE point* y *Search azeotrope*, se agrega el trabajo y se corre el programa. Con esto entrega resultados de ELV, ELL y AZ, además de entalpía de exceso, energía libre de Gibbs de exceso, potencial químico y coeficientes de actividad a diferentes fracciones molares. En este caso también es de utilidad una lista de los solventes para realizar un solo trabajo en el programa.

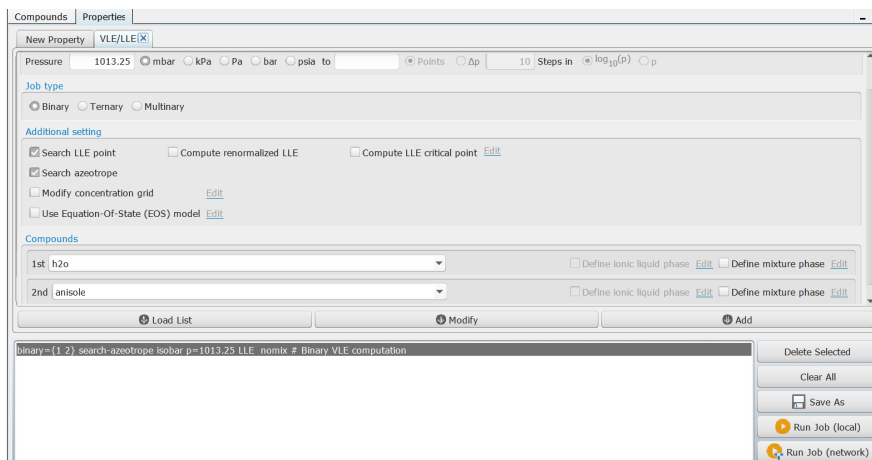


FIGURA 3.6: Cálculo de ELV, ELL y AZ en COSMOthermX

3.5. Diseño y simulación del proceso en Aspen Plus

3.5.1. Diseño del proceso de extracción de lípidos

El diseño del proceso de extracción es ilustrado en la figura 3.7.

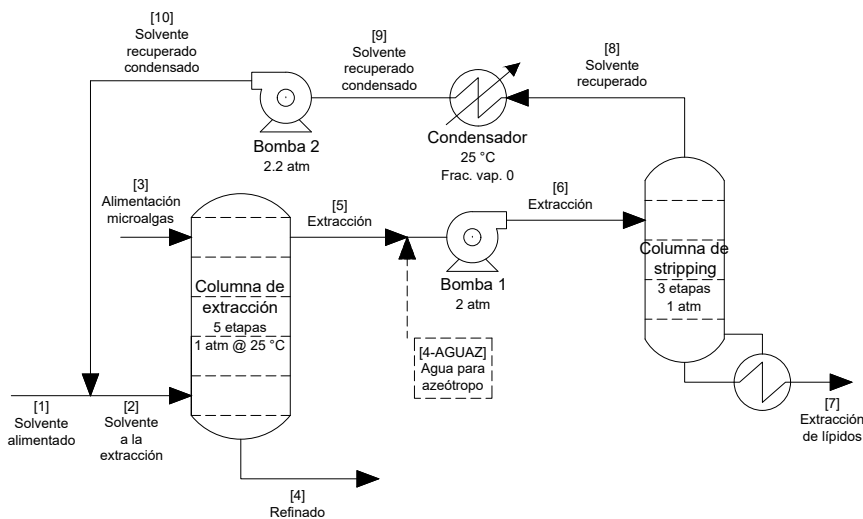


FIGURA 3.7: Diagrama del proceso de extracción de lípidos.

Donde 20 ton/h de biomasa de microalga húmeda al 80 % entra por la primera etapa de la columna de extracción "[3]" a 2 atm y 25°C, mientras que el solvente ingresa por la quinta (columna de extracción de 5 etapas [58]) y última etapa "[2]" a 2 atm y 25°C. De la columna de extracción por el fondo sale el refinado "[4]" compuesto en mayor parte por agua y componentes polares como carbohidratos y proteínas, por el tope sale la extracción "[5]" compuesta mayormente por el

solvente y los lípidos, a esta corriente de extracción de manera opcional y conveniente se le puede agregar una corriente de agua "[4-AGUAZ]" para acercarse al punto azeotrópico del agua con el solvente posteriormente en la columna de stripping y ser capaz evaporar a una menor temperatura (evaporar el solvente con el agua a una menor temperatura).

La bomba 1 suple la pérdida de carga ocurrida en la columna de extracción y alimenta a la columna de stripping "[6]" a 2 atm. La columna de stripping es diseñada con 3 etapas y 1 atm, ya que la diferencia de puntos de ebullición entre los solventes y los lípidos es alta en todos los casos, una presión en condición de vacío sería muy costosa y una mayor presión no beneficia la separación. Por el fondo de la columna de stripping "[7]" sale la extracción purificada de lípidos, como producto final, a una temperatura menor a 250 °C. Por el tope de la columna de extracción "[8]" se recupera el solvente como vapor, la energía necesaria para evaporar el solvente es de importancia en el desempeño energético global del proceso.

El solvente recuperado en forma de vapor es condensado a 25 °C y una fracción vaporizada de 0, esto produce una pérdida de carga en el líquido condensado "[9]" que se cubre con la bomba 2, la cual descarga a una presión de 2.2 atm para recircular efectivamente el solvente recuperado condensado "[10]" a la corriente de alimentación de solvente y evitar que la alimentación de solvente entre a la corriente de recirculación. Sería recomendable agregar un estanque a la entrada de la bomba 1 y a la entrada de la bomba 2 por temas de seguridad en el proceso, pero con fines prácticos en la simulación no se consideran estos estanques.

3.5.2. Simulación del proceso de extracción de lípidos

La simulación del proceso es llevada a cabo en Aspen Plus con el método COSMO-SAC. En el ambiente de propiedades, el agua es el único componente que se ingresa como convencional desde la base de datos de Aspen Plus ya que sus propiedades, como el punto de ebullición, son más correctas. Los componentes de la simulación (solutos y solventes), a excepción del agua, son ingresados como pseudocomponentes, para la cual se deben especificar: el punto de ebullición normal promedio, densidad y peso molecular, propiedades obtenidas de COSMOthermX.

Otros parámetros a especificar son los parámetros de componentes puros, el modelo COSMO-SAC no requiere de parámetros de interacción binaria. Se deben especificar los COSMO-Volumes por medio del parámetro escalar "CSACVL", descrito por Aspen Plus como parámetro de volumen del componente en el modelo de gamma COSMO-SAC. También se deben especificar los sigma-profiles por medio de los parámetros dependientes de la temperatura "SGPRF1" hasta "SGPRF5", cada uno puede contener hasta 12 puntos de valores del sigma profile, no se debe intentar usar sigma profiles de más de 51 elementos, para lo cual se recomienda usar el sigma profile en el intervalo [-0.025, 0.025]. Estos parámetros también fueron obtenidos con COSMOthermX. En la tabla 3.8 se puede ver un resumen de los parámetros a ingresar para cada componente, además de las propiedades ingresadas en la sección de pseudocomponentes.

Parameter Name/Element	Symbol	Default	MDS	Lower Limit	Upper Limit	Units
CSACVL	V_i	—	x	—	—	VOLUME (Å ³)
SGPRF1	$A_{\rho}(1-12)$	—	x	—	—	—
SGPRF2	$A_{\rho}(13-24)$	—	x	—	—	—
SGPRF3	$A_{\rho}(25-36)$	—	x	—	—	—
SGPRF4	$A_{\rho}(37-48)$	—	x	—	—	—
SGPRF5	$A_{\rho}(49-51)$	—	x	—	—	—

FIGURA 3.8: Parámetros a especificar para cada componente en el modelo COSMO-SAC

Simulación

En el ambiente de simulación se configuran las especificaciones de las corrientes de alimentación y los equipos del proceso. En la figura 3.9 se puede ver el *Main Flowsheet* del proceso en Aspen Plus.

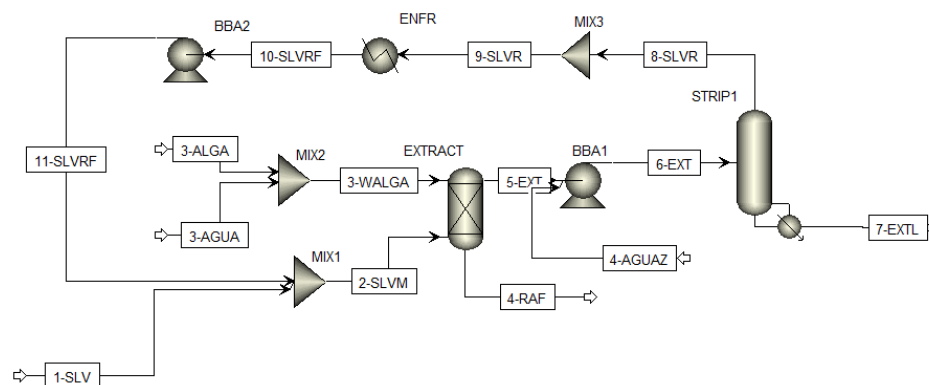


FIGURA 3.9: Main flowsheet Aspen Plus

La corriente "3-ALGA" representa el 20% de microalga seca de la corriente de alimentación de biomasa de microalga húmeda. En la figura 3.10 se ven las especificaciones ya mencionadas de la corriente. Mientras que la corriente "3-AGUA" representa el contenido de agua de la corriente de alimentación de biomasa de microalga húmeda, a las mismas condiciones de presión y temperatura.

La corriente "1-SLV" corresponde a la alimentación de solvente al sistema. En la figura 3.11 se ven sus especificaciones. El flujo total depende del solvente, por lo que se ajusta para cada uno de forma independiente con tal de no superar los 240 °C en la columna de stripping, que se extraigan la mayor cantidad de lípidos y la simulación funcione de forma adecuada (converja).

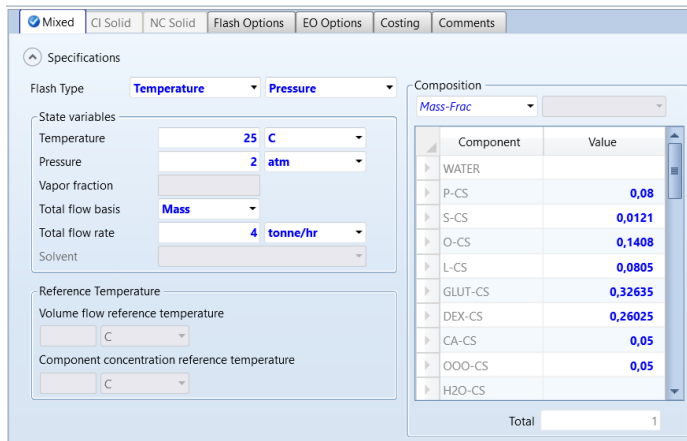


FIGURA 3.10: Especificaciones microalgas secas

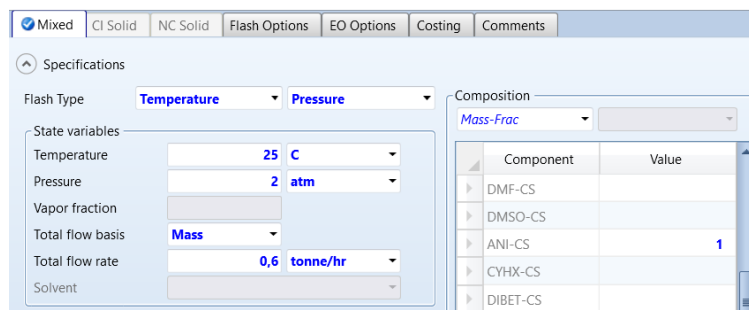


FIGURA 3.11: Especificación alimentación de solvente

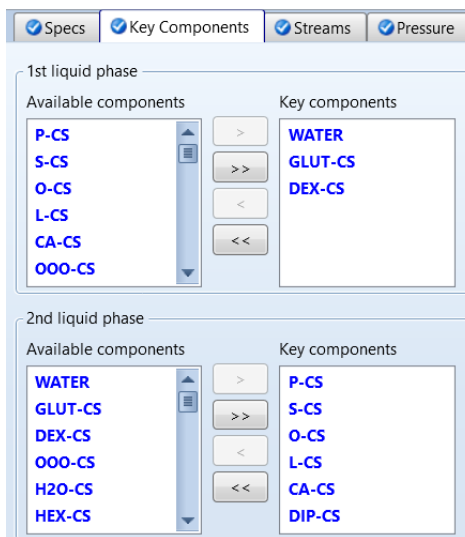


FIGURA 3.12: Pestaña de componentes claves de la configuración de la columna de extracción.

La columna de extracción es seleccionada del apartado de columnas con el modelo de extracción líquido-líquido "Extract", descrito como una rigurosa extracción contra corriente de un líquido con un solvente. En la figura 3.12 se muestra la pestaña *Key components* de su *Setup*. En la pestaña de *Specs* se especifican 5 etapas y un sistema adiabático, y para la pestaña *Pressure* se elige la primera etapa y se especifica a 1 atm.

En cuanto a *Streams* y *Key components* se tiene lo siguiente. La corriente de biomasa de microalga húmeda entra por la primera etapa, mientras que la corriente de solvente (solvente alimentado + recirculado) entra por la quinta etapa (fondo). De esta forma, la corriente de refinado sale por el fondo constituyendo la primera fase de líquido, mientras que la corriente de extracción sale por la primera etapa, siendo esta última la segunda fase de líquido.

Debido a que es un sistema contra corriente y se espera que los lípidos y la clorofila sean absorbidos por el solvente, los componentes clave de la segunda fase de líquido son los lípidos, la clorofila y el solvente. Mientras que los carbohidratos y las proteínas, representados por la dextrosa y glutamina respectivamente, se espera sean insolubles en el solvente y arrastrados junto con el agua por el refinado, es decir, la primera fase de líquido.

Siguiendo con el proceso, la corriente "4-AGUAZ" puede o no ser mezclada con la corriente "5-EXT" y alimentarse a la bomba 1 para constituir la alimentación de la columna de stripping "6-EXT". La bomba 1 esta diseñada para descargar a una presión de 2 atm, con eficiencias en la bomba y el driver de 0.8, mientras que las condiciones de la corriente "4-AGUAZ" son 25 °C a 1 atm, con una fracción másica unitaria de agua.

La adición al sistema de la corriente "4-AGUAZ" y su flujo másico dependen del punto azeotrópico del solvente que se esté tratando y si vale la pena o no hacer uso del mismo, en cuanto a cantidad de agua a alimentar, diferencia en el punto de ebullición del solvente con y sin la adición extra de agua, y ahorro de energía en el rehervidor de la columna de stripping.

En un principio se pensó en recircular parte de la corriente de refinado, con el mismo fin de acercarse al punto azeotrópico de los solventes, de esta forma no se necesitaría una alimentación extra de agua. Pero esto se descartó, ya que si bien la fracción másica de agua en la corriente de refinado tiende a ser alta, hacer esto disminuye bastante la pureza del producto de fondo de la columna de stripping y recircula impurezas al sistema por el tope. La opción más limpia es agregar una alimentación extra de agua al sistema, además el costo extra de esto no es realmente significativo en el proceso global, de hecho este costo puede ser cubierto con creces por el ahorro de energía en el rehervidor de la columna de stripping producido por un menor punto de ebullición del solvente debido al alcance de su punto azeotrópico.

