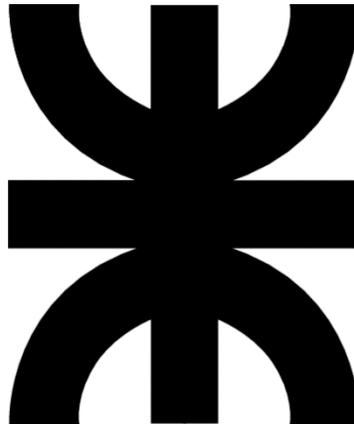


UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL

Facultad Regional Tierra del Fuego



Proyecto Final de Grado

Carrera de Ingeniería Química

Extracción de aceite de macroalga *Macrocystis Pyrifera* como fuente para la producción de biocombustible en Tierra del Fuego, Antártida e Islas del Atlántico Sur.

Autora:

Camila Denise Chaipul

Director:

Ing. Hugo Bonifacini

mayo de 2023

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, me gustaría agradecer a las siguientes personas por ayudar con este Proyecto de Investigación, entre ellos:

Representantes de la Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Tierra del Fuego por su disposición a impartir sus conocimientos. En especial, a la Dra. en Ciencias Químicas Milagro Mottola, Dra. en Química Graciela Zamorano y a la Ing. Química Claudia Sosa, por su apoyo constante y orientación durante la ejecución de este proyecto en lo que respecta a la parte experimental.

También agradezco a la Dra. Norma Kamiya, jefa de Sección Química de la Estación Experimental Agroindustrial Obispo Colombres (EEAOC) por la gentileza de analizar las muestras obtenidas a través de la técnica de Cromatografía Gaseosa con Detector de Masas tipo Triple Cuadrupolo.

Finalmente, a mis padres, a mi hermana, mis abuelos y amigos por el apoyo incondicional en la elaboración de la presente tesis.



Camila Chaipul

RESUMEN

Durante muchos años, las algas como alimento se han explorado para diferentes aplicaciones, como en la producción de proteínas unicelulares, pigmentos, sustancias bioactivas, productos farmacéuticos y cosméticos.

Pero recientemente, en la industria de los combustibles, la biomasa algal juega un papel importante, ya que se ha convertido en una solución más limpia, respetuosa con la naturaleza y rentable. Algunos de los ejemplos de biocombustibles a partir de algas son el bioetanol, biogás, biohidrógeno, biodiésel y bioaceite.

En dicho contexto, este trabajo de investigación surge por la necesidad de reducir el impacto en el medio ambiente generado por el uso excesivo e inapropiado de nuestros combustibles fósiles diarios, y para encontrar una nueva alternativa a este producto y disminuir la contaminación. Para ello, se fundamenta en el análisis del contenido lipídico de las macroalgas locales de Tierra del Fuego, especialmente el alga parda *Macrocystis Pyrifera*, como futura fuente para la producción de biodiesel.

Finalmente, se presentan los resultados en la parte experimental del proyecto y las conclusiones sobre el panorama futuro de la mencionada macroalga, como así también, se abordan las posibles formas de producción y cultivo de microalgas a nivel industrial en la provincia.

Palabras claves: Macroalgas, microalgas, transesterificación, cultivo, aceite y biomasa.



Camila Chaipul

INDICE

AGRADECIMIENTOS	2
RESUMEN	3
1. Introducción	9
2. Objetivos del proyecto	10
2.1 Objetivos generales	10
2.2 Objetivos específicos	10
3. Metodología de desarrollo	10
4. Conceptos claves	11
4.1 Las algas	11
4.1.1 Morfología vegetal.....	11
4.1.2 Clasificación	11
4.1.3 Teoría endosimbiótica.....	13
4.1.4 Ecología	14
4.1.5 Importancia biológica	14
4.1.6 Macrocytis Pyrifera	14
4.2 Biocombustibles	16
4.2.1 Concepto	16
4.2.2 Categorías de biocombustibles.....	16
4.2.3 Desarrollo de los recursos de biocombustibles	17
4.2.4 Biomasa.....	18
4.3 Biodiésel	18
4.3.1 Introducción al concepto de Biodiésel	18
4.3.2 Antecedentes del Biodiesel	19
4.3.3 Definición de Biodiesel.....	22
4.3.4 Biodiesel como combustible	22
4.3.5 Principales características de utilizar biodiesel como combustible	22
4.4 Bioeconomía	23
4.4.1 Marco Bioeconómico de Argentina	24
4.5 Bioenergía	24
5. Estudio de Mercado	25
5.1 Mercado objetivo	25
5.2 Calculo de demanda	25
5.2.1 Consumo Nacional de Diesel – Vehículos circulantes	25
5.2.2 Consumo Provincial de Diesel – Vehículos circulantes.....	26
5.2.3 Resumen de demanda de diesel	26
5.3 Estacionalidad de la Demanda	26
5.3.1 Perspectivas energéticas.....	28



5.4 Marco legal	34
5.4.1 Importancia del Derecho Ambiental	34
5.4.2 Marco legal referente a los Biocombustibles	36
5.4.3 Marco legal provincial	36
5.4.4 Normalización.....	37
5.4.5 Normas ISO	37
5.4.6 Normas IRAM	38
5.4.7 Norma IRAM 6515-1	38
5.4.8 Normas ASTM.....	38
6. Composición del Producto	39
6.1 Química del Biodiesel	39
6.2 Conceptos químicos generales.....	39
6.2.1 Lípidos	39
6.2.2 Ácidos grasos	40
6.2.3 Triglicéridos	40
6.2.4 Ésteres	41
6.2.5 Alcoholes	41
6.3 Transesterificación y mecanismo general de la reacción.....	42
6.3.1 Transesterificación catalizada por ácidos.....	43
6.3.2 Transesterificación catalizada por bases	44
6.4 Indicadores que afectan a la reacción	45
6.4.1 Temperatura de reacción.....	45
6.4.2 Proporción de alcohol a aceite	46
6.4.3 Tipo de catalizador y concentración	46
6.4.4 Pureza de los reactivos.....	46
6.5 Propiedades físicas y químicas del biodiesel.....	47
6.5.1 Viscosidad cinemática.....	47
6.5.2 Punto de inflamabilidad	47
6.5.3 Estabilidad a la oxidación	47
6.5.4 Poder calorífico.....	47
6.5.5 Número de cetano	47
6.5.6 Corrosión a la lámina de cobre	48
6.5.7 Residuo de carbono.....	48
6.5.8 Contenido de azufre	48
6.5.9 Cenizas sulfatadas	48
6.5.10 Índice de yodo.....	48
6.5.11 Glicerina total y libre	49
6.5.12 Lubricidad	49
6.5.13 Contenido de metales Na, K, P	49
7. Obtención del Producto.....	51
7.1 Obtención de aceite algal y síntesis de Biodiesel a partir de biomasa de algas por catálisis básica.....	51



7.2	Objetivos	51
7.3	Obtención de la materia prima	51
7.3.1	Materiales.....	51
7.3.2	Procedimiento (o metodología).....	52
7.4	Pretratamiento de las algas	53
7.4.1	Materiales.....	53
7.4.2	Procedimiento	53
7.4.3	Determinación del contenido de humedad.....	55
7.5.	Obtención del aceite algal.....	56
7.5.1	Materiales y métodos	56
7.5.2	Metodología.	58
7.6	Reacción de Transesterificación in situ – Obtención de Biodiesel.....	67
7.6.1	Materiales y equipos.	67
7.6.2	Procedimiento experimental in situ.....	68
7.7	Resultados y discusión	72
7.7.1	Recolección y pretratamiento de algas.....	72
7.7.2	Obtención del extracto de aceite algal	72
7.7.3	Obtención de Biodiesel	75
8.	<i>Proceso de obtención de biodiesel a partir de microalgas.</i>	76
8.1	Selección de tipo de Microalgas – Consideraciones generales	76
8.2	Medio de cultivo F/2 de Guillard.....	77
8.3	Sistemas de Cultivo	81
8.3.1	Sistemas Abiertos.....	81
8.3.2	Sistemas Cerrados	84
8.4	Cosecha	85
8.5	Obtención de biodiesel.....	89
9.	<i>Conclusiones generales</i>.....	90
9.1.	<i>Análisis y selección de alternativas</i>.....	90
ANEXO I	91
BIBLIOGRAFÍA	95