La columna de stripping es la seleccionada del apartado de columnas con el modelo "RadFrac", descrito como un fraccionamiento riguroso de 2 o 3 fases para columnas individuales. En la figura 3.13 se muestra su configuración. La columna de stripping opera a 1 atm y la corriente de alimentación "6-EXT" entra por el tope de la columna (etapa 1, en la etapa). Se selecciona un calculo de tipo equilibrio ya que la alimentación es líquida, 3 etapas permiten una destilación adecuada, el condensador no se incluye como parte de la columna, el rehervidor es de tipo Kettle, las fases validas son vapor-líquido y el tipo de convergencia es estándar.

The screenshot shows the configuration window for a RadFrac column. It is divided into two main sections: 'Setup options' and 'Operating specifications'. In the 'Setup options' section, the calculation type is set to 'Equilibrium', the number of stages is 3, the condenser is set to 'None', the reboiler is 'Kettle', the valid phases are 'Vapor-Liquid', and the convergence method is 'Standard'. In the 'Operating specifications' section, the distillate to feed ratio is 0.95 on a mole basis, and the free water reflux ratio is 0. There are buttons for 'Stage Wizard', 'Feed Basis', and 'Design and specify column internals'.

FIGURA 3.13: Especificaciones de la columna de stripping modelo RadFrac.

Las condiciones de la columna de stripping se configuran con tal de recuperar la mayor cantidad de solvente por el tope y obtener los lípidos por el producto de fondo con la menor cantidad de agua y solvente posible, a una temperatura inferior a 240 °C para prevenir la degradación de los lípidos. Para esto la razón de destilado con respecto a la alimentación (Distillate to feed ratio) es, en la mayoría de los casos, especificada en 0.95, una razón mayor trae errores de convergencia en la simulación y una razón menor disminuye la recuperación de solvente por el tope, aun así algunos solventes requieren una razón menor para la convergencia del sistema o para una temperatura menor a 240 °C en el fondo.

En algunos casos la columna de stripping se trabaja en vacío para disminuir el punto de ebullición del solvente, en este estudio esto no se aplica debido al alto costo que tiene. Por otro lado, el punto de ebullición se disminuye mediante el uso de los puntos azeotrópicos de los solventes con el agua.

El "MIX3" se implementó pensando en la posibilidad de agregar una segunda columna de stripping para recuperar más solvente de la corriente de refinado, esto para solventes más solubles en agua. Esto se descartó pues agregar una segunda columna de stripping es muy costoso y en sí el solvente sería ineficiente en la extracción.

Continuando, el solvente recuperado por el tope se encuentra como vapor, por lo que para recircularlo al sistema es necesario condensarlo. Esto se hace por medio del condensador, llamado "ENFR" en la simulación, para el cual es especificada una temperatura de 25 °C y una fracción vaporizada de 0, con tal de no tener problemas en la bomba 2 que sigue. Esta fracción vaporizada de 0 trae pérdidas de carga para el vapor que viene a una presión cercana a la atmosférica y el líquido resultante se encuentra en una condición de vacío. Para hacer fluir el condensado se dispone de la bomba 2, la cual para su seguridad podría disponer de un estanque en su alimentación, esta bomba 2 se especifica con una presión de descarga de 2.2 atm y eficiencias de la bomba y el driver de 0.8. La presión de descarga es de 2.2 atm para no tener problemas de retorno, con el solvente alimentado al sistema, a la corriente de solvente recuperado proveniente de la bomba 2.

3.6. Indicadores de rendimiento del proceso

Se recopilan los resultados más relevantes de la simulación, estos son los referentes al solvente, el agua, extracción de los componentes, condiciones de la columna de stripping y gastos energéticos. Los balances de materia y energía junto con las condiciones de operación de la simulación son usados para estimar indicadores técnicos, económicos y ambientales del proceso de extracción.

3.6.1. Indicadores técnicos

Los indicadores técnicos son: la recuperación de lípidos (LR), como la razón entre el total de lípidos alimentados y el total de lípidos extraídos; requerimiento de solvente (SR), como la razón entre el flujo másico de solvente alimentado al proceso y el total de lípidos extraídos; y pureza de lípidos (LP), como la razón entre el total de lípidos extraídos y el flujo másico total del producto de fondo de la columna de stripping.

3.6.2. Indicadores económicos

Los indicadores económicos se basan en los costos de las corrientes de alimentación de solvente y agua, el costo de los equipos y el costo de la energía en el proceso. Además de los costos, también se estiman ganancias provenientes de un precio de los lípidos en el mercado. Con los costos y las ganancias se realiza un análisis económico general que permita estimar una rentabilidad aproximada del proceso.

Los costos de los solventes fueron obtenidos algunos de ICIS Chemical Business y la mayoría de Alibaba, recopilados por [25], los que no se encontraban recopilados se obtuvieron de Alibaba [59].

Para la biomasa de microalga no se considera un costo, pues se asume que el proceso se encuentra integrado dentro de una planta de tratamiento de aguas mediante filtros de microalgas, donde las microalgas que proliferan en exceso son llevadas al proceso de extracción de lípidos para su revalorización.

El precio de venta de los lípidos extraídos es estimado por Davis et al. [60]. El costo de los servicios es obtenido de Turton et al. (2018) [61]. Cuando es necesario, los precios de las materias primas y servicios son actualizados a 2023 usando una tasa de inflación 6.4% [62].

Essbio Chile [63] entrega un costo estimado de agua potable de 1.4 CLP/L y la densidad del agua entregada por la base de datos APV110.PURE37 de Aspen Plus para el método COSMOSAC es de 994 kg/m^3 a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm. Por otro lado, de acuerdo con la Comisión Nacional de Energía (CNE) [64] de Chile, el Precio Medio de Mercado (PMM), considerando el precio estabilizado, del Sistema Eléctrico Nacional (SEN) para el 01 de febrero de 2023 tiene un valor de 96.041 CLP/kWh. Junto con esto la conversión de pesos chilenos a dólar dada por Google Finance en febrero del 2023 [65] es de 769 CLP/USD.

La tabla 3.2 resume el precio de los lípidos y los servicios. El precio de los solventes se entrega junto con los resultados de la simulación.

Categoría	Material	Costo (2023)	Unidades
Producto	Lípidos	2.60 [60]	USD/kg
Servicios	Cooling tower water (30°C)	0.00142 [61]	USD/kWh
		0.0166	USD/(1000 kg)
	HP steam (260 °C)	0.0212 [61]	USD/kWh
		9.97	USD/(1000 kg)
	Energía eléctrica	0.125 [64]	USD/kWh
	Agua potable	1.83 [63]	USD/(1000 kg)

TABLA 3.2: Precio de lípidos y servicios

El costo de los equipos puede ser estimado de forma preliminar mediante una correlación dependiente de las dimensiones de los equipos y factores de instalación, esto se realiza según la metodología de Towler 2013 [66]. El costo es actualizado mediante el índice de costos *Chemical Engineering Plan Cost Index* (CEPCI) para Octubre del 2022 [67] y con el factor de locación para Brasil, el país más cercano a Chile disponible en [66].

El diámetro de la columna de stripping es calculado usando la herramienta Aspen Process Economic Analyser (APEA) de Aspen Plus. APEA, en este caso, no entrega un diámetro para la columna de extracción, por lo que para estimar su costo se considera esta como una columna de stripping del mismo diámetro, solo que con 5 etapas en vez de 3. Debido a que la columna de stripping es el equipo de referencia de mayor costo y para facilitar los cálculos, el costo de los demás equipos, como las bombas, el rehervidor y el condensador, es considerado como un porcentaje del 50 % del costo total de la columna de stripping.

El análisis económico general consta del balance de ganancias y costos variables, utilidades, y de los costos fijos o de inversión. Las utilidades se estiman como la diferencia entre el precio de los lípidos extraídos y los costos variables de operación del proceso o costos de producción, estos últimos se componen de: el costo de la alimentación de solvente, costo del agua para el azeótropo, costo del agua de enfriamiento y los gastos energéticos, eléctricos de las bombas y de vapor para el rehervidor, para este análisis no se considera el costo de operarios. Los costos de inversión corresponden al costo de los equipos y de su instalación. Según las utilidades, que dependen de forma variable principalmente del costo del solvente y el vapor del rehervidor, toma una cierta cantidad de tiempo recuperar la inversión. Así, se realiza un análisis económico general y aproximado del proceso.

3.6.3. Indicadores ambientales

Para medir el impacto ambiental se usan dos simples indicadores ambientales: intensidad energética (EI) y potencial de calentamiento global (GWP). Esto es un acercamiento simplista que considera un rango limitado del impacto ambiental e ignora corrientes aguas arriba o aguas abajo del proceso. De todas formas, estos indicadores muestran dos aspectos importantes de la extracción con solventes, que dependen principalmente del solvente seleccionado.

La intensidad energética, EI, indica la eficiencia energética del proceso, se calcula como la razón entre la energía ingresada al proceso (calor y poder, usado en el rehervidor y las bombas) y el flujo másico de lípidos extraídos.

El potencial de calentamiento global, GWP, se expresa en masa de CO₂ equivalente y puede ser estimado a partir del EI y dadas las emisiones de gases de efecto invernadero (GHG) resultantes de la combustión de algún combustible usado para abastecer de energía al proceso mediante una planta de calor y poder combinados (CHP). Las emisiones de GHG pueden ser obtenidas de la literatura, en este caso, *IPCC 2006 Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories* provee de factores de emisión para la combustión estacionaria de diferentes tipos de combustibles en la herramienta de cálculo *GHG Emissions from Stationary Combustion* [68], dada por Greenhouse Gas Protocol [69]. Esta herramienta de cálculo es usada para calcular las emisiones directas totales de una planta CHP [70] considerando: gas natural como combustible, energía como sector de industria (extracción de combustibles), *2014 IPCC Fifth Assessment Report* como GWP set y altos valores de calentamiento.

4. Resultados y Discusión

4.1. Propiedades de los solutos

La figura 4.1 muestra los perfiles sigma de los solutos presentes en el proceso.

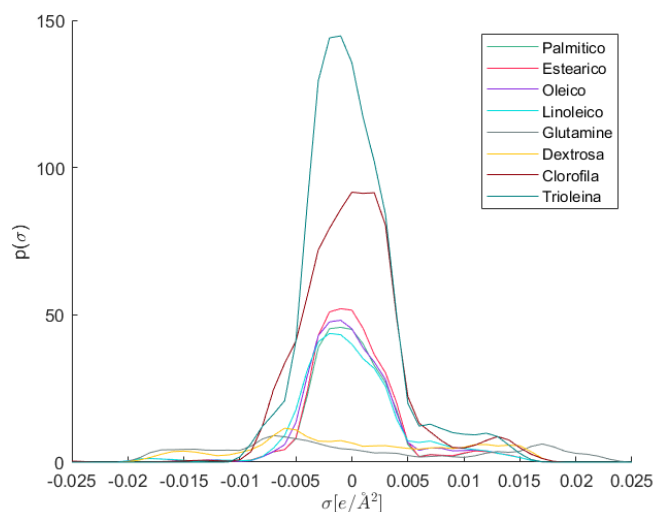


FIGURA 4.1: Perfiles sigma de los solutos

En los cálculos COSMO las moléculas de soluto son calculadas en un ambiente conductor virtual, en el cual el soluto induce una densidad de carga polarizada σ sobre la interface entre la molécula y el conductor, es decir, sobre la superficie molecular [35]. Por ende, los valores negativos de σ corresponden a una polarización de densidad de carga negativa sobre la superficie molecular, es decir, corresponden a una región dadora de enlaces de hidrógeno positivamente polarizada de la molécula; y el caso contrario para valores positivos de σ .

Esta polarización de densidad de carga de los cálculos COSMO, la cual es un buen descriptor local de la polaridad de la superficie molecular, es usada para extender el modelo hacia solventes reales (COSMO-RS). La distribución de densidad de carga polarizada (3D) sobre la superficie de cada molécula i es convertida a una función de distribución, σ - *profile* $p^i(\sigma)$, el cual da una cantidad relativa de superficie con polaridad σ sobre la superficie de la molécula [35].

El perfil sigma ($\sigma - Profile$) de los solutos muestra una distribución de carga polarizada mayormente concentrada en la región no polar ($[-0.01,0.01]$) para los lípidos y la clorofila. La trioleína es la molécula que posee mayor distribución de carga apolar al ser un éster con tres cadenas de 18 carbonos, a la cual le sigue la clorofila a y luego los ácidos grasos esteárico (C18), oleico (C18:1n9), palmítico (C16:0) y linoleico (C18:2n6) respectivamente. La causa de que el ácido oleico y linoleico tengan una menor distribución de carga apolar puede deberse a sus insaturaciones y la forma en que se agrupa la molécula debido a esto.

La distribución de carga de los carbohidratos y proteínas es más homogénea con valores más altos en las regiones polares, un poco más distribuida en la región positiva aceptora de enlaces de hidrógeno ($[0.01,0.03]$) para la superficie molecular, la que es también polarizada negativamente o donadora de electrones para la molécula, y el intervalo $[-0.01,0]$. La d-glucosa, si bien puede no tener las mismas propiedades como representante de la celulosa o celobiosa, su densidad de carga polarizada no debería variar mucho, ya que es prácticamente la misma base estructural, lo que aumentaría es la distribución de carga polarizada al aumentar el largo de la cadena.

La tabla 4.1 muestra las propiedades de los solutos, calculadas por COSMOthermX (a 25°C y 1 atm) y usadas en la simulación, donde también se presentan los puntos de ebullición experimentales (BP_{Exp}) y su error relativo porcentual ($(BP - BP_{Exp}) / BP_{Exp} * 100 \%$).

Soluto	Density (g/ml)	Mol Weight	COSMO -Volume	BP (°C)	BP_{Exp} (°C)	Error BP (%)
Ácido Palmítico	0.88	256.43	379.22	357.29	350.00	2.08
Ácido Esteárico	0.87	284.48	422.76	372.12	374.00	-0.50
Ácido Oleico	0.88	282.46	418.05	364.04	359.85	1.16
Ácido Linoleico	0.89	280.45	412.17	373.41	354.85	5.23
Glutamina	1.24	146.15	170.66	564.03	-	-
D-glucosa	1.44	180.16	194.12	415.15	343.85	20.74
Clorofila a	1.06	888.45	1132.34	554.41	-	-
Trioleína	0.89	885.44	1289.40	431.14	623.65	-30.87

TABLA 4.1: Propiedades de los solutos

Los puntos de ebullición experimentales son extraídos de la base de datos DIPPR Project 801, 2021 [71]. La glutamina y la clorofila no se encuentran en la base de datos y se descartan sus puntos de ebullición pues ambas se descomponen antes de ebullición, la glutamina se descompone a 184-185 °C [72] o en pH sobre 6 [73] y la clorofila a a temperaturas sobre 60°C [36, 74].

En general el error del modelo predictivo COSMO-RS para el punto de ebullición es relativamente bajo. Un mayor error en la predicción del punto de ebullición de la d-glucosa y trioleína puede deberse a las diferencias entre los puntos de ebullición de los diferentes conformeros para cada compuesto, 9 y 6 respectivamente.

4.2. Coeficientes de partición

En primer lugar, en la tabla 4.2 se presentan los coeficientes de actividad a dilución infinita, como $\ln(\gamma^\infty)$, de los compuestos involucrados en el proceso sobre los solventes a probar.

Solventes	Ácido Palmítico	Ácido Esteárico	Ácido Oleico	Ácido Linoleico	Glutamina	D-glucosa	Clorofila a	Trioleína
H ₂ O	18.57	21.5	20.1	18.32	-1.87	-2.78	40.62	56.27
CHCl ₃	2.07	2.02	1.82	1.8	20.73	14.16	-0.18	-5.03
methanol	2.58	3.22	2.66	2.14	2.11	-1.36	8.26	11.37
ethanol	1.13	1.5	1.12	0.79	4.29	-0.14	6.63	8.64
propanone	1.69	2.21	1.51	0.8	13.6	1.66	7.9	11.11
DMF	0.73	1.4	0.77	-0.04	9.72	-4.23	7.34	12.46
CHCl ₃ + methanol (2:1)	-1.22	-1.21	-1.46	-1.63	4.97	2.87	-2.2	-4.21
DMSO	2.77	3.85	3.14	2.09	3.96	-9.11	11.89	19.32
anisole	1.73	1.75	1.51	1.38	20.07	9.1	4.3	0.57
cyclohexane	4.32	4.2	4.37	4.68	31.18	17.08	12.71	2.84
dibutyl ether	-1.05	-1.38	-1.32	-1.2	24.49	11.25	5.14	0.31
ETBE	-1.68	-2.01	-2.03	-2.05	22.84	10.2	2.37	-0.54
ethyl butyrate	-0.39	-0.45	-0.72	-0.89	19.57	5.85	1.33	0.68
ethyl cyclopentane	4.32	4.21	4.37	4.67	30.9	16.89	12.78	2.97
n-heptane	4.35	4.25	4.41	4.7	30.98	16.85	12.98	3.1
n-hexyl acetate	-0.76	-0.87	-1.04	-1.13	20.05	5.51	1.81	0.09
isoamyl acetate	-0.58	-0.64	-0.88	-1.03	19.38	5.3	1.37	0.57
isobutyl acetate	-0.48	-0.51	-0.79	-0.99	18.95	5.04	1.46	1.02
methyl amyl acetate	-0.71	-0.8	-1	-1.1	20.02	5.43	1.6	0.38
methylcyclohexane	4.32	4.22	4.38	4.69	30.91	16.93	12.63	2.97
n-butyl acetate	-0.57	-0.61	-0.9	-1.1	18.91	5.08	1.05	0.81
n-butyl propionate	-0.54	-0.64	-0.85	-0.97	20.02	6.53	2.08	0.19
n-pentyl propionate	-0.64	-0.77	-0.94	-1.01	20.36	6.69	2.18	0.01
o-xylene	3.03	3.02	2.94	2.99	23.7	12.37	5.62	-0.12
p-cymene	3.14	3.11	3.08	3.18	24.96	13.06	6.58	0.21
dipentene	2.31	2.17	2.21	2.35	26.26	12.57	7.74	0.75
toluene	2.86	2.85	2.75	2.78	22.71	11.98	5.67	-0.62
α -pinene	3.11	2.94	3.07	3.29	28.66	14.77	10.18	2.04
hexane	4.33	4.22	4.38	4.67	31.09	16.88	13.08	2.98
ethyl acetate	0.29	0.47	-0.04	-0.49	17.01	3.55	2.64	4.49
2-MeTHF	-2.47	-2.69	-2.87	-2.94	19.98	3.77	0.98	-1.17

TABLA 4.2: Coeficientes de actividad a dilución infinita como $\ln(\gamma^\infty)$

A partir de los valores de $\ln(\gamma^\infty)$ se puede estimar de forma preliminar que solventes tendrán una mayor afinidad para disolver los lípidos, ya que el rango de concentración de dilución infinita define un extremo de no idealidad en solución, en este caso, en el cual los lípidos se encuentran totalmente diluidos en los solventes, es decir, la concentración de los lípidos tiende a cero en los solventes.

Una desviación positiva respecto del comportamiento de una solución ideal, esto es valores mayores que 1 para el coeficiente de actividad, indica que las moléculas en solución experimentan fuerzas predominantemente repulsivas y la volatilidad de los componentes en mezcla será mayor que de los componentes puros en las mismas condiciones de presión y temperatura. Debido a esto se buscan valores de $\ln(\gamma^\infty)$ menores o iguales a 0, es decir, $0 < \gamma^\infty \leq 1$ para los lípidos a dilución infinita en los solventes.

Por lo que se ve en la tabla 4.2, de acuerdo a los resultados obtenidos por el método COSMO-RS y el programa COSMOthermX22, valores pequeños de $\ln(\gamma^\infty)$, aparentemente $\lesssim 5$, como para el hexano, son suficientes para mantener una solución homogénea estable entre los solventes y los lípidos diluidos. Una solución homogénea estable es factible toda vez que la energía de Gibbs disminuya y en la ecuación para calcular la energía de Gibbs 2.20 la contribución de $\sum_i x_i \ln x_i$ es siempre negativa, por lo que puede que aunque el sistema desvíe positivamente respecto a la idealidad ($g^E > 0$) aún no alcance valores positivos de la función $\Delta\tilde{G}$. Además, los coeficientes de actividad a dilución infinita en este caso solo definen el extremo en que la fracción molar del solvente tiende a 1, por lo que puede que a fracciones menores de solvente disminuya aún más la energía de Gibbs y la curva de la energía de mezclado se encuentre por debajo de la línea de los sistemas no mezclados. De todas formas, La miscibilidad completa se obtiene cuando $g^E < 0$ y monótono, lo que establece un régimen de afinidad o atracción entre moléculas.

La clorofila a demuestra tener bastante afinidad con el cloroformo y con la mezcla cloroformo + metanol (0.66 fracción molar $CHCl_3$) como también se demostró en [23]. Por otro lado, también muestra cierta afinidad con etanol, DMF, acetona, metanol, DMSO (en orden decreciente de afinidad aparente) como también se muestra en [14, 23, 36-39, 41, 43], probablemente esta afinidad no se refleje de forma tan notoria en este caso debido a que el modelo creado de la clorofila a es como molécula neutra y estos solventes funcionen mejor con la molécula de clorofila a disociada en protón (Mg^{+2}) y anión, sobre todo el solvente polar DMSO que funciona de una manera bastante fuerte no necesitando lisis celular, lo que también lleva a una mayor degradación de la clorofila a y presenta ausencia de lípidos en el extracto [23].

Los lípidos tienen valores altos de $\ln(\gamma^\infty)$ en el agua, aún más altos para la trioleína, la cual representa a los triglicéridos, que para los ácidos grasos, esto indica la insolubilidad de los lípidos en agua o en solventes con una polaridad cercana o mayor. Mientras que la glutamina y dextrosa tienen valores incluso negativos en agua, demostrando su alta afinidad con esta. La clorofila a por su parte demuestra una alta insolubilidad en agua, mayor a los ácidos grasos libres y cercana a los triglicéridos, esto puede deberse a la larga cadena alifática y la estructura de forbina que posee, entregando una alta distribución de carga apolar a la molécula. Los valores de $\ln(\gamma^\infty)$ en agua son principalmente importantes para el cálculo de coeficientes de partición, que representan la preferencia de solución del soluto con el solvente respecto al agua.

En la tabla 4.3 se presentan los coeficientes de partición como $\log_{10}(K_i)$. Donde valores mayores a 5.9 parecen indicar una buena preferencia por la solubilidad en el solvente respecto al agua y valores altos de coeficientes de partición también tienden a coincidir con altas distribuciones de polaridad de carga apolar para solventes apolares, donde los ácidos esteárico (C18) y oleico (C18:1n9) tienen mayores valores de coeficiente de partición y los ácidos palmítico (C16:0) y linoico (C18:2n6) valores menores, en tal orden, al igual que sus distribuciones polares de carga en el

($\sigma - Profile$). La clorofila a y la trioleína por su parte poseen los valores más altos de coeficiente de partición, así como también poseen la mayor distribución de carga apolar. La glutamina y la dextrosa muestran tener los coeficientes de partición más bajos corroborando su preferente afinidad por el agua en lugar de solventes más apolares.

Solventes	Ácido Palmítico	Ácido Esteárico	Ácido Oleico	Ácido Linoleico	Glutamina	D-glucosa	Clorofila a	Trioleína
<i>H₂O</i>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>CHCl₃</i>	7.16	8.46	7.94	7.18	-9.82	-7.36	17.72	26.62
methanol	6.94	7.94	7.57	7.03	-1.73	-0.62	14.05	19.50
ethanol	7.57	8.68	8.24	7.61	-2.68	-1.15	14.76	20.69
propanone	7.33	8.38	8.07	7.61	-6.72	-1.93	14.21	19.61
DMF	7.75	8.73	8.39	7.97	-5.04	0.63	14.45	19.03
<i>CHCl₃</i> + methanol (2:1)	8.59	9.86	9.36	8.67	-2.97	-2.46	18.60	26.27
DMSO	6.86	7.66	7.36	7.05	-2.53	2.75	12.48	16.05
anisole	7.31	8.58	8.07	7.36	-9.53	-5.16	15.78	24.19
cyclohexane	6.19	7.51	6.83	5.92	-14.36	-8.62	12.12	23.20
dibutyl ether	8.52	9.93	9.30	8.48	-11.45	-6.10	15.41	24.30
ETBE	8.79	10.21	9.61	8.85	-10.73	-5.64	16.61	24.68
ethyl butyrate	8.23	9.53	9.04	8.35	-9.31	-3.75	17.07	24.14
ethyl cyclopentane	6.19	7.51	6.83	5.93	-14.23	-8.54	12.09	23.15
n-heptane	6.17	7.49	6.81	5.91	-14.27	-8.52	12.01	23.09
n-hexyl acetate	8.39	9.71	9.18	8.45	-9.52	-3.60	16.86	24.40
isoamyl acetate	8.32	9.61	9.11	8.40	-9.23	-3.51	17.05	24.19
isobutyl acetate	8.27	9.56	9.07	8.39	-9.04	-3.40	17.01	24.00
methyl amyl acetate	8.37	9.69	9.16	8.43	-9.51	-3.57	16.95	24.27
methylcyclohexane	6.19	7.50	6.82	5.92	-14.24	-8.56	12.16	23.15
n-butyl acetate	8.31	9.60	9.12	8.43	-9.03	-3.41	17.19	24.09
n-butyl propionate	8.30	9.61	9.10	8.38	-9.51	-4.04	16.74	24.36
n-pentyl propionate	8.34	9.67	9.13	8.40	-9.66	-4.11	16.70	24.43
o-xylene	6.75	8.03	7.45	6.66	-11.10	-6.58	15.20	24.49
p-cymene	6.70	7.99	7.39	6.58	-11.65	-6.88	14.78	24.35
dipentene	7.06	8.39	7.77	6.94	-12.22	-6.67	14.28	24.11
toluene	6.82	8.10	7.53	6.75	-10.68	-6.41	15.18	24.71
α -pinene	6.71	8.06	7.39	6.53	-13.26	-7.62	13.22	23.55
hexane	6.18	7.50	6.83	5.93	-14.32	-8.54	11.96	23.15
ethyl acetate	7.94	9.13	8.74	8.17	-8.20	-2.75	16.50	22.49
2-MeTHF	9.14	10.51	9.97	9.23	-9.49	-2.84	17.22	24.95

TABLA 4.3: Coeficientes de partición como $\log_{10}(K_i)$

Notar que solventes más polares como metanol, etanol, acetona, DMF y DMSO también tienen coeficientes de partición relativamente altos para los ácidos carboxílicos, la clorofila a y la trioleína, comparados con los otros solventes. Esto puede deberse a las interacciones resultantes de las zonas polares de estas moléculas (interrupción de los dímeros en los ácidos carboxílicos) y la baja solubilidad o alto coeficiente de actividad de los solutos a dilución infinita en agua. Sin embargo,

solutos polares como la glutamina y la dextrosa no muestran un alto coeficiente de partición con estos solventes polares, en parte debido a su alta solubilidad en agua.

Para el hexano, uno de los solventes de referencia para la extracción de lípidos, se comprueban sus coeficientes de partición favorables [6, 24-26], de forma análoga que para los terpenos como el limoneno, p-cimeno y α -pineno [6, 20, 29, 30], otros solventes con coeficientes de partición cercanos a estos deberían a priori funcionar bien, aunque también esto depende de las propiedades físicas de estos.

4.3. Propiedades de los solventes

Solventes	Density (g/ml)	Viscosity (cP)	Mol Weight	COSMO -Volume	BP (°C)	BP_{Exp} (°C)	Error BP (%)
H_2O	0.89	0.90	18.02	25.86	114.31	100.00	14.31
$CHCl_3$	1.48	0.51	119.38	104.73	60.29	61.18	-1.45
methanol	0.73	2.28	32.04	49.70	54.75	64.55	-15.18
ethanol	0.76	3.01	46.07	71.33	80.49	78.39	2.68
propanone	0.81	0.63	58.08	87.19	67.31	56.07	20.05
DMF	0.9	1.36	73.09	102.96	163.90	153.00	7.12
DMSO	1.13	2.90	78.13	99.41	183.31	189.00	-3.01
anisole	0.97	2.16	108.14	146.34	152.16	153.70	-1.00
cyclohexane	0.75	0.38	84.16	130.86	71.00	81.00	-12.35
dibutyl ether	0.77	1.11	130.23	203.08	132.83	140.00	-5.12
ETBE	0.76	0.71	102.18	158.19	77.43	72.00	7.55
ethyl butyrate	0.88	1.50	116.16	163.84	117.88	121.50	-2.98
ethyl cyclopentane	0.75	0.45	98.19	154.61	93.69	103.00	-9.04
n-heptane	0.67	0.41	100.2	169.33	89.88	98.50	-8.75
n-hexyl acetate	0.88	3.08	144.21	207.3	167.91	171.50	-2.09
isoamyl acetate	0.88	2.04	130.19	185.05	145.25	142.50	1.93
isobutyl acetate	0.88	1.57	116.16	163.72	119.08	116.50	2.22
methyl amyl acetate	0.87	2.23	144.21	207.57	151.05	147.50	2.41
methylcyclohexane	0.77	0.48	98.19	152.31	97.95	100.90	-2.93
n-butyl acetate	0.89	1.69	116.16	163.75	126.28	126.40	-0.10
n-butyl propionate	0.88	2.17	130.19	185.31	144.22	146.40	-1.49
n-pentyl propionate	0.87	2.80	144.21	207.07	166.61	169.00	-1.42
o-xylene	0.85	1.29	106.17	156.11	148.97	144.50	3.09
p-cymene	0.85	1.91	134.22	200.21	178.77	177.10	0.95
dipentene	0.83	1.92	136.23	205.72	173.85	176.00	-1.22
toluene	0.85	0.91	92.14	135.34	115.95	110.60	4.84
α -pinene	0.85	1.13	136.23	198.69	151.39	155.00	-2.33
hexane	0.65	0.31	86.18	147.62	60.07	68.70	-12.57
ethyl acetate	0.91	1.02	88.11	120.28	81.26	75.00	8.34
2-MeTHF	0.88	0.74	86.13	123.33	80.51	78.00	3.21

TABLA 4.4: Propiedades físicas de los solventes de prueba.