Tabla 1: Características generales de las algas rojas, verdes y pardas. Fuente: Elaboración propia.	13
Tabla 2: Consumo promedio aproximado según modelos de vehículos. Fuente: Elaboración Propia.	25
Tabla 3: Resumen de demanda de diesel a nivel nacional y provincial.	26
Tabla 4: Producción de Biodiesel en Argentina entre los años 2008 y 2021. Fuente: Adaptado de la Secretaría de Energía.	27
Tabla 5: Descripción de las diferentes extracciones.	63
Tabla 6: Descripción de ambas destilaciones.	67
Tabla 7: Compuestos volátiles identificados en la muestra.	74
Tabla 8: Características del cultivo (ENHANCE Microalgae, s. f.)	76
Tabla 9: Componentes y concentraciones para el medio f/2 (ENHANCE Microalgae, s. f.).....	77
Tabla 10: Solución de metales traza f/2 (ENHANCE Microalgae, s. f.).....	77
Tabla 11: Solución de vitaminas (filtrar-esterilizar y conservar congelada) (ENHANCE Microalgae, s. f.).	77
Ilustración 1: Algas marinas de Tierra del Fuego. Adaptado de “Guía Macroalgas Ushuaia”.....	15
Ilustración 2: Producción de Biodiesel en Argentina entre los años 2008 y 2021. Fuente: Adaptado de la Secretaría de Energía.	26
Ilustración 3: Esquema genérico del Biodiesel en Argentina. Fuente: (Argentina, 2022).....	29
Ilustración 4: Precio de adquisición del Biodiesel. Fuente: (Argentina, 2022b).....	30
Ilustración 5: Distribución por provincia de las principales empresas productoras de aceites vegetales, bioetanol y biodiesel en Argentina. Fuente: Elaboración propia.	32
Ilustración 6: Listado de empresas registradas en Argentina de acuerdo con la Resolución 419/98 (Minería, 2022).	33
Ilustración 7: Jerarquía legal de argentina. Fuente: Elaboración propia.	34
Ilustración 8: Disposición de la cadena de carbonos de ácidos grasos. A: Ácido graso saturado (esteárico). B: Ácido graso monoetilenico configuración cis (oleico). C: Ácido graso monoetilenico configuración trans (elaídico). Fuente: Química Biológica, Antonio Blanco.....	40
Ilustración 9: Fórmula general de un triglicérido. Fuente: “The Basics of General, Organic, and Biological Chemistry”.....	41
Ilustración 10: De izquierda a derecha, ejemplos de alcohol primario, secundario y terciario. Fuente: Mentactiva.com.....	42
Ilustración 11: Reacción de transesterificación de los triglicéridos. Fuente: Biodiesel a partir de Triglicéridos vía transesterificación.....	42
Ilustración 12: Mecanismo de transesterificación de un triglicérido catalizado por medio ácido. Fuente: “Biodiesel WordPress.com”.....	43
Ilustración 13: Mecanismo de transesterificación de un triglicérido catalizado por medio básico. Fuente: “Biodiesel WordPress.com”.....	45
Ilustración 14: Especificaciones de calidad del Biodiesel. Adaptado de “Norma IRAM 6515: Combustibles líquidos para uso automotor” y “Norma ASTM 6751: Especificaciones B100”.....	50
Ilustración 15: Lugar de interés “Cabo Domingo”. Coordenadas: 53°41'17.38"S 67°50'50.28"O. Fuente: Google Maps.....	52
Ilustración 16: Recolección de algas en Cabo Domingo en condiciones de marea baja, llevadas posteriormente al laboratorio. Fuente: Elaboración propia.....	54
Ilustración 17: Corte de muestra y posterior trituración de la muestra. Fuente: Elaboración propia.....	54
Ilustración 18: Dos cristalizadores con muestras de 40 g en la estufa. Fuente: Elaboración propia.....	56



Ilustración 19: Bencina de Petróleo, Nafta o Ligroína. Fórmula molecular: C_nH_{2n+2} . Fuente: Elaboración propia.	59
Ilustración 20: Preparación del contenido del balón, medición y agregado del disolvente. Fuente: Elaboración propia.....	60
Ilustración 21: Pesada de la muestra algal y colocación en el cartucho de celulosa. Fuente: Elaboración propia.	61
Ilustración 22: Montaje de equipo extractor Soxhlet. 1: Refrigerante. 2: Cartucho con la muestra sólida. 3: Matraz con disolvente.4: Manta calefactora. Fuente: Elaboración propia.	62
Ilustración 23: Frasco de vidrio donde se almacenan las extracciones. Fuente: Elaboración propia.....	64
Ilustración 24: Montaje de equipo de Destilación. 1: Termómetro. 2: Matraz de fondo redondo. 3: Salida del agua. 4: Refrigerante recto. 5: Liquido destilado. 6: Entrada del agua. Fuente: Elaboración propia....	66
Ilustración 25: Se muestra el proceso de obtención del aceite algal. Fuente: Elaboración propia.	66
Ilustración 26: Se añaden 100 ml de solución de metóxido de potasio utilizando una probeta de 25 ml y luego es llevado a 60°C. Fuente: Elaboración propia.	69
Ilustración 27: Preparación de solución saturada de cloruro de sodio. Fuente: Elaboración propia.....	70
Ilustración 28: Muestras A y B en las ampollas de decantación. Fuente: Elaboración propia.	70
Ilustración 29: Muestra de jabón sintetizado. Fuente: Elaboración propia.	71
Ilustración 30: Muestra de biodiesel. Fuente: Elaboración propia.....	71
Ilustración 31: Contenido de aceite de los diferentes tipos de algas caracterizadas por Maceiras: 1: Fucus spiralis; 2: polisquidos Saccorhiza; 3: sargazo muticum; 4: Codium tomentosum; 5: Ulva rígida; 6: Enteromorpha intestinalis; 7: Ascophyllum nudoso; 8: Pelvetia canaliculata; 9: heterosifonía plumosa; 10: Calliblepharis ciliata; 11: Ceramium rubrum; 12: Polisifonía lanosa; 13: Bifurcaria bifurcata; 14: Plocamio cartilágineo.....	72
Ilustración 32: Cromatograma de la muestra de aceite algal 26/10/2022, que ingresó al sistema con el número 8446/22. Fuente: EEAOC.....	73
Ilustración 33: Clima en Tierra de Fuego. Fuente: (Datos Mundial, 2022).....	79
Ilustración 34: Tres diseños diferentes de sistemas de estanques abiertos (Shen et al., 2009).	81
Ilustración 35: Diseño típico de un FBR Raceway. Fuente: (Remya Neelancherry, 2022).....	82
Ilustración 36: Ejemplo de estanque circular. Fuente: (SA, 2015).....	83
Ilustración 37: Ejemplo Lago Lonar, India. Fuente: (Expedia.mx, s. f.).	84
Ilustración 38: Ejemplo de cultivo en Sistema Cerrado con invernadero. Fuente: (MACBIOBLUE, 2019).....	84
Ilustración 39: Ejemplo de Fotobiorreactores tubulares. Fuente: (Biotech and Sostenibility, s. f.).....	85
Ilustración 40: Diagrama de flujo tratamiento posterior al Cultivo. Fuente: (Peralta, Ruiz, 2012).....	87
Ilustración 41: Diferentes tipos de filtración en membrana y componentes que se pueden separar en cada tipo de filtración Fuente:(Mauricio Saavedra, 2016).....	88

1. Introducción

Recientemente nos vemos en alerta por el gran problema ligado al consumismo energético, en el cual se destaca la producción masiva de residuos causada por el petróleo, carbón y gas, quienes dominan hoy la producción de energía para obtener electricidad y calor.

Un claro ejemplo es la contaminación de los mares y océanos ocasionada por el “oro negro”, que se ha convertido en un problema de gran magnitud a nivel mundial en poco más de medio siglo. Es decir, la problemática causada por el uso de forma excesiva de esta fuente de energía es una gran alerta, ya que su impacto en el medio ambiente genera perturbación de ecosistemas y desplazamientos de especies animales, riesgos de contaminación por accidentes y explosiones, también hay más riesgos de alteración de los ecosistemas marinos debido a que hay mayores posibilidades de dispersión de contaminantes que en el medio terrestre.

Debido a esto, en la actualidad, enfrentamos a un nuevo paradigma con miradas más sustentables enfocadas a reducir y evitar la degradación ambiental estableciendo caminos que nos llevan a un mundo más próspero y equitativo.

Nuestro país forma parte del Marco Decenal de Programas sobre Consumo y Producción Sostenibles (10YFP), el mismo es un ámbito de acción global que busca promover la cooperación internacional a fin de acelerar la transición hacia el consumo y la producción sostenibles, en el marco del Objetivo de Desarrollo Sostenible (Gamez, 2015), que forma parte de la Agenda 2030 de la Organización de las Naciones Unidas. De esta manera, la Argentina sigue vinculada desde el 2015, a fin de cumplir con el proceso de elaboración de una Estrategia Nacional de Consumo y Producción Sostenibles.

Además, durante el año 2021 se logró un hito global que se alcanzó tras una campaña de casi dos décadas de la Alianza para combustibles y vehículos limpios liderada por el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), quien determina en la Declaración de Nairobi (30 de agosto de 2021), lo siguiente:

“La aplicación exitosa de la prohibición de la gasolina con plomo es un gran hito para la salud mundial y para el medio ambiente”.