Una vez que se comprueban los coeficientes de partición para los solventes, se detallan las propiedades físicas de los solventes en la tabla 4.4. Los puntos de ebullición experimentales de los solventes son obtenidos de [71] [57] [25].

El error en la predicción del punto de ebullición del agua lleva a usar el modelo del agua disponible en la base de datos APV110 PURE37 de Aspen Plus para el método COSMOSAC, aunque en general el error en la estimación del punto de ebullición es relativamente bajo.

Se puede notar que ninguno de los solventes presenta un punto de ebullición superior a 200°C para evitar la degradación de los lípidos y la diferencia entre el punto de ebullición de los solventes y los lípidos es alta, mientras menor sea el punto de ebullición de los solventes menos calor se necesita para separarlos de los lípidos en la columna de stripping. Por otro lado, la viscosidad predicha generalmente está por debajo de 3 cP e idealmente por debajo de 2 cP y la densidad es menor a 1 g/ml excepto para el cloroformo y el DMSO.

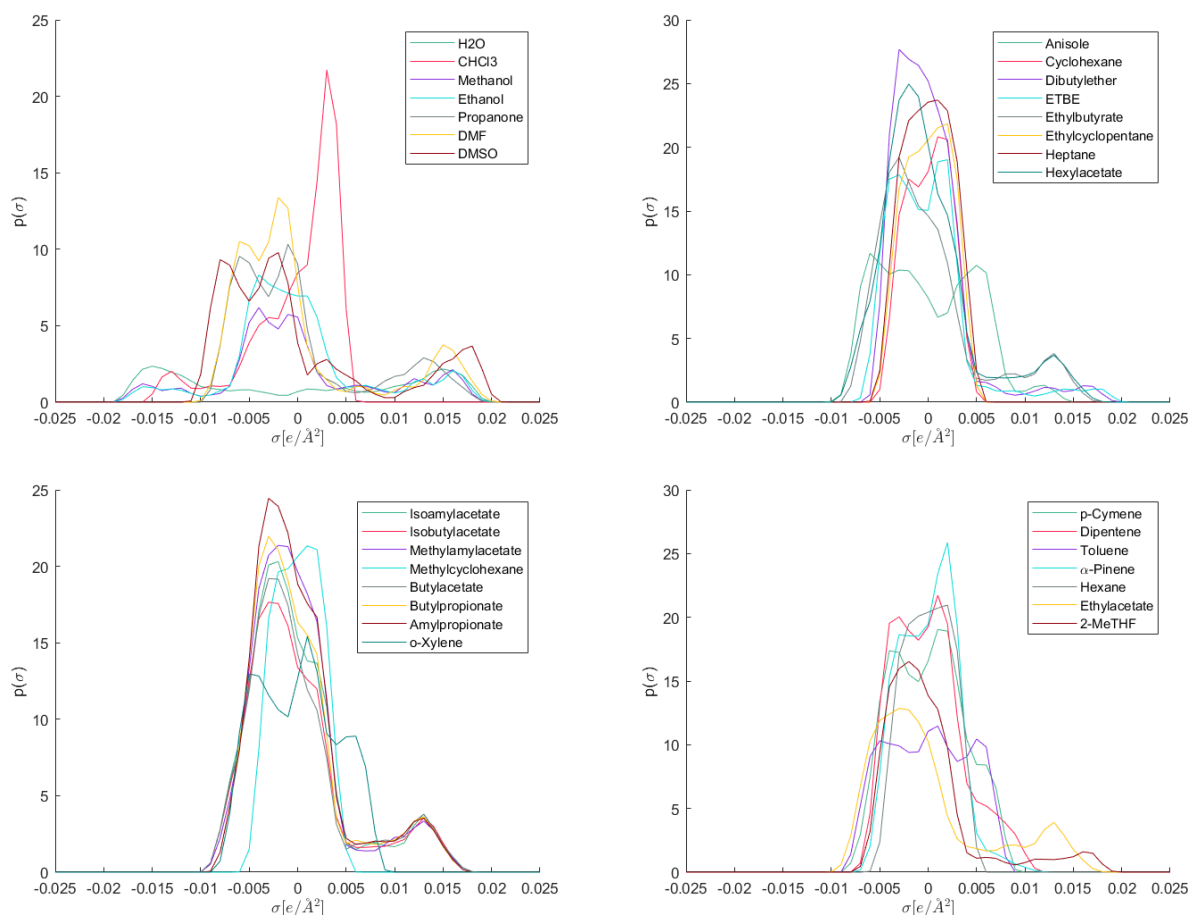


FIGURA 4.2: Perfiles sigma de los solventes.

Los perfiles sigma se detallan en la figura 4.2, los cuales sirven para llevar estos solventes a la simulación en Aspen Plus y para observar su distribución de carga polarizada con respecto a los solutos, recordando que *“lo semejante disuelve a lo semejante.”* [33].

En la primera figura se presenta el agua con los demás solventes polares, excepto por el cloroformo. Estos son más que nada considerados para hacer comparaciones con datos experimentales de extracción de clorofila y el cloroformo para hacer comparaciones de extracción de clorofila y lípidos. Para el agua se puede ver como su polaridad se ve representada por dos picos de distribución de carga polarizada $p(\sigma)$ en las densidades de carga σ con valores de -0.015 y 0.015; las cuales corresponden al extremo positivo de la molécula, dador de enlaces de hidrógeno y aceptor de electrones (-0.015) y al extremo negativo de la molécula aceptor de enlaces de hidrógeno y donador de electrones, cargado por el átomo de oxígeno, (0.015); esta distribución no alcanza valores mayores a 2.5 ya que la molécula de agua es pequeña con solo un átomo de oxígeno para entregar densidad positiva sobre la superficie y dos hidrógenos para la densidad negativa sobre la superficie de la molécula.

El etanol y el metanol tienen una mayor distribución apolar debido a la cadena de carbono asociada al grupo funcional hidroxilo (-OH) propio de los alcoholes, aunque sigue teniendo un pico de densidad positiva cercano a 0.015 producto de este último. Algo parecido sucede con la acetona con una distribución un poco mayor en la región apolar y en la densidad positiva de la superficie cercana a 0.015 debido a la polaridad negativa del oxígeno y así también con el DMSO y DMF. Para el cloroformo se puede apreciar una pequeña distribución $p(\sigma)$ cercana a -0.015 producida por su átomo de hidrógeno y en mayor parte una distribución apolar asociada a los átomos de cloro que cancelan sus momentos dipolares entre sí.

Los demás solventes destacan por tener una distribución mayormente centrada en la zona apolar, y algunos con una pequeña parte de su distribución repartida cerca de 0.015. El hexano por ejemplo, tiene una distribución puramente apolar, de lo cual se puede atribuir su buen desempeño como solvente para solutos apolares. Los terpenos también se remarcan por su distribución casi enteramente apolar, de lo cual también se atribuye su buen desempeño como solventes para componentes apolares.

4.4. Energía de Gibbs de exceso y ELV

Los coeficientes de actividad a dilución infinita y los coeficientes de partición aproximados por este caracterizan un extremo de la interacción de mezcla de los solutos con los solventes. Para una descripción más detallada de mezcla se requiere de la energía de Gibbs y de los equilibrios líquido-vapor o líquido-líquido.

El análisis de equilibrio y estabilidad por medio de la energía de Gibbs y ELV se realiza entre los solventes y el agua, como contraparte insoluble para los lípidos, con el fin de comprobar su inmiscibilidad y buscar una mejor separación por medio de puntos azeotrópicos. Para representar esto se toma como ejemplo la mezcla de limoneno y agua, el cual si bien a priori puede ser una buena opción de solvente sustentable su alto punto de ebullición puede no ser favorable energéticamente.

Es usual en algunos casos disminuir la presión del sistema para así disminuir el punto de ebullición de un compuesto o mezcla, lo que también es bastante costoso en equipamiento y energía. Sin embargo, en la figura 4.3, donde se muestra el equilibrio líquido-vapor del dipenteno (limoneno) con el agua a diferentes presiones, si bien se puede apreciar que esto es cierto, también se puede ver que gracias al punto azeotrópico en 0.92 de fracción molar de agua se puede lograr una disminución de temperatura mucho mayor que con la condición de vacío también propuesta en [25]. Por esto, usar el punto azeotrópico puede ser más beneficioso en términos de ahorrar energía y costos. Además, todos los solventes preseleccionados por [25] poseen puntos azeotrópicos con el agua. Sin embargo, no todos los puntos azeotrópicos pueden llegar a ser realmente útiles, ya que es necesario agregar agua al sistema, su utilidad dependerá de la diferencia entre el punto de ebullición a la fracción molar de agua a la salida de la columna de extracción y el punto de ebullición del punto azeotrópico, si esta diferencia de temperatura no logra una diferencia significativa en el ahorro de energía del rehervidor en la columna de stripping y supera los gastos que implican agregar una corriente extra de agua, este no será viable.

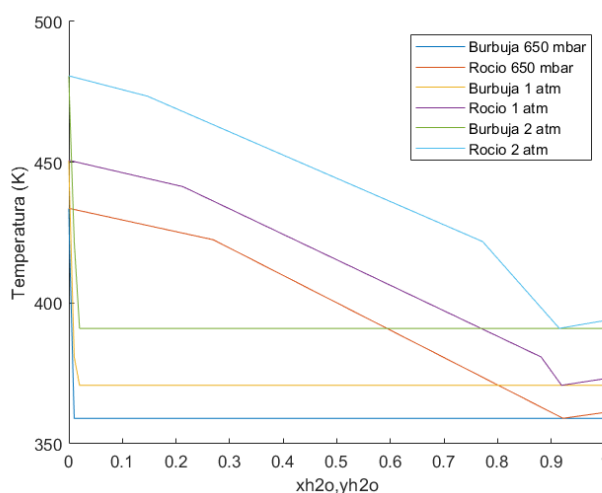


FIGURA 4.3: ELV Dipenteno-Agua a diferentes presiones del modelo predictivo COSMO-RS y el programa COSMOthermX22.

De la figura 4.4 se puede deducir que hay una inmiscibilidad absoluta entre el agua y el dipenteno, ya que toda posibilidad de mezcla homogénea tiene mayor energía de mezclado que el sistema no mezclado, así nunca una solución homogénea es posible. Lo que implica un ELL entre las dos fases inmiscibles de agua y dipenteno, esto también sucede para todos los lípidos preseleccionados por [25].

Así el coeficiente de partición representa la diferencia de afinidad entre dos fases inmiscibles y ayuda a la predicción del $\ln \gamma^\infty$.

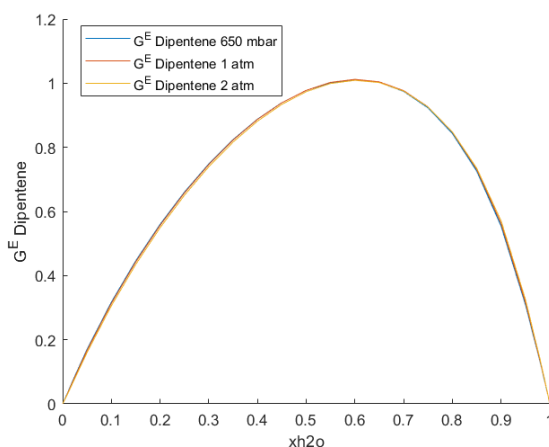


FIGURA 4.4: G^E Dipentene-Agua a diferentes presiones del modelo predictivo COSMO-RS y el programa COSMOthermX22.

4.5. Diseño y simulación del proceso de extracción

Ya caracterizados los compuestos involucrados, el diseño 3.7 y la simulación 3.9 del proceso de extracción. Se obtienen los siguientes resultados de la simulación: para los solventes y el agua en la tabla 4.5, para las condiciones de la columna de stripping y consumos energéticos en la tabla 4.6 y para la extracción de componentes en la tabla 4.7.

Se intentó utilizar la menor cantidad de solvente en la alimentación para su respectiva simulación, una menor cantidad de solvente implica una mayor temperatura en el producto de fondo de la columna de stripping y también es necesario un mínimo de solvente para el funcionamiento de la columna de extracción, lo cual también se ayuda con el reciclaje del solvente. Así, para cada simulación se ajustó la menor cantidad de solvente alimentado para mantener la temperatura del producto de fondo de la columna de stripping debajo de 240°C , con una diferencia de temperatura de 10°C con el límite de degradación térmica de 250°C para los lípidos, y para el buen funcionamiento de la columna de extracción. Una menor cantidad de solvente alimentado logra también un menor costo económico e impacto ambiental del proceso.

Así como la cantidad de solvente alimentado, el solvente que se va por el producto de fondo o por el refinado también varía dependiendo del mismo, con respecto al ELL y la inmiscibilidad de la mezcla. Por balance de materia el solvente alimentado es igual a la suma del solvente del producto de fondo y el solvente del refinado, mientras más cantidad de solvente se alimenta y menos se va por el producto de fondo, más solvente sale por el refinado. Una segunda columna de stripping para recuperar el solvente del refinado podría ser una opción, pero no es la idea, ya que esta es muy costosa y los ELL y ELV seguirían siendo prácticamente los mismos, hasta comparando con los sistemas con azeótropo varía muy poco el solvente por el refinado, por lo que se pretende que el solvente sea lo suficientemente eficiente sin necesidad de una segunda columna de stripping, además por balance de materia una columna de stripping extra solo aumentaría un poco el solvente en el producto de fondo y disminuiría la pureza de los lípidos.

Solvente	Solvente en el proceso			Agua en el proceso					
	Solvente alimentado (kg/h) [1]	Solvente fondo strp (kg/h) [7]	Solvente recirculado (kg/h) [8]	x_{agua} tope ext [5]	Agua AZ (kg/h) [4-AGUAZ]	x_{agua} entrada strp [6]	x_{agua} punto azeotrópico	Agua fondo strp (kg/h) [7]	Agua recirculada (kg/h) [8]
anisole	600	187.57	12602.75	0.09	0	0.09	0.85	0.00	209.84
anisole AZ	600	147.83	2329.86	0.16	1700	0.78	0.85	0.00	1796.82
cyclohexane	50	34.72	8595.83	0.01	0	0.01	0.30	0.00	16.48
dibutyl ether	400	360.48	9553.10	0.48	0	0.48	0.76	0.17	1371.22
dibutyl ether AZ	400	357.32	4151.96	0.45	1500	0.75	0.76	0.26	2094.03
ETBE	500	160.13	5625.07	0.55	0	0.55	0.25	0.72	1335.79
ethyl cyclopentane	50	44.03	10097.83	0.01	0	0.01	0.49	0.00	16.01
ethyl cyclopentane AZ	50	42.73	4876.20	0.02	950	0.49	0.49	0.00	969.62
n-heptane	40	36.92	10154.64	0.01	0	0.01	0.45	0.00	15.68
n-heptane AZ	40	37.41	5309.65	0.02	870	0.46	0.45	0.00	888.48
n-hexyl acetate	1200	523.21	359.07	0.49	0	0.49	0.92	0.06	188.99
n-hexyl acetate AZ	800	111.64	2.85	0.38	300	0.78	0.92	13.13	352.45
methyl amyl acetate	1000	344.29	79.90	0.41	0	0.41	0.85	0.16	99.34
methyl amyl acetate AZ	1000	309.78	646.20	0.47	900	0.84	0.85	0.29	1084.48
methylcyclohexane	50	42.80	10075.09	0.01	0	0.01	0.47	0.00	15.89
methylcyclohexane AZ	50	42.00	5136.57	0.02	900	0.47	0.47	0.00	919.26
n-pentyl propionate	1000	492.95	7453.03	0.65	0	0.65	0.91	0.03	2017.48
o-xylene	200	144.74	12659.27	0.01	0	0.01	0.79	0.00	33.75
o-xylene AZ	200	139.46	2518.04	0.07	1700	0.76	0.79	0.00	1738.47
p-cymene	300	291.17	18100.32	0.01	0	0.01	0.92	0.00	27.90
p-cymene AZ	300	288.77	842.17	0.14	2300	0.91	0.92	0.00	2340.70
dipentene	250	242.05	17326.94	0.01	0	0.01	0.92	0.00	31.84
dipentene AZ	250	240.62	2146.05	0.08	2000	0.83	0.92	0.00	2036.76
toluene	175	69.42	9905.28	0.02	0	0.02	0.56	0.00	36.52
α -pinene	160	156.73	15795.98	0.01	0	0.01	0.81	0.00	20.13
α -pinene AZ	160	155.16	2468.66	0.06	1750	0.80	0.81	0.00	1779.16
hexane	35	28.46	8666.71	0.01	0	0.01	0.21	0.00	16.50
2-MeTHF	1200	136.64	45.88	0.35	0	0.35	0.30	0.52	70.00

TABLA 4.5: Solvente y agua en la simulación.

El solvente recirculado, al igual que en los casos anteriores, al ser el mismo proceso en la mayoría de los casos, también depende del tipo de solvente y varía si es que se agrega agua adicional al sistema para alcanzar el punto azeotrópico. Por balance de masa el solvente alimentado a la columna de extracción es la suma entre el solvente recirculado y el solvente alimentado. La corriente adicional de agua para el punto azeotrópico disminuye el solvente recirculado, si bien hay una relación directa entre el solvente alimentado y el solvente recirculado, no se ve una relación directa entre el solvente del producto de fondo y el solvente recirculado, esta relación es propia del ELV y por eso se desplaza la fracción de solvente recirculado al aumentar la fracción molar del agua para alcanzar el punto azeotrópico.

En general la fracción molar de agua en el tope de la columna de extracción es baja y varía ligeramente al agregar agua para el punto azeotrópico, aunque aumente bastante el reciclo de agua, esto indica la estabilidad del ELL debido a la inmiscibilidad del solvente con el agua.

El agua en el proceso se maneja tal que, se compara la fracción molar de agua en el tope de la columna de extracción con la fracción molar de agua en el punto azeotrópico con el solvente, predecido por COSMOthermX22, y de manera conveniente se agrega un flujo de agua extra para

acercarse a la fracción molar de agua del punto azeotrópico a la entrada de la columna de stripping. Es conveniente agregar este flujo extra de agua cuando la diferencia de temperatura entre el punto de ebullición con y sin esta es el suficiente para permitir un ahorro de energía en el rehervidor superior al costo de agregar la corriente extra de agua. Ya que diferentes solventes requieren diferentes cantidades de agua para alcanzar su punto azeotrópico y tienen diferentes resistencias al calor es difícil hacer un estimado de una diferencia de temperatura mínima para la cual este resulte beneficioso, esto se puede ejemplificar con los solventes "dibutyl ether", "ethyl cyclopentane" y "n-heptane".

El dibutyl ether disminuye la temperatura del tope de la columna de stripping en 14.35°C , es decir, la temperatura de evaporación del solvente, al acercarse a su punto azeotrópico; el ELV predicho por COSMOthermX22 estima una temperatura de 92.62°C para una fracción molar de 0.76 de agua, que es menor a la que estima AspenPlusV11, lo cual también sucede de forma similar para los demás compuestos, de esto se puede inferir que las fracción molares de los demás componentes en mezcla afectan el ELV y/o que el método COSMOSAC de AspenPlusV11 no coincide completamente con el modelo COSMO-RS de COSMOthermX22 más actualizado. El dibutyl ether con una menor diferencia de temperatura logra un mayor ahorro energético que el ethyl cyclopentane y el n-heptane, con una diferencia de temperatura un poco mayor a 20°C para estos últimos agregar el punto azeotrópico no resulta muy rentable mirando sus consumos energéticos. La energía del condensador es menos costosa por lo que su ahorro es un poco menos relevante que para el rehervidor, el diámetro de la columna de stripping aumenta un poco con AZ, lo que puede ser un costo importante en los equipos y las energías de las bombas son muy bajas y varían muy poco.

Por otro lado, el anisol, o-xylene y los terpenos como p-cymene, dipentene y α -pinene logran un ahorro mayor a 500 kW en el rehervidor al aplicar su punto azeotrópico con un diferencia de temperatura superior a 50°C , el mayor ahorro lo logra el p-cymene con $\Delta T = 93^{\circ}\text{C}$ y 1404 kW, seguido por el dipenteno con $\Delta T = 68^{\circ}\text{C}$ y 1204 kW. Los demás solventes a los cuales no se les aplicó el punto azeotrópico fue debido a que su ΔT era menor a 12°C o su simulación no funcionó.

Las razones molares de destilado a alimentación se mantienen en 0.95 para la mayoría de los casos para recuperar la mayor cantidad de solvente y agua por el tope de la columna y así purificar el producto de fondo con los lípidos. En algunos casos, como con n-hexyl acetate, methyl amyl acetate y 2-MeTHF, esta razón no pudo llevarse a 0.95 por que provocaba una temperatura sobre 250°C en el producto de fondo probablemente por una solubilidad mayor con el agua o interacciones intermoleculares desfavorables para la separación por evaporación, con el punto azeotrópico se pudo aumentar la razón molar y así la pureza de los lípidos.

En otros casos, como el ethyl butyrate, isoamyl acetate, isobutyl acetate, n-butyl acetate, n-butyl propionate, ethyl acetate, la simulación no pudo llevarse a cabo ya que no aceptaba el reciclo y sin este la temperatura de fondo estaba muy sobre 250°C o la columna de extracción tenía problemas de convergencia, estos solventes también resultan ser todos esteres, para los cuales puede que puedan disolver bien la trioleína, pero no los ácidos grasos debido a su polaridad, dentro de los solventes también hay otros esteres que si funcionaron y otros como el n-pentyl propionate, methyl amyl acetate, n-hexyl acetate con bastante solvente o con razones destilado a alimentación menores que 0.95. Los solventes polares como acetona, metanol, etanol, DMF y DMSO también fueron probados en la simulación, pero todos llevan a temperaturas superiores a 250°C en la columna de

stripping con razón de 0.95, probablemente sus interacciones polares con los ácidos carboxílicos interrumpen los dímeros y requieran más energía para su separación por evaporación, en cambio los solventes polares no afectan los dímeros y producto de interacciones moleculares más débiles se pueden separar más fácilmente. Por otro lado, el cloroformo también fue probado en la simulación, pero también lleva a temperaturas mayores a 250 °C a razón de 0.95, quizás su recuperación no puede ser tan alta.

Correr la simulación sin el reciclo resulta una buena práctica para comprobar la validez de los solventes, sin el reciclo disminuye la cantidad de solvente que ingresa a la columna de extracción, pero esto se puede solventar simplemente aumentando la cantidad de solvente alimentado hasta que sea adecuado y luego disminuirlo al agregar el reciclo para alcanzar una alimentación óptima de solvente a la columna de extracción, comentar también que quizás existan flujos de solvente alimentado un poco más óptimos de los que aquí se presentan, esto se puede resolver en otra investigación, ya que no es el objetivo principal de esta buscar la cantidad óptima más exacta para cada solvente y probablemente requiera más de un análisis experimental.

En general el agua por el fondo de la columna de stripping es muy baja, se logra una gran separación del agua con los lípidos producto de su diferencia de afinidad y punto de ebullición. Y el agua recirculada, la cual aumenta con el punto azeotrópico, depende del ELV de la mezcla, una mayor cantidad de agua producto de agregar la corriente de agua extra también ayuda a disminuir la temperatura de fondo de la columna de stripping y podría ayudar a mantener los equipos más limpios. En un principio se consideró usar parte de la corriente de refinado como agua para alcanzar el punto azeotrópico, el problema con esto es que también se recirculan parte de los otros componentes disminuyendo la pureza del producto final.

Para todos los solventes que se pudo realizar su simulación correctamente, se logró alcanzar casi una extracción total de los ácidos grasos, la clorofila a y la trioleína, solo con pequeñas variaciones para algunos en el tercer decimal de algunos ácidos grasos. Esta extracción tan alta probablemente tenga una disminución en su eficiencia en pruebas experimentales debido al bloqueo de la pared celular u otras variantes. La glutamina y la dextrosa mostraron su inmiscibilidad con los solventes apolares y su extracción fue bastante baja, exceptuando algunos solventes como el dibutyl ether, ETBE y n-pentyl propionate que extrajeron significativamente más dextrosa que los demás. Una mayor extracción de componentes que no sean lípidos afectan su pureza en el producto, la cual alcanza valores entre 0.63 y 0.85 (hexano) y puede ser muy levemente aumentada con el punto azeotrópico en algunos solventes. Los solventes que logran mayores purezas son cyclohexane, ethyl cyclopentane, n-heptane, methylcyclohexane, toluene y hexane con valores sobre 0.8.

Una propuesta para la clorofila, que muestra afectar más significativamente la pureza del producto, es que luego de la columna de extracción se haga una extracción ácido-base para purificar la mezcla [24] y que vaya a la columna de stripping sin clorofila ni impurezas, es mejor realizar esta extracción ácido-base después de la columna de extracción para evitar reacciones indeseadas en la mezcla y solubilizar nuevos compuestos con los solventes. Ya que purificar la mezcla no afectaría su composición lipídica principal la simulación también sería una referencia válida para la separación de una mezcla purificada.

Solvente	Condiciones columna de stripping				Consumos energéticos			
	Razón molar destilado/alim	Temperatura fondo strp (°C) [7]	Temperatura tope strp (°C) [8]	Diámetro (m)	Energía bomba 1 (kW)	Energía rehervidor (kW)	Energía condensador (kW)	Energía bomba 2 (kW)
anisole	0.95	222.99	148.76	2.4384	0.68	2323.73	-2115.00	1.25
anisole AZ	0.95	234.93	97.77	2.5908	0.27	1822.70	-1594.28	0.38
cyclohexane	0.95	217.58	71.64	2.1336	0.60	1275.79	-1088.17	0.89
dibutyl ether	0.95	231.96	122.17	2.7432	0.67	2648.71	-2395.77	1.22
dibutyl ether AZ	0.95	229.27	107.82	2.8956	0.41	2334.14	-2084.79	0.66
ETBE	0.95	224.32	94.28	2.5908	0.44	1943.35	-1724.10	0.73
ethyl cyclopentane	0.95	228.85	94.17	2.286	0.69	1542.21	-1339.89	1.12
ethyl cyclopentane AZ	0.95	231.15	70.83	2.4384	0.40	1469.73	-1227.24	0.63
n-heptane	0.95	228.36	90.44	2.286	0.76	1532.29	-1331.05	1.26
n-heptane AZ	0.95	227.24	69.59	2.4384	0.46	1453.03	-1214.60	0.76
n-hexyl acetate	0.60	232.25	129.40	1.0668	0.13	453.90	-189.71	0.05
n-hexyl acetate AZ	0.75	140.57	92.88	1.3716	0.10	362.79	-251.82	0.03
methyl amyl acetate	0.45	232.93	108.90	0.9144	0.11	325.28	-81.81	0.02
methyl amyl acetate AZ	0.90	234.29	99.93	2.1336	0.17	1096.87	-856.67	0.16
methylcyclohexane	0.95	237.95	98.29	2.286	0.68	1582.65	-1369.84	1.10
methylcyclohexane AZ	0.95	239.39	76.32	2.4384	0.41	1498.51	-1246.99	0.65
n-pentyl propionate	0.95	231.93	132.59	2.7432	0.53	2798.84	-2536.06	0.91
o-xylene	0.95	228.64	148.26	2.5908	0.75	2384.06	-2167.37	1.37
o-xylene AZ	0.95	230.56	96.22	2.5908	0.30	1824.32	-1584.20	0.45
p-cymene	0.95	231.95	179.86	2.8956	1.05	3411.81	-3172.06	1.97
p-cymene AZ	0.95	232.21	86.79	2.8956	0.25	2007.88	-1757.11	0.31
dipentene	0.95	233.87	174.71	2.7432	1.02	3193.17	-2957.01	1.93
dipentene AZ	0.95	234.10	106.63	2.7432	0.29	1989.35	-1731.72	0.43
toluene	0.95	233.41	116.31	2.4384	0.61	1759.31	-1546.59	1.07
α -pinene	0.95	227.56	150.79	2.5908	0.93	2511.01	-2296.33	1.67
α -pinene AZ	0.95	228.06	91.70	2.5908	0.28	1769.42	-1526.19	0.40
hexane	0.95	208.08	60.83	2.1336	0.69	1182.13	-1005.52	1.00
2-MeTHF	0.40	233.00	99.00	0.9144	0.10	276.13	-57.35	0.01

TABLA 4.6: Condiciones columna de stripping y consumos energéticos de la simulación.

Una propuesta más detallada para el tratamiento de la clorofila e impurezas, figura 4.5, sería primero agregar una base como NaOH o NaHCO_3 a la corriente resultante del tope de la columna de extracción lo cual hidrolizaría los triglicéridos y los convertiría junto con los ácidos grasos en sales de ácidos carboxílicos solubles en agua, esto separaría la mezcla en una fase acuosa y otra fase con el solvente [32]. Las impurezas no ácidas (e impurezas débilmente ácidas) permanecen en la fase del solvente, la cual se separa de la fase acuosa y se recircula a la columna de extracción. La fase acuosa luego se acidifica, con un ácido mineral que puede ser HCl o ácido sulfúrico [24], para regenerar los ácidos, los ácidos nuevamente insolubles en agua se disuelven en una nueva porción de solvente, calentados y mezclados para separarlos de un posible precipitado sólido donde queda la clorofila [24]. Finalmente, la nueva fase de solvente con ácidos grasos purificados es llevada a la columna de stripping para separar el solvente de los lípidos. A este nuevo sistema también se le podría agregar una corriente de agua extra para el punto azeotrópico y quizás recircular de alguna forma el ácido mineral o la base del paso anterior a la columna de stripping. Este proceso no es simulado debido a las reacciones que ocurren y las separaciones de distintas fases.