Camila Chaipul

Este trabajo de investigación surge por la necesidad de reducir el impacto ambiental que genera el uso excesivo e inadecuado de combustibles fósiles en nuestro día a día, y la necesidad de buscar nuevas alternativas a este producto, contribuyendo a la disminución de la polución y manteniendo la sostenibilidad del planeta.

Los beneficios que este trabajo proporcionará se relacionan con conocer en profundidad la importancia de las algas marrones como fuente de obtención de aceite, para la producción de biodiesel. Como así también, describir los principales usos y su valor en la industria química.

2. Objetivos del proyecto

2.1 Objetivos generales

Este proyecto tiene como objetivo la extracción de aceite de biomasa algal, a partir de la utilización de la materia prima local, orgánica, específicamente las algas pardas (*Macrocystis Pyrifera*), como fuente para la producción de biodiesel, esto mediante la aplicación de los conocimientos adquiridos en la carrera de ingeniería.

2.2 Objetivos específicos

- A. Comprobar la factibilidad de producción de biodiesel con el método de transesterificación in situ por catálisis básica homogénea a partir de materia prima local mediante ensayos de laboratorio.
- B. Reducir cuantitativamente la reducción del impacto ambiental.
- C. Realizar una propuesta de planta industrial, económicamente rentable y ecológicamente sustentable para la producción de biodiésel que opere en la ciudad de Río Grande, Tierra del Fuego.

3. Metodología de desarrollo

El presente proyecto consta de dos partes. La primera será destinada a la investigación y desarrollo del marco teórico en base al proceso de producción de biocombustible a partir de la biomasa del alga parda *Macrocystis*. En segundo lugar, cuenta con una parte experimental a desarrollar en forma de planta piloto (escala laboratorio), haciendo un relevamiento de distintas muestras sobre la costa de nuestra provincia.


Camila Chaipul

En cuanto a las condiciones institucionales para la elaboración de la tesis, se cuenta con la infraestructura de la Universidad Tecnológica Nacional sede Rio Grande (UTN-FRTDF).

4. Conceptos claves

4.1 Las algas

Son algunos de los organismos más comunes que habitan la Tierra. Ellos son capaces de crecer incluso en condiciones extremas. Están presentes en ambientes terrestres y acuosos, y crecen tanto en agua dulce como salada. A nivel mundial, se estima que el número de especies conocidas de algas oscila entre 30.000 y 1 millón. En la base de datos de Listing the World's Algae se describen más de 150.000 especies (Guiry, M.D. & Guiry, G.M., 2023).

4.1.1 Morfología vegetal

Las algas son consideradas como talofitas pertenecientes al reino vegetal, distinguiéndose de los hongos y de otras especies de la misma clase por contener clorofila. En cuanto a su nivel estructural visible, la gran mayoría de las algas se caracteriza por poseer un cuerpo o talo, lo que significa que carecen de los complejos tejidos xilema y floema de las plantas vasculares. Poseen rizoide equivalente a la raíz, lo que las ayuda a mantenerse fijadas al sustrato. Las partes planas de las algas que son equivalentes a las hojas se denominan láminas. También cuentan con la presencia de un estipe, similar a un tallo, éste puede ser relativamente flexible y elástico en especies como *Macrocystis Pyrifera* que crecen en corrientes fuertes, o pueden ser más rígidos en especies como *Postelsia*, que están expuestos a la atmósfera durante la marea baja.

La morfología se puede analizar a partir de la forma de los talos adultos, o bien, como un proceso de transformación intrínseca delimitado por reglas de crecimiento y regulado por el ambiente (Barsanti, L, 2014).

4.1.2 Clasificación

Debido a su gran diversidad, se pueden clasificar de diferentes maneras. Teniendo en cuenta su tipo de organización, pueden ser unicelulares o multicelulares. Además, pueden ser catalogadas en microalgas y macroalgas. De esta manera, se encuentran ejemplares unicelulares midiendo de 3 a 10 μm , y enormes algas acuáticas alcanzando hasta 70 m de largo.

Son bastante heterogéneas, ya que no todas las algas son verdes, por más que contengan clorofila, suelen contener otros pigmentos que las caracterizan los cuales pueden ser el color rojo y el pardo. Teniendo en cuenta su pigmentación, dentro del grupo de las macroalgas se pueden clasificar en los siguientes subgrupos:

- A. Algas verdes o Clorofíceas: Pueden ser unicelulares pero la mayoría de las especies marinas son macroscópicas. Si son pluricelulares se pueden organizar formando talos de aspectos muy diferentes: filamentosos simples o ramificados, laminares o cenocíticos. La clorofila esta almacenada en corpúsculos intercelulares llamados cloroplastos. Es posible obtener proteínas de bajo costo a partir de ellas. Algunas de estas algas son utilizables para la alimentación humana (Alicia L. Boraso, 2003).
- B. Algas rojas o Rodofíceas: De estas especies hay pocas unicelulares ya que en su mayoría son pluricelulares. Se caracterizan por la presencia de pigmentos ficobilinicos lo que les proporciona dicho color rojo. De ellas se obtienen carragenanos y el agar-agar. Constituyen una buena fuente de hidratos de carbono. Se encuentran en agua dulce y en su gran mayoría se ubican en las costas tropicales.
- C. Algas pardas o Feofíceas: Se caracterizan por ser siempre pluricelulares y marinas en su totalidad. El tono particular pardo depende de la cantidad de fucoxantina presente en el alga. Algunas de ellas alcanzan longitudes de hasta 100 metros. De estas algas pardas se obtienen la algina y sus derivados.

Características	Clasificación		
	Algas rojas o Rhodophyta	Algas verdes o Chlorophyta	Algas pardas o Phaeophyceae
Dominio	Eukarya	Eukarya	Eukarya
Reino	Plantae	Plantae	Protista
División	Rhodophyta	Chlorophyta	Phaeophyceae
Organización	Multicelular o unicelular (algunas)	Multicelular o unicelular	Multicelulares
Pigmentos	Clorofila a, α y β -carotenos y ficoeritrina	Clorofila a y b, β -caroteno y xantófilas	Clorofilas a, c1 y c2 y fucoxantina
Pared Celular	Celulosa, compuestos pecticos	Celulosa	Celulosa, algina
Sustancias de reserva	Almidón	Almidón	Laminaria, manitol e yodo
Flagelos	-	2 idénticos (en general)	2 de distinta longitud
Ejemplos	Corallina officinalis	Ulva	Sargassum

Tabla 1: Características generales de las algas rojas, verdes y pardas. Fuente: Elaboración propia.

4.1.3 Teoría endosimbiótica

La clasificación anterior se puede explicar mediante la siguiente teoría científica la cual propone que los cloroplastos y las algas surgieron a través de una serie de eventos endosimbióticos. Los cloroplastos probablemente evolucionaron cuando una célula eucariota que contenía mitocondrias ingirió una célula de cianobacteria fotosintética. Esto también se llama endosimbiosis primaria. Los cloroplastos que evolucionaron a partir de la endosimbiosis primaria tienen dos conjuntos de membranas celulares que los rodean: uno de la célula huésped y otro del endosimbionte. Los cloroplastos de las algas Rodófitas y Clorófitas se derivan de ésta.

Por otro lado, la endosimbiosis secundaria ocurre cuando una célula eucariota engulle a una célula que ya ha sufrido endosimbiosis primaria. Tienen más de dos conjuntos de membranas que rodean los cloroplastos. Los cloroplastos de las algas Feofíceas se derivan de este último evento endosimbiótico (Sharif et al., 2017).

4.1.4 Ecología

En general, los distintos grupos de algas pardas están adaptados para desarrollarse bajo distintas condiciones del medio y por esa razón pueden sobrevivir en los ambientes más rigurosos. Entre los factores ambientales que mayor influencia tienen en su crecimiento podemos citar la luz, la temperatura, la salinidad y los minerales disueltos (Alicia L. Boraso, 2003).

Por lo común las algas pardas desarrollan su ciclo de vida en aguas frías (temperaturas inferiores a los 20°C) ya sea océanos, mares, ríos o lagos. De manera tal que, en Argentina, estos ejemplares se encuentran a lo largo de las costas de las de Chubut, Santa Cruz, Tierra del Fuego, Islas Malvinas y Georgias del Sur formando grandes y extensos cordones marinos.

4.1.5 Importancia biológica

Estos ejemplares fueron reconocidos por el naturalista Charles Darwin, en su viaje por la Patagonia, como indispensables para el ambiente marino.

En referencia a la cadena trófica marina, las algas forman el primer eslabón y contribuyen al incremento de las tasas de sedimentación favoreciendo a que grandes cantidades de carbono sean fijados en el ecosistema (González, Zertuche, 2015).

La mayor productividad del océano se debe, principalmente, a las algas microscópicas que flotan en el agua y que constituyen el fitoplancton. Es por ello por lo que, en este verdadero bosque viven y se reproducen diversos integrantes del ecosistema marino, como crustáceos, peces y moluscos. Allí buscan su alimento los integrantes más conspicuos del mar, las aves y mamíferos marinos.

De la integridad de estos bosques dependen muchas relaciones biológicas de las aguas costeras.

Se destaca también el gran aporte de oxígeno que realizan las algas al planeta, se estima que participan con cerca del 50% de la fotosíntesis global.

4.1.6 *Macrocystis Pyrifera*

Entre las algas pardas del litoral argentino se destaca la *Macrocystis Pyrifera*. La misma es un alga parda gigante que habita en la costa del Pacífico de América del Sur, Pacífico de América del Norte, desde Baja California hasta Alaska, así como en las costas de los mares del sur en América del Sur, Sudamérica, Australia, Nueva Zelanda Noruega, Escocia, Japón y Corea.



Estas algas llegan a colonizar grandes extensiones de sustrato formando bosques en el submareal rocoso, desde la zona intermareal hasta unos 20 o 30 metros de profundidad (González, Zertuche, 2015).

Posee un talo asexual constituido por varias frondes de gran longitud, las que superan frecuentemente los 12 metros. Son plantas con flotadores. Cada fronde está formado a su vez por varias láminas provistas de flotadores basales, ubicadas unilateralmente a lo largo de un estipe cilíndrico y flexuoso. El talo se encuentra adherido al sustrato por un grampon grande y cónico con hapterios ramiterios.

El estipe, que puede estar dividido varias veces en la base, crece en longitud a medida que se añaden nuevas láminas y también crece algo en grosor. Algunas de las láminas originadas cerca de la base se dividen sin formar flotadores ni alargar el estipe entre ellas, sobre su superficie se formarán manchones extensos de esporangios (Alicia L. Boraso, 2003).



Ilustración 1: Algas marinas de Tierra del Fuego. Adaptado de “Guía Macroalgas Ushuaia”.

4.2 Biocombustibles

4.2.1 Concepto

El término biocombustible se refiere a cualquier tipo de combustible sólido, líquido o gaseoso que pueda derivarse de materias primas renovables. Los puntos clave para cualquier proceso de conversión son la forma y la cantidad de biomasa, el tipo de energía y el rendimiento económico del producto.

Los biocombustibles incluyen etanol celulósico, biodiésel y combustibles "directos" de hidrocarburos renovables. Los dos tipos más comunes de biocombustibles en uso hoy en día son el etanol y el biodiesel. Los biocombustibles se pueden utilizar en aviones y en la mayoría de los vehículos que circulan por carretera. Los combustibles de transporte renovables que son funcionalmente equivalentes a los combustibles derivados del petróleo.

En comparación con los biocombustibles producidos a partir de materias primas agrícolas, el cultivo de algas no ocupa tierras agrícolas para competir con la agricultura. Con los beneficios combinados de una gran productividad de biomasa, el tratamiento de aguas residuales, la producción durante todo el año, la composición química de las algas, el contenido de aceite de las algas se puede controlar mediante el cambio de técnicas de cultivo de algas.

4.2.2 Categorías de biocombustibles

Los biocombustibles se clasifican generalmente en tres categorías(Sharma & Sharma, 2017). Pueden ser:

- A. Biocombustibles de primera generación: Los mismos están hechos de azúcar, almidón, aceite vegetal o grasas animales utilizando tecnología convencional. Los biocombustibles comunes de primera generación
- B. Biocombustibles de segunda generación: Estos se producen a partir de cultivos no alimentarios, como biocombustibles celulósicos y biomasa residual (tallos de trigo y maíz, y madera). Los ejemplos incluyen biocombustibles avanzados como biohidrógeno, biometanol.
- C. Biocombustibles de tercera generación: Estos se producen a partir de microorganismos como las algas.

4.2.3 Desarrollo de los recursos de biocombustibles

La exploración de recursos energéticos renovables alternativos se ha convertido en una prioridad para muchos investigadores de todo el mundo.

Los biocombustibles de primera generación que ahora han alcanzado niveles económicos de producción, se han extraído principalmente de cultivos alimentarios y oleaginosos, incluidos el aceite de colza, la caña de azúcar, la remolacha azucarera y el maíz, así como de aceites vegetales y grasas animales utilizando tecnología convencional.

Se proyecta que el crecimiento en la producción y el consumo de biocombustibles líquidos continuará, pero sus impactos para satisfacer las demandas energéticas generales en el sector del transporte seguirán siendo limitados debido a los siguientes puntos (Wardle, 2003):

- A. La competencia con la producción de alimentos y fibras por el uso de la tierra cultivable.
- B. Estructuras de mercado restringidas regionalmente.
- C. Falta de prácticas agrícolas bien gestionadas en economías emergentes.
- D. Altos requisitos de agua y fertilizantes.
- E. Necesidad de conservación de la biodiversidad.

Posteriormente, esto ha llevado al desarrollo de biocombustibles de segunda generación derivados de materias primas de biomasa lignocelulósica a partir de toda la materia vegetal de cultivos energéticos dedicados o residuos agrícolas, residuos de la cosecha forestal o residuos del procesamiento de la madera como los residuos de cosecha forestal y agrícolas. Sin embargo, debido a la compleja estructura de la biomasa lignocelulósica, se requiere un tratamiento intensivo y costoso antes de que pueda convertirse en biocombustible (Rasid, 2021).

Además, su utilización se ve limitada debido a que la tecnología que se emplea para llevar a cabo la conversión, en su mayor parte no ha alcanzado las escalas para la explotación comercial.

Está claro que la demanda de biodiésel aumentará significativamente en el futuro y aunque los aceites comestibles, principalmente el aceite de palma o soja, podrían ser la materia prima más barata para la producción de biodiesel, es posible que no sea una fuente sostenible. Esto justifica la necesidad de encontrar una materia prima confiable, económica y sostenible para la producción de biodiesel a partir de la biomasa algal.



4.2.4 Biomasa

La biomasa es una fuente de energía renovable versátil. Se puede convertir en combustibles líquidos para el transporte que son equivalentes a los combustibles de origen fósil, como la gasolina, el jet y el diésel. Las tecnologías de bioenergía permiten la reutilización del carbono de la biomasa y los flujos de desechos en combustibles de emisiones reducidas para automóviles, camiones, aviones y barcos; bioproductos; y energía renovable. Son ejemplos de biomasa los siguientes términos:

- A. Residuos de cultivos.
- B. Residuos forestales.
- C. Hierbas cultivadas con un propósito.
- D. Cultivos leñosos energéticos.
- E. Microalgas y macroalgas.
- F. Residuos urbanos de madera.
- G. Desechos alimentarios.

4.3 Biodiésel

4.3.1 Introducción al concepto de Biodiésel

La mayor parte de la demanda de energía se satisface con fuentes de energía convencionales como el carbón, el petróleo y el gas natural. Los combustibles a base de petróleo son reservas limitadas concentradas en ciertas regiones del mundo. Estas fuentes están a punto de alcanzar su pico de producción. La escasez de reservas de petróleo conocidas hará que las fuentes de energía renovable sean más atractivas (Sharif et al., 2017). La demanda mundial de energía sigue aumentando. La forma más factible de satisfacer esta creciente demanda es mediante el uso de combustibles alternativos. Uno de esos combustibles que exhibe un gran potencial es el biocombustible, en particular el biodiesel (Cobelas, 1982).

El término biocombustible puede referirse a combustibles líquidos o gaseosos para el sector del transporte que se producen predominantemente a partir de biomasa. Los biocombustibles incluyen razones de seguridad energética, preocupaciones ambientales, ahorro de divisas y cuestiones socioeconómicas relacionadas con el sector rural. En los países desarrollados existe una tendencia creciente hacia el uso de tecnologías modernas y la conversión eficiente de bioenergía utilizando



una variedad de biocombustibles, que se están volviendo competitivos en costos con los combustibles fósiles (Piwowar & Harasym, 2020; Sharma & Sharma, 2017).

Es bien sabido que el transporte depende casi totalmente de combustibles fósiles, en particular del petróleo, como la gasolina, el gasóleo, el gas licuado de petróleo (GLP) y el gas natural (GN). Un combustible alternativo al petrodiesel debe ser técnicamente factible, económicamente competitivo, ambientalmente aceptable y fácilmente disponible. El combustible diésel alternativo actual se puede denominar biodiesel. El uso de biodiesel puede mejorar los niveles de emisión de algunos contaminantes y deteriorar otros. Sin embargo, para cuantificar el efecto del biodiesel es importante tener en cuenta varios otros factores como la materia prima, el ciclo de conducción, la tecnología del vehículo, etc. El uso del biodiesel permitirá buscar un equilibrio entre la agricultura, el desarrollo económico y el medio ambiente (Nieto, 2010).