Solvente	Componentes fondo columna de stripping (kg/h) [7]								Pureza lípidos extraídos
	Ácido Palmítico	Ácido Esteárico	Ácido Oleico	Ácido Linoleico	Glutamina	D-glucosa	Clorofila a	Trioleína	
anisole	320.000	48.400	563.200	322.000	0.029	0.199	200.000	200.000	0.764
anisole AZ	320.000	48.400	563.200	322.000	0.595	0.164	200.000	200.000	0.782
cyclohexane	320.000	48.400	563.200	322.000	0.006	0.001	200.000	200.000	0.842
dibutyl ether	320.000	48.400	563.200	322.000	0.104	13.955	200.000	200.000	0.686
dibutyl ether AZ	320.000	48.400	563.200	322.000	0.064	4.630	200.000	200.000	0.690
ETBE	320.000	48.400	563.200	322.000	0.529	32.043	200.000	200.000	0.761
ethyl cyclopentane	320.000	48.400	563.200	322.000	0.004	0.000	200.000	200.000	0.837
ethyl cyclopentane AZ	320.000	48.400	563.200	322.000	0.026	0.002	200.000	200.000	0.838
n-heptane	320.000	48.400	563.200	322.000	0.002	0.000	200.000	200.000	0.841
n-heptane AZ	320.000	48.400	563.200	322.000	0.014	0.001	200.000	200.000	0.841
n-hexyl acetate	320.000	48.400	563.200	322.000	1.028	0.820	200.000	200.000	0.634
n-hexyl acetate AZ	320.000	48.400	563.200	322.000	1.949	0.125	200.000	200.000	0.793
methyl amyl acetate	320.000	48.400	563.200	322.000	1.212	0.259	200.000	200.000	0.697
methyl amyl acetate AZ	320.000	48.400	563.200	322.000	0.984	0.788	200.000	200.000	0.710
methylcyclohexane	320.000	48.400	563.200	322.000	0.004	0.000	200.000	200.000	0.838
methylcyclohexane AZ	320.000	48.400	563.200	322.000	0.024	0.001	200.000	200.000	0.838
n-pentyl propionate	320.000	48.400	563.200	322.000	2.764	29.577	200.000	200.000	0.633
o-xylene	319.999	48.400	563.200	322.000	0.013	0.002	200.000	200.000	0.784
o-xylene AZ	320.000	48.400	563.200	322.000	0.347	0.020	200.000	200.000	0.787
p-cymene	319.993	48.400	563.196	321.996	0.003	0.000	200.000	200.000	0.718
p-cymene AZ	320.000	48.400	563.200	322.000	0.847	0.031	200.000	200.000	0.719
dipentene	319.997	48.400	563.198	321.998	0.003	0.000	200.000	200.000	0.739
dipentene AZ	319.999	48.400	563.200	322.000	0.309	0.014	200.000	200.000	0.740
toluene	320.000	48.400	563.200	322.000	0.027	0.006	200.000	200.000	0.823
α -pinene	319.997	48.400	563.198	321.997	0.003	0.000	200.000	200.000	0.778
α -pinene AZ	320.000	48.400	563.200	322.000	0.207	0.008	200.000	200.000	0.779
hexane	320.000	48.400	563.200	322.000	0.004	0.000	200.000	200.000	0.846
2-MeTHF	319.705	48.392	562.890	321.506	0.558	0.153	200.000	200.000	0.788

TABLA 4.7: Extracción final de componentes de la simulación.

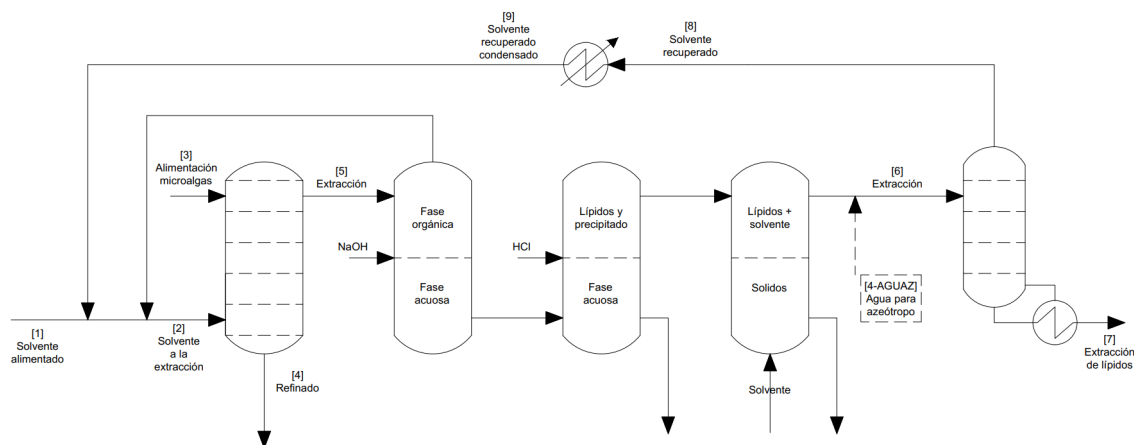


FIGURA 4.5: Propuesta de extracción ácido-base integrada al proceso.

4.6. Indicadores del proceso de extracción

Finalmente se tienen el análisis económico del proceso en las tablas 4.8 para las utilidades y 4.9 para los costos de inversión. Los indicadores técnicos y ambientales en la tabla 4.10.

Solvente	Costo solvente (USD/kg)	Costo flujo solvente (MUSD/año)	Costo agua AZ (MUSD/año)	Energía bomba 1 y 2 (MUSD/año)	Costo energía rehervidor (MUSD/año)	Costo agua condensador (MUSD/año)	Precio lípidos (MUSD/año)	Utilidades (MUSD/año)
anisole	\$ 9.00	\$ 45.360	\$ -	\$ 0.002	\$ 0.414	\$ 0.025	\$ 27.381	\$ -18.420
anisole AZ	\$ 9.00	\$ 45.360	\$ 0.026	\$ 0.001	\$ 0.324	\$ 0.019	\$ 27.381	\$ -18.350
cyclohexane	\$ 1.40	\$ 0.588	\$ -	\$ 0.002	\$ 0.227	\$ 0.013	\$ 27.381	\$ 26.551
dibutyl ether	\$ 4.50	\$ 15.120	\$ -	\$ 0.002	\$ 0.472	\$ 0.029	\$ 27.381	\$ 11.759
dibutyl ether AZ	\$ 4.50	\$ 15.120	\$ 0.023	\$ 0.001	\$ 0.416	\$ 0.025	\$ 27.381	\$ 11.796
ETBE	\$ 0.73	\$ 3.066	\$ -	\$ 0.001	\$ 0.346	\$ 0.021	\$ 27.381	\$ 23.947
ethyl cyclopentane	\$ 1.45	\$ 0.609	\$ -	\$ 0.002	\$ 0.275	\$ 0.016	\$ 27.381	\$ 26.479
ethyl cyclopentane AZ	\$ 1.45	\$ 0.609	\$ 0.015	\$ 0.001	\$ 0.262	\$ 0.015	\$ 27.381	\$ 26.480
n-heptane	\$ 1.90	\$ 0.638	\$ -	\$ 0.002	\$ 0.273	\$ 0.016	\$ 27.381	\$ 26.451
n-heptane AZ	\$ 1.90	\$ 0.638	\$ 0.013	\$ 0.001	\$ 0.259	\$ 0.015	\$ 27.381	\$ 26.454
n-hexyl acetate	\$ 2.00	\$ 20.160	\$ -	\$ 0.000	\$ 0.081	\$ 0.002	\$ 27.381	\$ 7.137
n-hexyl acetate AZ	\$ 2.00	\$ 13.440	\$ 0.005	\$ 0.000	\$ 0.065	\$ 0.003	\$ 27.381	\$ 13.868
methyl amyl acetate	\$ 2.00	\$ 16.800	\$ -	\$ 0.000	\$ 0.058	\$ 0.001	\$ 27.381	\$ 10.522
methyl amyl acetate AZ	\$ 2.00	\$ 16.800	\$ 0.014	\$ 0.000	\$ 0.195	\$ 0.010	\$ 27.381	\$ 10.361
methylcyclohexane	\$ 1.60	\$ 0.672	\$ -	\$ 0.002	\$ 0.282	\$ 0.016	\$ 27.381	\$ 26.409
methylcyclohexane AZ	\$ 1.60	\$ 0.672	\$ 0.014	\$ 0.001	\$ 0.267	\$ 0.015	\$ 27.381	\$ 26.412
n-pentyl propionate	\$ 3.00	\$ 25.200	\$ -	\$ 0.002	\$ 0.498	\$ 0.030	\$ 27.381	\$ 1.651
o-xylene	\$ 1.76	\$ 2.957	\$ -	\$ 0.002	\$ 0.424	\$ 0.026	\$ 27.381	\$ 23.971
o-xylene AZ	\$ 1.76	\$ 2.957	\$ 0.026	\$ 0.001	\$ 0.325	\$ 0.019	\$ 27.381	\$ 24.053
p-cymene	\$ 9.00	\$ 22.680	\$ -	\$ 0.003	\$ 0.607	\$ 0.038	\$ 27.380	\$ 4.052
p-cymene AZ	\$ 9.00	\$ 22.680	\$ 0.035	\$ 0.001	\$ 0.357	\$ 0.021	\$ 27.381	\$ 4.286
dipentene	\$ 7.50	\$ 15.750	\$ -	\$ 0.003	\$ 0.568	\$ 0.035	\$ 27.381	\$ 11.024
dipentene AZ	\$ 7.50	\$ 15.750	\$ 0.031	\$ 0.001	\$ 0.354	\$ 0.021	\$ 27.381	\$ 11.224
toluene	\$ 0.73	\$ 1.073	\$ -	\$ 0.002	\$ 0.313	\$ 0.018	\$ 27.381	\$ 25.974
α -pinene	\$ 4.50	\$ 6.048	\$ -	\$ 0.003	\$ 0.447	\$ 0.027	\$ 27.381	\$ 20.855
α -pinene AZ	\$ 4.50	\$ 6.048	\$ 0.027	\$ 0.001	\$ 0.315	\$ 0.018	\$ 27.381	\$ 20.972
hexane	\$ 1.10	\$ 0.323	\$ -	\$ 0.002	\$ 0.210	\$ 0.012	\$ 27.381	\$ 26.833
2-MeTHF	\$ 5.25	\$ 52.920	\$ -	\$ 0.000	\$ 0.049	\$ 0.001	\$ 27.356	\$ -25.613

TABLA 4.8: Análisis de utilidades del proceso

Del análisis económico se puede ver más a detalle la rentabilidad de cada solvente y de agregar una corriente extra de agua para su punto azeotrópico. El indicador clave en este caso son las utilidades anuales, el precio de los lípidos en general tiene poca variación ya que los solventes seleccionados para la evaluación tienen una gran capacidad de extracción. Los costos fijos se consideran aparte como la suma de los costos de los equipos instalados. Este análisis no contempla el costo de los trabajadores de la planta ni de las instalaciones anexas.

El costo del solvente es un factor determinante, así como la cantidad de solvente que se pierde por el refinado y la que se va con el producto, siempre se perderá una parte del solvente alimentado por el refinado y otra se irá con el producto, la idea es que esto no forme una pérdida importante con respecto al costo general del proceso. Por ejemplo, el anisol ya tiene un costo elevado como solvente y su flujo necesario es alto, sus pérdidas por el refinado también son elevadas y el uso del punto azeotrópico no alcanza a hacer una diferencia en las utilidades, por lo cual no es un solvente viable, como tampoco lo es el 2-MeTHF.

En general la mayoría de los solventes tienen utilidades positivas, las cuales corresponderían a las ganancias netas del proceso, luego de cubrir los costos fijos. Los solventes con un mayor margen de ganancias tienen utilidades sobre 26 MUSD/año, en este grupo se encuentran el cyclohexane, ethyl cyclopentane, n-heptane, methylcyclohexane, toluene y hexane. A los cuales les siguen el ETBE y el o-xylene con utilidades cercanas a 24 MUSD/año y el α -pinene con ganancias cercanas a 21 MUSD/año. Utilidades anuales por debajo de los 10 MUSD/año no son deseables por lo que el p-cymene y n-hexyl acetate no serían opciones viables económicamente y utilidades entre 10 y 15 MUSD/año como para el n-hexyl acetate AZ, dibutyl ether, dipentene y methyl amyl acetate tampoco serían muy rentables, estos solventes conllevan un muy alto costo como materia prima bien por su precio en el mercado o por su requerimiento.

Agregar la corriente extra de agua para alcanzar el azeótropo entre el agua y el solvente y evaporar a una menor temperatura en la columna de stripping no siempre es muy rentable. Los solventes methyl cyclohexane, n-heptane y ethyl cyclopentane tienen mejoras en las utilidades anuales menores a 3500 USD/año con solo un pequeño ahorro en el rehervidor, incluso el methyl amyl acetate tiene una disminución en sus utilidades de 161 mil USD/año con un mayor consumo en el rehervidor. El dibutyl ether logra mejoras de 37.5 mil USD/año y luego están el p-cymene, dipentene, α -pinene y o-xylene con mejoras entre 234 y 82 mil USD/año respectivamente que se coinciden con sus diferencias de punto de ebullición con el azeótropo. El n-hexyl acetate es el que logra la mejora más alta en utilidades con 6.7 MUSD/año ya que logra disminuir el requerimiento de solvente principalmente.

Para el n-pentyl propionate no se encontró un precio, así que se realizó un pequeño análisis de sensibilidad para el cual con un precio sobre 3 USD/kg de solvente este ya no es rentable.

Los costos fijos o costos de inversión en general no representan un porcentaje mayor al 10% de las utilidades, excepto para el n-pentyl propionate y p-cymene que tampoco entregan utilidades muy grandes. Por otro lado, el uso del punto azeotrópico suele aumentar un poco los costos fijos, que en este análisis dependen principalmente del diámetro de la columna de stripping, debido a un mayor flujo por la corriente extra de agua. Si bien el cálculo del costo instalado de la columna de extracción es aproximado con el diámetro y metodología de la columna de stripping, así como, las bombas, el rehervidor y condensador juntos como el 50% de la misma, el diámetro de la columna de stripping como la capacidad de los equipos deben variar en forma proporcional con la variación de los flujos de alimentación del proceso y el método de cálculo del costo instalado dado por Towler (2013) [66] sigue siendo una estimación, por lo que el costo fijo real del proceso debe estar dentro del orden de magnitud y además no supone un gran porcentaje de las utilidades anuales.