El biodiesel se define brevemente como los ésteres monoalquílicos de aceites vegetales o grasas animales. Es el mejor candidato, se quema como el diésel de petróleo ya que involucra contaminantes regulados.

Al biodiesel como combustible puro o 100% biodiesel, se le conoce como B100. Una mezcla de biodiesel es biodiesel puro mezclado con petrodiesel (este término hace referencia a una mezcla de hidrocarburos que se obtiene por destilación fraccionada del petróleo entre 250°C y 350°C a presión atmosférica.). Las mezclas de biodiesel se denominan BXX. XX indica la cantidad de biodiesel en la mezcla (es decir, una mezcla B80 tiene un 80 % de biodiesel y un 20 % de petrodiesel).

4.3.2 Antecedentes del Biodiesel

El proceso para fabricar combustible a partir de materia prima de biomasa que se usaba en el siglo XIX es básicamente el mismo que se usa hoy. Para situarnos en contexto, a principios del siglo XX se produjo la introducción de los automóviles a gasolina. Las empresas petroleras se vieron obligadas a refinar tanto crudo para suministrar gasolina que se quedaron con un excedente de destilado, que es un excelente combustible para los motores diésel y mucho menos costoso que los aceites vegetales. Por otro lado, el agotamiento de los recursos siempre ha sido una preocupación con respecto al petróleo y los agricultores siempre han buscado nuevos mercados para sus

productos. En consecuencia, se ha continuado trabajando en el uso de aceites vegetales como combustible.

La conversión de aceites vegetales o grasas animales en ésteres monoalquílicos o biodiésel se conoce como transesterificación. La transesterificación de triglicéridos en aceites no es un proceso nuevo.

Duffy y Patrick llevaron a cabo la transesterificación ya en 1853. La vida del motor diésel comenzó en 1893, cuando el famoso inventor alemán Dr. Rudolph Diesel publicó un artículo titulado "La teoría y construcción de un motor térmico racional". El documento describía un motor revolucionario en el que un pistón comprimiría el aire a una presión muy alta, lo que provocaría una temperatura alta. De esta forma, el mencionado Dr. Diesel diseñó el motor diésel original para funcionar con aceite vegetal.

Dr. Diesel se educó en la escuela predecesora de la Universidad Técnica de Múnich en Alemania. En 1878, conoció el trabajo de Sadi Carnot, quien teorizó que un motor podría lograr una eficiencia mucho mayor que las máquinas de vapor de la época. Diesel buscó aplicar la teoría de Carnot al motor de combustión interna. La eficiencia del ciclo de Carnot aumenta con la relación de compresión: la relación entre el volumen de gas en plena expansión y su volumen en plena compresión (Demirbas, 2007a).

Nicklaus Otto inventó un motor de combustión interna en 1876 que fue el predecesor del motor de gasolina moderno. El motor de Otto mezclaba combustible y aire antes de su introducción en el cilindro, y se usaba una llama o chispa para encender la mezcla aire-combustible en el momento adecuado. Sin embargo, el aire se calienta a medida que se comprime, y si la relación de compresión es demasiado alta, el calor de la compresión encenderá el combustible prematuramente. Las bajas relaciones de compresión necesarias para evitar la ignición prematura de la mezcla de combustible y aire limitaron la eficiencia del motor Otto. Por otro lado, Dr. Diesel quería construir un motor con la relación de compresión más alta posible. Introdujo combustible solo cuando se deseaba combustión y permitió que el combustible se encendiera por sí solo en el aire comprimido caliente. El motor de Diesel logró una eficiencia superior a la del motor Otto y mucho más alta que la de la máquina de vapor. Diesel recibió una patente en 1893 y demostró un



motor funcional en 1897. Hoy en día, los motores diésel se clasifican como motores de "encendido por compresión" y los motores Otto se clasifican como motores de "encendido por chispa".

Bajo este esquema, el Dr. Diesel utilizó aceite de cacahuete como combustible para uno de sus motores en la Exposición de París de 1900 (Demirbas, 2009). Debido a las altas temperaturas creadas, el motor podía funcionar con una variedad de aceites vegetales, incluidos el cáñamo y el aceite de maní.

En la Exposición Universal de París de 1911, el Dr. Diesel hizo funcionar su motor con aceite de cacahuete y declaró que “el motor diésel puede alimentarse con aceites vegetales y ayudará considerablemente al desarrollo de la agricultura de los países que lo utilizan”. Uno de los primeros usos del aceite vegetal transesterificado fue impulsar vehículos pesados en Sudáfrica antes de la Segunda Guerra Mundial. El nombre de “biodiesel” se le ha dado al aceite vegetal transesterificado para describir su uso como combustible diésel (Gui et al., 2008). Los aceites vegetales se utilizaron en motores diésel hasta la década de 1920. Durante la década de 1920, los fabricantes de motores diésel modificaron sus motores para utilizar la viscosidad más baja del petrodiesel, en lugar del aceite vegetal.

El uso de aceites vegetales como combustible renovable alternativo que compite con el petróleo se propuso a principios de la década de 1980. Las ventajas de los aceites vegetales como combustible diésel son su portabilidad, fácil disponibilidad, capacidad de renovación, mayor contenido de calor, menor contenido de azufre, menor contenido de aromáticos y biodegradabilidad. Las preocupaciones sobre el suministro de energía de la década de 1970 renovaron el interés por el biodiesel, pero la producción comercial no comenzó hasta finales de la década de 1990.

Desde el punto de vista científico del Dr. Diesel, los motores que funcionan con aceites vegetales tenían potencial y estos aceites algún día podrían ser tan importantes como los combustibles a base de petróleo. Desde la década de 1980, se han abierto plantas de biodiesel en muchos países europeos, y algunas ciudades han operado autobuses con biodiesel o mezclas de petro y biodiesel. Más recientemente, Renault y Peugeot han aprobado el uso de biodiesel en algunos de los motores de sus camiones. Las recientes preocupaciones ambientales y económicas internas han provocado un resurgimiento en el uso de biodiesel en todo el mundo. En 1991, la Comunidad Europea (CE)



propuso una deducción fiscal del 90% por el uso de biocombustibles, incluido el biodiésel. Varias empresas en Europa están construyendo ahora plantas de biodiesel.

4.3.3 Definición de Biodiesel

El biodiésel es un combustible diésel alternativo ecológico preparado a partir de recursos renovables domésticos, es decir, aceites vegetales (comestibles o no comestibles) y grasas animales. Estos aceites y grasas naturales se componen principalmente de triglicéridos. Estos triglicéridos cuando reaccionan químicamente con alcoholes inferiores en presencia de un catalizador dan como resultado ésteres de ácidos grasos. Estos ésteres muestran una sorprendente similitud con el diésel derivado del petróleo y se denominan "biodiesel" (Demirbas, 2007). Como la India es deficiente en aceites comestibles, el aceite no comestible puede ser el material de elección para producir biodiesel. Ejemplos son *Jatropha curcas*, *Pongamia*, *Karanja*, entre otros.

4.3.4 Biodiesel como combustible

El biodiésel es una alternativa energética eficiente, limpia y 100 % natural a los combustibles derivados del petróleo. El uso de biodiesel ha crecido dramáticamente durante los últimos años. Los costos de las materias primas representan un gran porcentaje de los costos directos de producción de biodiesel, incluidos los costos de capital y el rendimiento (Haas, 2006).

El uso de biodiésel en un motor diésel convencional reduce sustancialmente las emisiones de hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono, sulfatos, hidrocarburos aromáticos policíclicos, hidrocarburos aromáticos policíclicos nitrados y material particulado. Estas reducciones aumentan a medida que aumenta la cantidad de biodiésel mezclado con el combustible diésel. Las mejores reducciones de emisiones se ven con B100. El biodiésel puro (100% biodiésel) reduce las emisiones de CO₂ en más de un 75% con respecto al diésel de petróleo, según los científicos esto contribuye positivamente al calentamiento global. Usar una mezcla de 20% de biodiesel reduce las emisiones de CO₂ emisiones en un 15%.

4.3.5 Principales características de utilizar biodiesel como combustible

Entre las muchas ventajas del combustible biodiésel se incluyen las siguientes:

- A. Es seguro para su uso en todos los motores diésel convencionales
- B. Ofrece el mismo rendimiento y durabilidad del motor que el combustible diésel de petróleo.