Solvente	Ci columna de extracción (MUSD)	Ci columna de stripping (MUSD)	50% Columna strp Bbs, reh v y cndr (MUSD)	Costos fijos (MUSD)	Porcentaje costos fijos de utilidades anuales
anisole	\$ 0.281	\$ 0.223	\$ 0.112	\$ 0.616	-3.34
anisole AZ	\$ 0.291	\$ 0.230	\$ 0.115	\$ 0.635	-3.46
cyclohexane	\$ 0.261	\$ 0.211	\$ 0.105	\$ 0.578	2.18
dibutyl ether	\$ 0.301	\$ 0.236	\$ 0.118	\$ 0.655	5.57
dibutyl ether AZ	\$ 0.311	\$ 0.242	\$ 0.121	\$ 0.674	5.71
ETBE	\$ 0.291	\$ 0.230	\$ 0.115	\$ 0.635	2.65
ethyl cyclopentane	\$ 0.271	\$ 0.217	\$ 0.109	\$ 0.597	2.25
ethyl cyclopentane AZ	\$ 0.281	\$ 0.223	\$ 0.112	\$ 0.616	2.33
n-heptane	\$ 0.271	\$ 0.217	\$ 0.109	\$ 0.597	2.26
n-heptane AZ	\$ 0.281	\$ 0.223	\$ 0.112	\$ 0.616	2.33
n-hexyl acetate	\$ 0.194	\$ 0.168	\$ 0.084	\$ 0.447	6.26
n-hexyl acetate AZ	\$ 0.213	\$ 0.180	\$ 0.090	\$ 0.484	3.49
methyl amyl acetate	\$ 0.185	\$ 0.162	\$ 0.081	\$ 0.429	4.07
methyl amyl acetate AZ	\$ 0.261	\$ 0.211	\$ 0.105	\$ 0.578	5.57
methylcyclohexane	\$ 0.271	\$ 0.217	\$ 0.109	\$ 0.597	2.26
methylcyclohexane AZ	\$ 0.281	\$ 0.223	\$ 0.112	\$ 0.616	2.33
n-pentyl propionate	\$ 0.301	\$ 0.236	\$ 0.118	\$ 0.655	39.65
o-xylene	\$ 0.291	\$ 0.230	\$ 0.115	\$ 0.635	2.65
o-xylene AZ	\$ 0.291	\$ 0.230	\$ 0.115	\$ 0.635	2.64
p-cymene	\$ 0.311	\$ 0.242	\$ 0.121	\$ 0.674	16.64
p-cymene AZ	\$ 0.311	\$ 0.242	\$ 0.121	\$ 0.674	15.73
dipentene	\$ 0.301	\$ 0.236	\$ 0.118	\$ 0.655	5.94
dipentene AZ	\$ 0.301	\$ 0.236	\$ 0.118	\$ 0.655	5.83
toluene	\$ 0.281	\$ 0.223	\$ 0.112	\$ 0.616	2.37
α -pinene	\$ 0.291	\$ 0.230	\$ 0.115	\$ 0.635	3.05
α -pinene AZ	\$ 0.291	\$ 0.230	\$ 0.115	\$ 0.635	3.03
hexane	\$ 0.261	\$ 0.211	\$ 0.105	\$ 0.578	2.15
2-MeTHF	\$ 0.185	\$ 0.162	\$ 0.081	\$ 0.429	-1.67

TABLA 4.9: Análisis costos de inversión del proceso

La recuperación de lípidos es casi total para todos los casos en la simulación excepto para el 2-MeTHF que tampoco es viable. El solvente requerido, SR, en los mejores casos es bajo, teniendo los valores más altos para el 2-MeTHF, n-hexyl acetate, que disminuye un poco con su AZ, methyl amyl acetate, n-pentyl propionate y anisole.

Los kW CHP consideran la energía en forma de vapor y eléctrica de cada solvente en el proceso, lo cual se asocia a los kWh por kg de lípido y esto a sus kg de CO₂ equivalente, GWP, como una forma de medir su impacto ambiental.

El valor más alto de GWP es para el p-cymene sin su AZ, descartándolo definitivamente como un solvente viable por sí solo, sin embargo, como es el que más agua usa para su azeótropo y esto también puede traer repercusiones ambientales, además de tener las ganancias más bajas, queda descartado junto con su azeótropo igualmente.

Solvente	Recuperación de lípidos (%)	SR (kg solvente/kg lípido)	kW CHP	EI (kW CHP/(kg lípido/h))	GWP (kg CO ₂ equiv./kg lípido)
anisole	100.00	0.48	2326	1.86	0.34
anisole AZ	100.00	0.48	1823	1.45	0.26
cyclohexane	100.00	0.04	1277	1.02	0.19
dibutyl ether	100.00	0.32	2651	2.11	0.38
dibutyl ether AZ	100.00	0.32	2335	1.86	0.34
ETBE	100.00	0.40	1945	1.55	0.28
ethyl cyclopentane	100.00	0.04	1544	1.23	0.22
ethyl cyclopentane AZ	100.00	0.04	1471	1.17	0.21
n-heptane	100.00	0.03	1534	1.22	0.22
n-heptane AZ	100.00	0.03	1454	1.16	0.21
n-hexyl acetate	100.00	0.96	454	0.36	0.07
n-hexyl acetate AZ	100.00	0.64	363	0.29	0.05
methyl amyl acetate	100.00	0.80	325	0.26	0.05
methyl amyl acetate AZ	100.00	0.80	1097	0.88	0.16
methylcyclohexane	100.00	0.04	1584	1.26	0.23
methylcyclohexane AZ	100.00	0.04	1500	1.20	0.22
n-pentyl propionate	100.00	0.80	2800	2.23	0.41
o-xylene	100.00	0.16	2386	1.90	0.35
o-xylene AZ	100.00	0.16	1825	1.46	0.26
p-cymene	100.00	0.24	3415	2.72	0.50
p-cymene AZ	100.00	0.24	2008	1.60	0.29
dipentene	100.00	0.20	3196	2.55	0.46
dipentene AZ	100.00	0.20	1990	1.59	0.29
toluene	100.00	0.14	1761	1.40	0.26
α -pinene	100.00	0.13	2514	2.01	0.36
α -pinene AZ	100.00	0.13	1770	1.41	0.26
hexane	100.00	0.03	1184	0.94	0.17
2-MeTHF	99.91	0.96	276	0.22	0.04

TABLA 4.10: Indicadores técnicos y ambientales del proceso.

Los solventes que más energía consumen son los que mayor GWP tienen, esto no significa que también sean los más costosos o que menor ganancias tengan, porque como se ha visto también depende bastante del costo de compra del solvente. Lo que es claro es que el uso del azeótropo disminuye el gasto energético en el rehervidor y esto su GWP.

Del grupo con utilidades sobre 26 MUSD/año, donde se encuentran el cyclohexane, ethyl cyclopentane, n-heptane, methylcyclohexane, toluene y hexane. Se tiene que: también poseen los menores precios en el mercado y valores de SR, excepto por el tolueno que lo compensa con el precio más bajo; sus kW CHP se encuentran entre 1000 y 2000; sus valores de EI se encuentran entre 0.9 y 1.4, con el menor valor para el hexano y mayor para el tolueno; y los valores de GWP están entre 0.17 y 0.26, marcados para el hexano y tolueno respectivamente. Estos solventes marcan buenos indicadores técnicos, económicos y ambientales. Sin embargo, el último factor excluyente es su seguridad o peligrosidad para la salud o el medio ambiente de acuerdo a su hoja de seguridad, según esta todos estos solventes son peligrosos para la salud o para la vida acuática, excepto por el ethyl cyclopentane.

Se puede estimar que solventes con menos de 2000 kW CHP y menos de 0.29 GWP son aceptables para un proceso con bajo impacto ambiental. Además, la gran capacidad de captura de CO_2 de las microalgas, 10 a 50 veces más eficientes que plantas más grandes, puede mitigar estas y otras emisiones [3]. De hecho, las microalgas pueden capturar CO_2 de la atmósfera, gases industriales y en forma de carbonatos solubles. Una baja concentración de CO_2 en la atmósfera puede reducir el crecimiento de las microalgas debido a una limitación de transferencia de materia y la eficiencia de la captura de CO_2 por las microalgas aumenta con los gases de combustión de las centrales eléctricas que tienen hasta un 15 % de CO_2 [3], por lo que un cultivo de microalgas o tratamiento de aguas residuales en conjunto puede ser ubicado de forma sinérgica cerca de una planta CHP, donde el CO_2 emitido puede ser convenientemente secuestrado por las microalgas como una fuente de sus nutrientes [75].

Los solventes con utilidades sobre 21 MUSD/año son el ETBE, o-xylene y α -pinene, en orden decreciente. El ETBE necesita 0.4 kg de solvente por kg de lípidos, lo cual compensa con su bajo costo y la energía cercana a 2000 kW CHP que requiere lo lleva a un GWP no tan elevado de 0.28. Ya que en prácticamente todos los solventes la recuperación de lípidos es del 100 % el EI depende principalmente de la energía requerida. Ahora viendo el o-xylene y α -pinene su SR es cercano a 0.15 y su EI disminuye un 23 % y un 30 % respectivamente con su azeótropo, bajando así su impacto ambiental, esto sumado a las mejoras en las utilidades hace que aplicar el punto azeotrópico en estos dos solventes sea la mejor opción. En cuanto a la peligrosidad, los tres pueden llegar a ser peligrosos para la salud y la vida acuática, considerando esto, un menor SR indicaría un menor impacto ambiental, dejando al o-xylene y α -pinene como mejores opciones en este caso.

El dibutyl ether, n-hexyl acetate AZ, methyl amyl acetate y dipentene son las últimas opciones de solvente, con unas utilidades cercanas a 12 MUSD/año. Dentro de estos destaca el n-hexyl acetate que por sí solo ocupa casi un kg de solvente por kg de lípidos, sin embargo, su costo no es elevado y usa menos de 500 kW CHP, teniendo uno de los valores de EI y GWP más bajos, su opción más viable es usar su punto azeotrópico, donde sus utilidades son casi el doble que por sí solo, esto debido a que disminuye su requerimiento de solvente (SR) en 0.32 y un poco la energía llegando a valores de 0.29 y 0.05 de EI y GWP respectivamente. Un caso parecido es el del methyl amyl acetate, pero el uso de su punto azeotrópico no disminuye su SR, por lo que su mejor opción es sin este, aunque sigue teniendo un SR de 0.8 su requerimiento de energía es el más bajo con un EI de 0.26 y un GWP de 0.05. El dibutyl ether tampoco disminuye su SR con su azeótropo, solo disminuye un poco sus kW CHP a 2335, mejorando levemente sus utilidades y su GWP. Estos solventes también tienen cierta peligrosidad a la salud y la vida acuática.

El dipentene muestra casi la menor utilidad sobre los 10 MUSD/año, aunque su precio es uno de los más elevados logra mantenerse por un SR de 0.2, su consumo energético es también uno de los más elevados, pero logra disminuirse en un 38 % gracias al uso de su punto azeotrópico, y así aunque no disminuya su SR, logra bajar su EI y su GWP un 38 y 37 % y aumentar sus ganancias en 0.2 MUSD/año. Por lo que el punto azeotrópico para el limoneno muestra ser su mejor opción.

Mirando las hojas de seguridad todos los solventes pueden llegar a ser peligrosos para la salud o la vida acuática, lo que es principalmente preocupante por la corriente de refinado que sale del sistema con una porción del solvente alimentado, que depende del ELL en la columna de extracción, y la biomasa con las proteínas y la celulosa. En este aspecto, la peligrosidad puede verse mitigada por una baja concentración del solvente en la descarga y un sistema tratamiento de residuos o de valorización para la biomasa restante. Los solventes seleccionados por [25] para ser evaluados, excepto por el hexano, pasaron por un filtro de salud, seguridad y medioambiente (HSE category), entonces lo relevante en este sentido es un bajo SR, un consumo energético cercano o menor a 2000 kW CHP y unas utilidades aceptables, que puedan cubrir los costos fijos en poco tiempo y que haga el proceso rentable al largo plazo. Para esto las mejores opciones de solvente muestran ser el ciclohexano, etil ciclopentano, heptano, metil ciclohexano y con su punto azeotrópico con agua el o-xileno y α -pinene, de acuerdo a las consideraciones presentadas en esta investigación. Por último, quedaría evaluar el impacto ambiental real que tendrían estos solventes en una descarga al medioambiente o los niveles de concentración aceptables para evitar la contaminación y el uso del agua para el azeótropo, que si es mayor al beneficio se podría prescindir de esta.

5. Conclusiones

Las microalgas tienen compuestos de alto valor agregado, no solo los lípidos en el producto del proceso de extracción, sino también proteínas, celulosa libre de lignina y pigmentos que pueden ser tratados y revalorizados. El proceso de extracción de lípidos de microalgas puede también ser integrado en el tratamiento de aguas residuales y mitigación de CO_2 en plantas de vapor y electricidad.

El modelo de la molécula de clorofila a neutra, creado con el método COSMO y la parametrización BP-TZVPD-FINE en el programa TmoleX 4.5.3 de BIOVIA y tratado con el método COSMO-RS en el programa COSMOthermX22 de BIOVIA, muestra una gran distribución apolar y miscibilidad con los solventes polares seleccionados al igual que los lípidos.

Los compuestos, modelados con la parametrización BP-TZVPD-FINE y el método COSMO-RS, en mezcla con distribuciones de densidad de carga polar similares desvían negativamente de la idealidad o su coeficiente de actividad es cercano a cero, lo que muestra que las moléculas en solución experimentan fuerzas predominantemente atractivas o afinidad y que la solución tiende a ser homogénea (miscible). Distribuciones polares disimilares para compuestos en mezcla presentan interacciones moleculares repulsivas entre ellos y no se mezclan, con valores de energía de exceso de Gibbs positivos entre el agua (compuesto polar) y los solventes (compuestos mayormente apolares) o coeficientes de actividad positivos entre los solventes y las proteínas y carbohidratos, esta inmiscibilidad puede producir también equilibrios líquido-líquido.

Lo que afecta principalmente la pureza de los lípidos en el producto final es la clorofila con solo trazas de glutamina y d-glucosa. Una extracción ácido-base integrada al sistema después de la columna de extracción permitiría aumentar la pureza de los lípidos en el producto final sobre un 70 %, evitando reacciones indeseadas en la mezcla.

Los solventes más rentables y sustentables según las consideraciones de esta investigación son ciclohexano, etil ciclopentano, heptano, metil ciclohexano y con su punto azeotrópico con agua el o-xileno y α -pineno. Estos con una recuperación del 100 % y purzas sobre el 77 % para los lípidos en el producto final de la simulación, requerimientos de solvente entre 0.03 y 0.16 (kg solvente/kg lípido), emisiones entre 0.19 y 0.26 (kg CO_2 equiv./kg lípido) y utilidades entre 20.9 y 26.5 MUSD/año.

Un análisis termodinámico, indica que los puntos azeotrópicos del solvente con agua pueden llegar a disminuir el consumo energético, temperatura del producto y costo económico del proceso para solventes con puntos de ebullición elevados. Este efecto, logra desplazar el equilibrio líquido-vapor recirculando más agua y menos solvente en función de la fracción molar del punto azeotrópico de la mezcla. Con esto se mitiga el impacto ambiental al disminuir las emisiones de kg de CO_2 equivalente al consumir menos energía de la planta de vapor y electricidad.

La sustentabilidad del proceso de extracción de lípidos mediante solventes está ligada principalmente al solvente y al consumo energético. El mayor costo del proceso está en el solvente como materia prima y el consumo energético del rehervidor de la columna de destilación. Las emisiones de kg de CO_2 equivalente dependen del consumo de energía eléctrica y de vapor del proceso, mientras que el tipo de solvente y su requerimiento influyen en la salud, seguridad y medioambiente. El consumo energético y el requerimiento de solvente son así factores determinantes en la rentabilidad y el impacto ambiental del proceso.