- C. Reduce las emisiones del tubo de escape, el humo visible y los gases y olores nocivos, haciéndolo ecológico.
- D. Prolonga la vida útil del motor y reduce la necesidad de mantenimiento (el biodiésel tiene mejores cualidades lubricantes que el diésel fósil).
- E. Está hecho de fuentes renovables y se puede preparar localmente.
- F. Aumenta el rendimiento del motor porque tiene números de cetano más altos en comparación con el diésel de petróleo.
- G. Tiene una excelente lubricidad.
- H. Seguridad en el almacenamiento y transporte porque el combustible no es tóxico y es biodegradable (almacenamiento, alto punto de inflamación).

En cuanto a las desventajas técnicas de las mezclas de biodiésel se incluyen problemas con la congelación del combustible en climas fríos, densidad de energía reducida y degradación del combustible almacenado durante períodos prolongados. Se encuentra un problema adicional cuando las mezclas se introducen por primera vez en equipos que tienen un largo historial de uso de hidrocarburos puros. Los combustibles de hidrocarburos normalmente forman una capa de depósitos en el interior de los tanques, mangueras, etc.

Las mezclas de biodiésel aflojan estos depósitos, haciendo que bloqueen los filtros de combustible. Sin embargo, este es un problema menor, que se soluciona fácilmente con un mantenimiento adecuado del filtro durante el período posterior a la introducción de la mezcla de biodiésel (Nayak et al., 2017).

En general, se ha considerado que el uso directo de aceites vegetales y/o el uso de mezclas de los aceites no son satisfactorio y poco práctico para los motores diésel directos e indirectos. La alta viscosidad, la composición ácida, el contenido de ácidos grasos libres, así como la formación de goma debido a la oxidación y polimerización durante el almacenamiento y la combustión, los depósitos de carbón y el espesamiento del aceite lubricante son problemas obvios.

4.4 Bioeconomía

El concepto de bioeconomía está relacionado con el uso de la investigación e innovación en las ciencias biológicas para generar actividad económica y beneficio público. Incluye todos los sectores y sistemas que dependen de los recursos biológicos (animales, plantas, microorganismos



Camila Chaipul

y biomasa derivada, incluidos los desechos orgánicos), sus funciones y principios. Es decir, incluye la producción primaria que utilizan y producen recursos biológicos y todos los sectores económicos e industriales que utilizan esos recursos y procesos biológicos para producir alimentos, piensos, bioproductos, energía y servicios.

4.4.1 Marco Bioeconómico de Argentina

Argentina se caracteriza por ser un país rico en recursos y sistemas biológicos, por cual fue incorporando esta nueva visión más sostenible de la economía, viéndolo como una salida válida para evolucionar hacia una sociedad más independiente de los recursos fósiles, en una realidad social donde deberá atender crecientes demandas de alimentos y fibras de una población que supera los cuarenta y seis mil millones de personas según los recientes datos del mes de julio publicados por el Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (INDEC). De esta manera, nuestro país tiene una variada utilización de recursos con gran manejo productivo en materia de energía, desarrollados su máxima capacidad.

4.5 Bioenergía

La bioenergía es uno de los muchos recursos diversos disponibles para ayudar a satisfacer nuestra demanda de energía. Es una forma de energía renovable que se deriva de materiales orgánicos vivos recientemente conocidos como biomasa, que se pueden utilizar para producir combustibles para el transporte, calor, electricidad y productos.

La producción en nuestro país se encuentra centrada en la elaboración de biocombustibles líquidos y biogás, mientras que la producción de energía derivada de biomasa se encuentra en estudio, con varios proyectos presentados por diferentes provincias (INTA, 2011).

Por un lado, el sector de biocombustibles se ha desarrollado rápida y notoriamente durante la última década en Argentina, convirtiéndose en una actividad muy dinámica de la economía nacional, y es un caso interesante de desarrollo productivo. La misma, desde el año 2021 cuenta con una capacidad máxima instalada de 4 millones de toneladas por año, mientras que la producción de bioetanol cuenta con 1150 mil toneladas por año de capacidad.

Por otro lado, la producción de biogás posee una oferta potencial nacional de 416 mil TEP/año, es decir, ahorros de energía final eléctrica expresados en toneladas equivalentes de petróleo.



Camila Chaipul

5. Estudio de Mercado

5.1 Mercado objetivo

El mercado objetivo es toda persona argentina que posee un vehículo diésel y busca una alternativa ecológicamente amigable a la utilización del petrodiesel.

5.2 Calculo de demanda

5.2.1 Consumo Nacional de Diesel – Vehículos circulantes

Según el informe anual sobre la composición del parque automotor circulante en nuestro país hecho por la Asociación de Fábricas Argentinas de Componentes (AFAC), los vehículos Diesel constituyen el 24,8% de la flota automotriz, lo que es equivalente a 3.612.080 de vehículos, de los cuales 77% son pickups. Considerando que el mayor porcentaje de vehículos son pick ups se calcula un consumo promedio aproximado.

Tabla 2: Consumo promedio aproximado según modelos de vehículos. Fuente: Elaboración Propia.

Modelo	Toyota	Ford	Chevrolet	Nissan	Volkswagen
	Hilux	Ranger	S10	Frontier	Amarok
Cilindrada del motor	2800cc	3200cc	2800cc	2300cc	3000cc
Consumo Mixto	9.9l/100km	10.9l/100km	12.5l/100km	9.9l/100km	11.3l/100km

*Consumo Promedio= 10.9l/100 km

Estimaremos un kilometraje promedio de 10.000 km por año, esto nos da un consumo de 1090 litros de combustible al año. Si lo multiplicamos por la cantidad de pickups que existen actualmente en el país nos da un consumo de 3.031.618 m³ de diésel anual consumidos solamente por pickups.

A esto sumaremos el consumo anual de diésel existente por las actividades de empresas de transporte a nivel país. El consumo según la Comisión Nacional de Regulación del Transporte del Ministerio de Transporte es de 743.030 m³ de diésel entre todas las razones sociales registradas.

Esto nos da un consumo estimado de aproximadamente de 3.774.648 m³ de consumo de diesel anuales en nuestro país.


Camila Chaipul

5.2.2 Consumo Provincial de Diesel – Vehículos circulantes

En el caso de Tierra del Fuego, según datos de la Secretaría de Energía, en junio del 2022, Río Grande despacha un total de 1.811,39 m³ de diésel al público, reflejando un incremento interanual del 8,44%. Mientras que, en Ushuaia, se despachó un total de 1.146,34 metros cúbicos, reflejando un incremento interanual del 25,24%.

Si mantenemos constante este consumo durante los 12 meses del año nos da un total de 35.492,76 metros cúbicos.

5.2.3 Resumen de demanda de diesel

Tabla 3: Resumen de demanda de diesel a nivel nacional y provincial.

Nivel	Consumo anual promedio de Diesel (m ³)
Nacional (Argentina)	3.774.648
Provincial (Tierra del Fuego)	35.492,76

5.3 Estacionalidad de la Demanda

A continuación, según datos de la secretaria de Energía se detalla la producción del Biodiésel que se ha obtenido a lo largo de los años, entre 2008 al 2021 expresado en millones de toneladas, donde podemos observar una tendencia positiva.

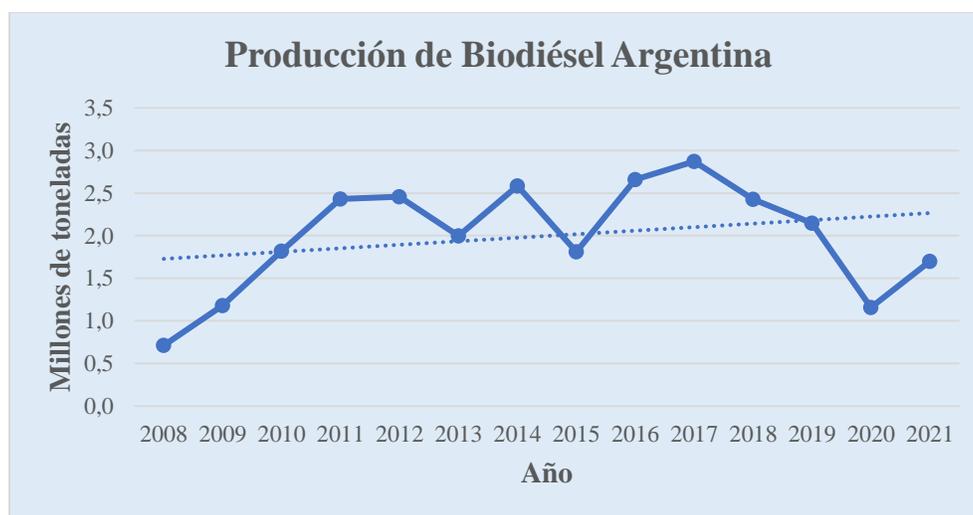


Ilustración 2: Producción de Biodiesel en Argentina entre los años 2008 y 2021. Fuente: Adaptado de la Secretaría de Energía.

Tabla 4: Producción de Biodiesel en Argentina entre los años 2008 y 2021. Fuente: Adaptado de la Secretaría de Energía.

Año	Millones de toneladas
2008	0,7
2009	1,2
2010	1,8
2011	2,4
2012	2,5
2013	2,0
2014	2,6
2015	1,8
2016	2,7
2017	2,9
2018	2,4
2019	2,1
2020	1,2
2021	1,7

La producción de biodiésel registró un volumen total de 1,2 millón de toneladas en el año 2020, el nivel más bajo de los últimos diez años a causa de la crisis registrada en el mercado energético en medio de la pandemia de coronavirus, según el informe de la Bolsa de Comercio de Rosario (BCR). En 2021, la producción de biodiesel fue de 1,7 millones de toneladas, exhibiendo un aumento del 49%, respecto del 2020, pero ubicándose un 24% por debajo de la producción promedio de los últimos 5 años.

El informe señala que la recuperación en la producción estuvo motivada fundamentalmente por la demanda externa. En 2021, las exportaciones de biodiesel duplicaron a las del 2020 alcanzando 1,2 millones de toneladas.

En el año 2022 las exportaciones de biodiésel de la Argentina se encaminan a un récord en valores y cantidades. De acuerdo con el último informe de Informe Económico Sectorial Consultores, en


Camila Chaipul

el primer semestre del año se exportaron US\$1315,1 millones en biodiésel (lo que significa un incremento interanual de 106,7%), y se despacharon 886.500 toneladas (un crecimiento anual de 53,2%).

Como conclusión, debido a la demanda creciente y el encarecimiento del petrodiesel por su cada vez mayor escasez podemos decir que *la demanda no es limitante en este mercado*.

5.4 Competencia

5.3.1 Perspectivas energéticas

En las últimas décadas, los combustibles fósiles, principalmente petróleo, el gas y el carbón han jugado un papel importante como los principales recursos energéticos a nivel mundial. Sin embargo, estos recursos energéticos son no renovables y se prevé que se agoten las reservas en el próximo futuro. La situación ha empeorado con la escalada de energía consumo mundial debido al rápido crecimiento demográfico y desarrollo económico.

Debido a esta excesiva dependencia de los combustibles fósiles, la humanidad hoy enfrenta dos grandes desafíos que son la sostenibilidad ambiental y las crisis energéticas. El inmenso consumo de combustibles fósiles ha resultado en el calentamiento global debido a la enorme emisión de gases de efecto invernadero (GEI) a la atmósfera tales como dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre, hidrocarburos no quemados y cenizas finas (Khoo et al., 2019).

En Argentina, los combustibles fósiles aún representan el 86% de la matriz energética (incluyendo electricidad, calor, combustible de transporte, etc.). A pesar del incremento de energías renovables en las últimas dos décadas, la intensidad de carbono en la matriz energética apenas se ha modificado.

Sin embargo, el sector de biocombustibles se ha desarrollado rápida y notoriamente durante la última década en el país, convirtiéndose en una actividad muy dinámica de la economía nacional, y en un caso interesante de desarrollo productivo.

Existen varios factores que contribuyen al rápido crecimiento de la producción del biodiésel en nuestro país:

- A. Es impulsado por el competitivo complejo oleaginoso, la producción de biodiesel atrajo importantes inversiones nacionales y extranjeras tendientes a incorporar un nuevo eslabón en la cadena productiva.
- B. Su desarrollo inicial fue motivado por una demanda internacional creciente desde mediados de la primera década de los años 2000. En efecto varios países, tanto desarrollados como en desarrollo, establecieron políticas que comenzaron a exigir la mezcla de biocombustibles con combustibles fósiles, en un contexto de altos precios del petróleo hasta 2008, de reemplazo de aditivos y de mayor peso por las preocupaciones por las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI).
- C. Los beneficios impositivos favorecieron la creación de este nuevo eslabón en la cadena oleaginosa durante su etapa de despegue, complementando los derivados de la Ley de promoción, orientada fundamentalmente a construir las bases de un mercado interno de biocombustibles.

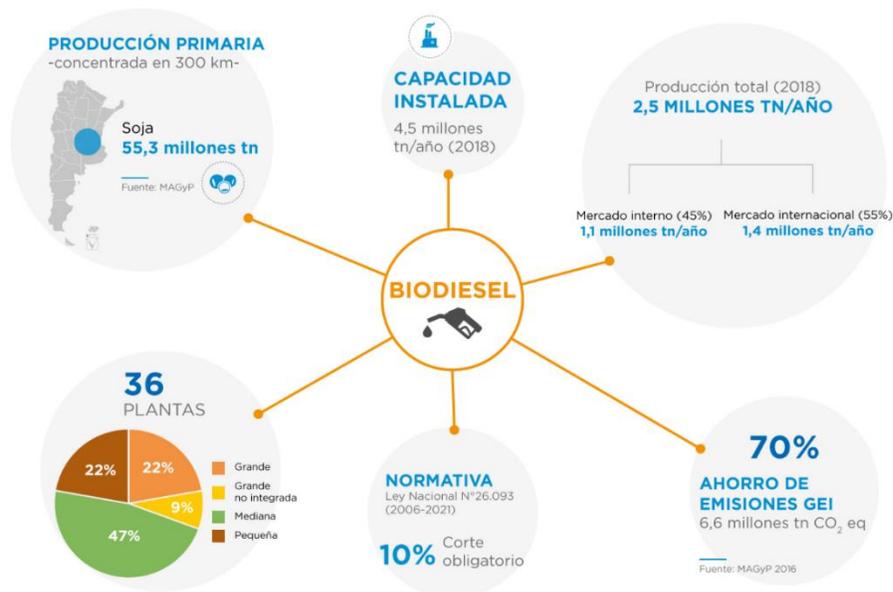


Ilustración 3: Esquema genérico del Biodiesel en Argentina. Fuente: (Argentina, 2022)

A continuación, se muestra la evolución del precio de adquisición del biodiesel destinado a la mezcla en el mercado interno argentino, donde se aprecia una suba de este, desde el año 2020 hacia el año 2022.

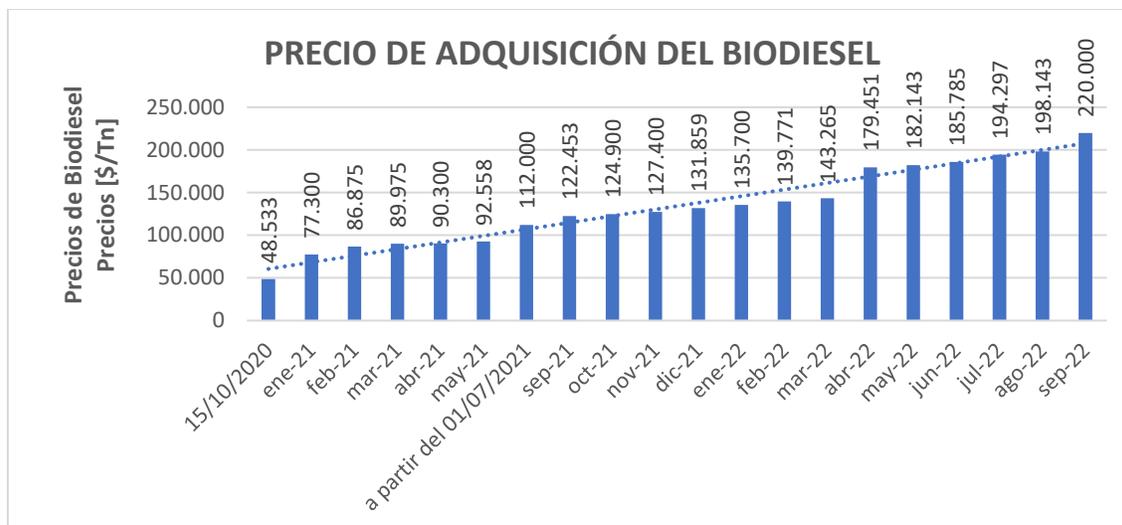


Ilustración 4: Precio de adquisición del Biodiesel. Fuente: (Argentina, 2022b)

5.4.2 Materia prima en la obtención del Biodiésel

En la Argentina, el biodiésel es producido exclusivamente a partir del cultivo de soja como materia prima. En rigor de verdad, el principal insumo en la fabricación de este biocombustible en el país es el aceite de soja. Sin embargo, hay varios aspectos de la producción de biocombustibles de algas que se han combinado para captar el interés de investigadores y empresarios de todo el mundo:

- A. Con respecto al mantenimiento y la mejora de la calidad del aire, la producción de biomasa de algas puede efectuar la biofijación del CO₂ residual (1 kg de biomasa de algas seca utiliza alrededor de 1,83 kg de CO₂).
- B. Las algas son capaces de producir durante todo el año, por lo tanto, la productividad de aceite de los cultivos de algas supera el rendimiento de los mejores cultivos de semillas oleaginosas.
- C. También las algas pueden utilizar aguas residuales, agua producida y agua salada, lo que reduce la competencia por los suministros limitados de agua dulce.
- D. Las algas crecen en medios acuosos, pero necesitan menos agua que los cultivos terrestres, por lo que reducen la carga sobre las fuentes de agua dulce.
- E. Se destaca el potencial de crecimiento rápido y muchas de las especies tienen un contenido de aceite en el rango de 20 a 50% del peso seco de biomasa, las tasas de crecimiento exponencial pueden duplicar su biomasa en períodos tan breves como 3,5 horas.