Bibliografía

1. Christenson, L. y Sims, R. Production and harvesting of microalgae for wastewater treatment, biofuels, and bioproducts. *Biotechnology Advances* **29**, 686-702. ISSN: 07349750. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.05.015> (2011).
2. Gopalakrishnan, V. y Ramamurthy, D. Dyeing Industry Effluent System as Lipid Production Medium of *Neochloris* sp. for Biodiesel Feedstock Preparation. *BioMed Research International* **2014**. ISSN: 23146141 (2014).
3. Wang, B. *et al.* CO₂ bio-mitigation using microalgae jul. de 2008.
4. Alishah Aratboni, H. *et al.* Biomass and lipid induction strategies in microalgae for biofuel production and other applications. *Microbial Cell Factories* **18**, 1-17. ISSN: 14752859. <https://doi.org/10.1186/s12934-019-1228-4> (oct. de 2019).
5. Singh, J. y Gu, S. Commercialization potential of microalgae for biofuels production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **14**, 2596-2610. ISSN: 13640321. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2010.06.014> (2010).
6. Dejoye Tanzi, C. *et al.* New procedure for extraction of algal lipids from wet biomass: A green clean and scalable process. *Bioresource Technology* **134**, 271-275. ISSN: 18732976. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.168> (2013).
7. Meng, X. *et al.* Biodiesel production from oleaginous microorganisms. *Renewable Energy* **34**, 1-5. ISSN: 09601481 (2009).
8. Mata, T. M. *et al.* Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **14**, 217-232. ISSN: 13640321 (2010).
9. de Carvalho Silvello, M. A. *et al.* Microalgae-based carbohydrates: A green innovative source of bioenergy. *Bioresource Technology* **344**. ISSN: 18732976 (ene. de 2022).
10. Guedes, A. C. *et al.* *Algal spent biomass—A pool of applications* Second Edi, 397-433. ISBN: 9780444641922. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64192-2.00016-0> (Elsevier B.V., 2019).
11. Moral Rama, A. Microalgas para la extracción de celulosa de alta pureza. *Conama 2012*, 1-16 (2014).
12. Becker, E. W. *Micro-algae as a source of protein* mar. de 2007.
13. Mathieu-Rivet, E. *et al.* Protein N-glycosylation in eukaryotic microalgae and its impact on the production of nuclear expressed biopharmaceuticals jul. de 2014.
14. Halim, R. *et al.* Chlorophyll extraction from microalgae: A review on the process engineering aspects. *International Journal of Chemical Engineering* **2010**. ISSN: 1687806X (2010).
15. Vera, F. y Martínez, A. Pigmentos en microalgas: funciones, aplicaciones y técnicas de sobreproducción. *BioTecnología* **25**, 35-51 (2021).

16. Jeevan Kumar, S. P. *et al.* Sustainable green solvents and techniques for lipid extraction from microalgae: A review. *Algal Research* **21**, 138-147. ISSN: 22119264 (ene. de 2017).
17. Kumar, R. R. *et al.* Lipid extraction methods from microalgae: A comprehensive review. *Frontiers in Energy Research* **3**, 1-9. ISSN: 2296598X (2015).
18. Adam, F. *et al.* "Solvent-free ultrasound-assisted extraction of lipids from fresh microalgae cells: A green, clean and scalable process. *Bioresource Technology* **114**, 457-465. ISSN: 09608524. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.096> (2012).
19. Li, Y. *et al.* A comparative study: The impact of different lipid extraction methods on current microalgal lipid research. *Microbial Cell Factories* **13**, 1-9. ISSN: 14752859 (2014).
20. Li, Z. *et al.* The use of environmentally sustainable bio-derived solvents in solvent extraction applications - A review. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **24**, 215-220. ISSN: 10049541. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cjche.2015.07.021> (feb. de 2016).
21. Bligh, E.G. and Dyer, W. Canadian Journal of Biochemistry and Physiology. *Canadian Journal of Biochemistry and Physiology* **37** (1959).
22. Folch, J. *et al.* A simple method for the isolation and purification of total lipides from animal tissues. *The Journal of biological chemistry* **226**, 497-509. ISSN: 00219258 (mayo de 1957).
23. Archanaa, S. *et al.* Chlorophyll interference in microalgal lipid quantification through the Bligh and Dyer method. *Biomass and Bioenergy* **46**, 805-808. ISSN: 09619534. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.07.002> (nov. de 2012).
24. Sathish, A. y Sims, R. C. Biodiesel from mixed culture algae via a wet lipid extraction procedure. *Bioresource Technology* **118**, 643-647. ISSN: 09608524 (ago. de 2012).
25. Zapata-Boada, S. *et al.* Integrating Technoeconomic, Environmental, and Safety Criteria in Solvent Screening for Extraction Processes: The Case of Algae Lipid Extraction. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **10**, 472-485. ISSN: 21680485 (ene. de 2022).
26. Liu, S. X. y Mamidipally, P. K. Quality comparison of rice bran oil extracted with d-limonene and hexane. *Cereal Chemistry* **82**, 209-215. ISSN: 00090352 (mar. de 2005).
27. Soh, L. y Eckelman, M. J. *Green solvents in biomass processing* nov. de 2016.
28. Prat, D. *et al.* CHEM21 selection guide of classical- and less classical-solvents. *Green Chemistry* **18**, 288-296. ISSN: 14639270 (ago. de 2015).
29. Chemat, F. *et al.* *Green extraction of natural products: Concept and principles* 2012.
30. Tanzi, C. D. *et al.* Terpenes as green solvents for extraction of oil from microalgae. *Molecules* **17**, 8196-8205. ISSN: 14203049 (jul. de 2012).
31. Lardon, L. *et al.* Life-cycle assessment of biodiesel production from microalgae. *Environmental Science and Technology* **43**, 6475-6481. ISSN: 0013936X (2009).
32. L.G. Wade, J. *Química orgánica* 7ma ed (Pearson Education, Inc., 2011).
33. L.G. Wade, J. *Química orgánica* 7ma ed (Pearson Education, Inc., 2011).
34. Gómez, H. S. *Termodinámica de procesos químicos* Tercera ed (ed. Garrido, J. M.) ISBN: 978-956-227-448-7 (Editorial Universidad de Concepción, Concepción, Chile, 2019).
35. Systèmes, D. *User Guide BIOVIA COSMOtherm 2022* 2021.
36. Humphrey, A. M. Chlorophyll as a color and functional ingredient. *Journal of Food Science* **69**. ISSN: 00221147 (2004).
37. Derrien, M. *et al.* Optimization of a green process for the extraction of lutein and chlorophyll from spinach by-products using response surface methodology (RSM). *LWT* **79**, 170-177. ISSN: 00236438 (jun. de 2017).

38. Sartory', D. P. *et al.* *Extraction of chlorophyll a from freshwater phytoplankton for spectrophotometric analysis* 1984.
39. Macías-Sánchez, M. D. *et al.* Comparison of supercritical fluid and ultrasound-assisted extraction of carotenoids and chlorophyll a from *Dunaliella salina*. *Talanta* **77**, 948-952. ISSN: 00399140 (ene. de 2009).
40. Lloyd, S. W. y Tucker, C. S. Comparison of Three Solvent Systems for Extraction of Chlorophyll a from Fish Pond Phytoplankton Communities. *Journal of the World Aquaculture Society* **19**, 36-40. ISSN: 17497345 (1988).
41. Humphrey, A. M. Chlorophyll. *Food Chemistry* **5**, 57-67. ISSN: 03088146 (1980).
42. Wright, S. W. y Jeffrey, S. W. Pigment markers for phytoplankton production. *Handbook of Environmental Chemistry, Volume 2: Reactions and Processes* **2 N**, 71-104. ISSN: 14336839 (2006).
43. Cubas, C. *et al.* Optimization of the extraction of chlorophylls in green beans (*Phaseolus vulgaris* L.) by N,N-dimethylformamide using response surface methodology. *Journal of Food Composition and Analysis* **21**, 125-133. ISSN: 08891575 (2008).
44. Scheer, H. Chlorophylls and Carotenoids, Chemistry of. *Wiley Encyclopedia of Chemical Biology*, 1-11 (2008).
45. Yates, C. M. *et al.* *Pharmacology and therapeutics of omega-3 polyunsaturated fatty acids in chronic inflammatory disease* mar. de 2014.
46. Vitova, M. *et al.* *Accumulation of energy reserves in algae: From cell cycles to biotechnological applications* ago. de 2014.
47. Wang, L. *et al.* Isolation and screening of *Tetrademus dimorphus* and *Desmodesmus asymmetricus* from natural habitats in Northwestern China for clean fuel production and N, P removal. *Biomass Conversion and Biorefinery* **12**, 1503-1512. ISSN: 21906823 (mayo de 2022).
48. Dutta, S. *et al.* Glutamic acid as anticancer agent: An overview. *Saudi Pharmaceutical Journal* **21**, 337-343. ISSN: 13190164. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jsps.2012.12.007> (2013).
49. Iwamoto, S. *et al.* Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* **89**, 461-466. ISSN: 09478396 (nov. de 2007).
50. Sels, H. *et al.* SUSSOL-Using artificial intelligence for greener solvent selection and substitution. *Molecules* **25**, 1-27. ISSN: 14203049 (2020).
51. Koch, J. y Shivelor, G. Design Principles for Liquid-Liquid Extraction. *Chemical Engineering Progress*, 22-30 (2015).
52. Palanisamy, S. y Gevert, B. S. Study of non-catalytic thermal decomposition of triglyceride at hydroprocessing condition. *Applied Thermal Engineering* **107**, 301-310. ISSN: 13594311. <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.06.167> (2016).
53. Crossley, A. *et al.* The effect of heat on pure triglycerides. *Journal of the American Oil Chemists Society* **39**, 9-14. ISSN: 0003021X (1962).
54. Goodrum, J. W. y Geller, D. P. Rapid thermogravimetric measurements of boiling points and vapor pressure of saturated medium- and long-chain triglycerides. *Bioresource Technology* **84**, 75-80. ISSN: 09608524 (2002).
55. Zhang, Y. *et al.* Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology* **89**, 1-16. ISSN: 09608524 (2003).
56. Smallwood, I. M. *Handbook of Organic Solvent Properties* (Butterworth-Heinemann, Oxford, 1996).

57. *Basic Physical Properties of Common Solvents*. 2003. <https://app.knovel.com/hotlink/itble/rcid:kpKS000009/id:kt00395F6B/knovel-sampler/knovel-sam-basic-physical> (2023).
58. Stephenson, A. L. *et al.* Life-cycle assessment of potential algal biodiesel production in the united kingdom: A comparison of raceways and air-lift tubular bioreactors. *Energy and Fuels* **24**, 4062-4077. ISSN: 08870624 (2010).
59. *Alibaba.com* <https://www.alibaba.com/> (2023).
60. Davis, R. *et al.* Process Design and Economics for the Conversion of Algal Biomass to Biofuels : Algal Biomass Fractionation to Lipid- Products Process Design and Economics for the Conversion of Algal Biomass to Biofuels : Algal Biomass Fractionation to Lipid- and Carbohyd. *Nrel, NREL/TP-5100-62368* (2014).
61. Turton, R. *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes* 5th ed, 222 (Prentice Hall, Boston, 2018).
62. *Labor Department's Bureau of Labor Statistics Current Us Inflation Rates* <https://www.usinflationcalculator.com/inflation/current-inflation-rates/> (2023).
63. Essbio. *Despeje Essbio* https://www.essbio.cl/pdf/banners/Despeje%7B%5C_%7DCobro%7B%5C_%7DBoleta%7B%5C_%7DEssbio.pdf (2023).
64. CNE. *Comisión Nacional de Energía* <https://www.cne.cl/precio-medio-de-mercado-2/> (2023).
65. Google. *Google Finance* <https://www.google.com/finance/quote/CLP-USD?sa=X%7B%5C%7Dved=2ahUKewigupWjwJ39AhUUF7kGHcIIDPgQmY0JegQIBxAd> (2023).
66. Towler, G. y Sinnott, R. *Chemical Engineering Design* 2nd ed, 307-352 (Butterworth-Heinemann, 2013).
67. *Cost Indices - Towering Skills* <https://www.toweringskills.com/financial-analysis/cost-indices/> (2023).
68. *GHG Protocol tool for stationary combustion* 2015.
69. *Calculations Tools | Greenhouse Gas Protocol* 2015. <https://ghgprotocol.org/calculation-tools> (2023).
70. Ghg, W. *et al.* Allocation of GHG Emissions from a Combined Heat and Power (CHP) Plant. *Energy*, 1-17 (2006).
71. Design Institute for Physical Properties Sponsored by AIChE. *DIPPR Project 801 - Full Version* <https://app.knovel.com/kn/resources/kpDIPPRPF7/toc> (2023).
72. National Center for Biotechnology Information. *Glutamine - PubChem* 2023. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Glutamine%7B%5C%7Dsection=Melting-Point> (2023).
73. Ozturk, S. S. y Palsson, B. O. Chemical Decomposition of Glutamine in Cell Culture Media: Effect of Media Type, pH, and Serum Concentration. *Biotechnology Progress* **6**, 121-128. ISSN: 15206033 (1990).
74. Weemaes, C. A. *et al.* Kinetics of chlorophyll degradation and color loss in heated broccoli juice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **47**, 2404-2409. ISSN: 00218561 (1999).
75. Brennan, L. y Owende, P. Biofuels from microalgae-A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **14**, 557-577. ISSN: 13640321 (2010).

6. Anexos

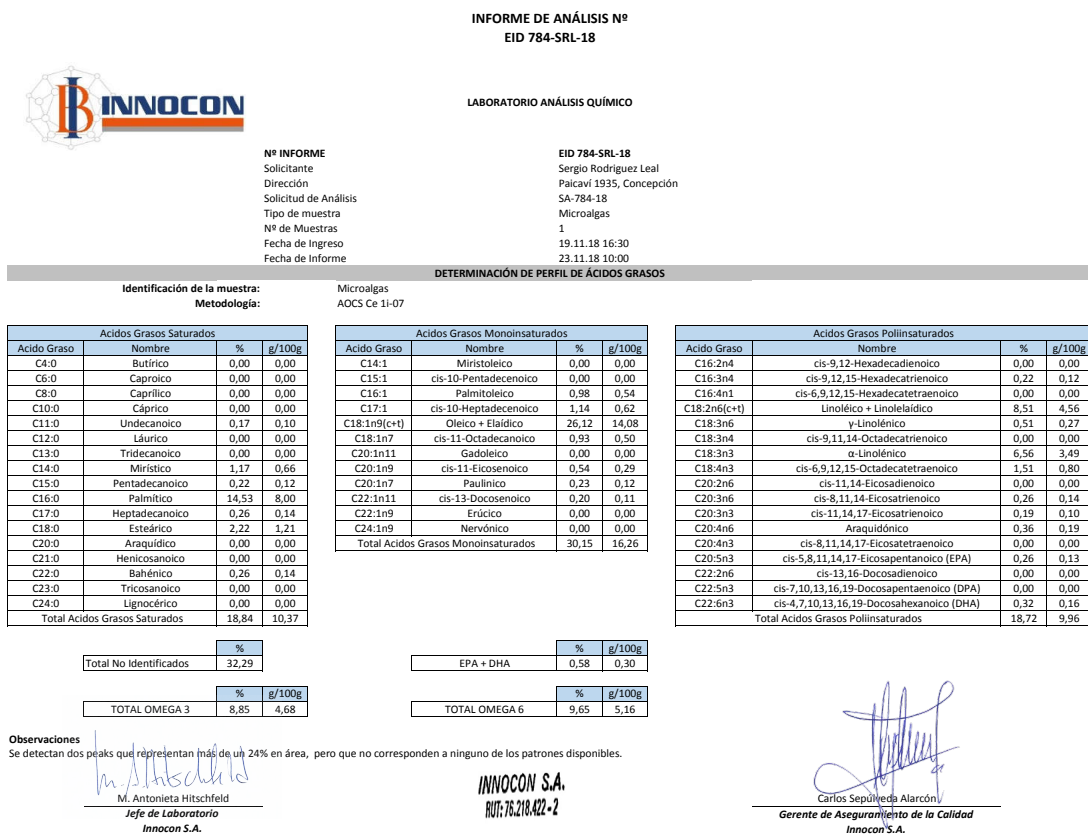


FIGURA 6.1: Perfil de ácidos grasos de microalgas.