- F. Los nutrientes para el cultivo de algas (especialmente nitrógeno y fósforo) se pueden obtener de las aguas residuales, por lo que, además de proporcionar un medio de crecimiento, existe un doble potencial para el tratamiento de efluentes orgánicos de la industria agroalimentaria.
- G. El cultivo de algas no requiere la aplicación de herbicidas o pesticidas.
- H. También pueden producir coproductos valiosos, como proteínas y biomasa residual después de la extracción del aceite, que pueden usarse como alimento o fertilizante, o fermentarse para producir etanol o metano.
- I. Las estrategias de cultivo de algas pueden minimizar o evitar la competencia con la tierra cultivable y los nutrientes utilizados para la agricultura convencional.
- J. Las algas pueden reciclar el carbono de las emisiones de gases ricos en CO₂ de fuentes estacionarias, incluidas las centrales eléctricas y otros emisores industriales.
- K. En comparación con los biocombustibles producidos a partir de materias primas agrícolas, el cultivo de algas no ocupa tierras agrícolas.

5.4.3 Empresas productoras de bioenergía

En la actualidad existen aproximadamente 50 empresas registradas que se dedican a la elaboración de biocombustibles (Res 419/98), algunas son empresas del tipo extractoras de aceite, productoras de bioetanol y biodiesel, todas ubicadas al norte del país (Minería, 2022).



Ilustración 5: Distribución por provincia de las principales empresas productoras de aceites vegetales, bioetanol y biodiesel en Argentina. Fuente: Elaboración propia.

EMPRESAS ELABORADORAS DE BIOCOMBUSTIBLES Y SUS MEZCLAS		
N° DE REGISTRO	EMPRESA	PROVINCIA
327	ACABIO COOP. LTDA.	Buenos Aires
125	ADVANCED ORGANIC MATERIALS S.A.	Buenos Aires
324	AGRO MY G.S.A.	Buenos Aires
253	ARIPAR CEREALES S.A.	Buenos Aires
367	BIO ATAR S.A.	Buenos Aires
312	BIOBAHIA S.A.	Buenos Aires
350	BIOBAL ENERGY S.A.	Buenos Aires
321	BIOBIN S.A.	Buenos Aires
347	BIOCORBA S.A.	Buenos Aires
359	BIOENERGÉTICA LEALES S.A.	Tucumán
190	BIOENERGÍA LA CORONA S.A.	Tucumán
373	Bioenergías Agropecuarias S.A.	Santa Fé
216	BIOENERGÍA SANTA ROSA S.A.	Tucumán
295	BIOETANOL RIO CUARTO S.A.	Córdoba
256	BIO LEDESMA S.A.U.	Jujuy
306	BIO NOGOYÁ S.A.	Entre Ríos
320	BIO RAMALLO S.A.	Buenos Aires
399	BIO SAN ISIDRO S.A.	Buenos Aires
250	BIOTRINIDAD S.A.	Tucumán
285	CARGILL S.A.C.I.	Buenos Aires
309	COFCO ARGENTINA S.A.	Buenos Aires
277	Colalao del Valle S.A.	Buenos Aires
403	COMPAÑÍA AZUCARERA LOS BALCANES S.A.	Tucumán
195	COMPANIA BIOENERGETICA LA FLORIDA S.A.	Tucumán
138	CREMER Y ASOCIADOS S.A.	Buenos Aires
122	Diaser S. A.	San Luis
332	DIASER S. A. (planta de Bioetanol)	San Luis
184	Diferoil S.A.	Santa Fé
330	DOBLE L BIOENERGÍAS S.A.	Santa Fé
275	ENERGIA RENOVABLE S.A.	La Pampa
180	ENERGIAS RENOVABLES ARGENTINAS S.A.	Santa Fé
315	ESTABLECIMIENTO EL ALBARDÓN S.A.	Santa Fé
163	EXPLORA S.A.	Buenos Aires
352	FRONTERITA ENERGIA S.A.	Tucumán
215	HÉCTOR A. BOLZÁN Y CIA. S.R.L.	Entre Ríos
393	LATIN BIO S.A.	Buenos Aires
152	LD CARGENTINA S.A.	Buenos Aires
374	Maíz Energía S.A.	San Luis, Santiago del Estero y Córdoba.
319	New Fuel S.A.	Buenos Aires
307	PAMPA BIO S.A.	Buenos Aires
167	PATAGONIA BIOENERGÍA S.A.	Buenos Aires
317	PROMAÍZ S.A.	Buenos Aires
351	REFINAR BIO S.A.	Buenos Aires
130	Renova S.A.	Buenos Aires
255	Río Grande S.A.	Buenos Aires
194	ROSARIO BIOENERGY S.A.	Santa Fé
191	Seaboard Energías Renovables y Alimentos S.R.L.	Buenos Aires
123	SOYENERGY S.A.	Buenos Aires
127	T 6 Industrial S.A.	Santa Fé
148	Unitec Bio S.A.	Buenos Aires
304	Vicentín S.A.I.C. (Planta de Bioetanol)	Santa Fé

Ilustración 6: Listado de empresas registradas en Argentina de acuerdo con la Resolución 419/98 (Minería, 2022).

5.4 Marco legal

5.4.1 Importancia del Derecho Ambiental

Se entiende por Derecho Ambiental al conjunto de principios y normas jurídicas que regulan las actividades y comportamientos humanos que pueden dañar directa o indirectamente el medio ambiente., tanto como la preservación y el mejoramiento del ambiente. Su finalidad es tanto prevenir esos daños como poner los medios para repararlos en caso de que se produzcan y determinar los responsables de esas acciones lesivas.

Las normas que integran el Derecho Ambiental han evolucionado a través del tiempo en la medida que fue evolucionando la preocupación internacional por la preservación del ambiente y la introducción del concepto de desarrollo sostenible. Es así que podemos hablar en un principio de normas que regulan los recursos naturales y los distintos elementos del ambiente de modo individual, luego de normas que regulan el ambiente globalmente que han comenzado a sancionarse en la década de los 70 y también normas que regulan otras materias pero que inciden directa indirectamente sobre el ambiente o hacen referencia a este.

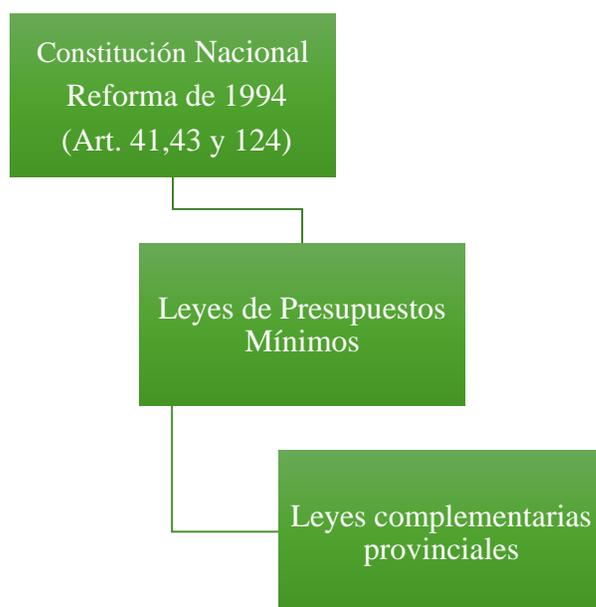


Ilustración 7: Jerarquía legal de Argentina. Fuente: Elaboración propia.

A continuación, analizaremos algunas normas nacionales y provinciales que son específicas para el ambiente, comenzaremos con la Constitución Nacional, en ella se encuentran Artículos que norman sobre la materia.

Artículo 41°: La reforma de 1994 sancionada el 22 de agosto en la ciudad de Santa Fe por la Convención Nacional Constituyente introduce por primera vez la protección del ambiente, incluyendo el derecho de todos los habitantes a un ambiente sano, equilibrado y apto para el desarrollo humano siguiendo la práctica de otras constituciones extranjeras y provinciales.

Se entiende por Ley de Presupuestos Mínimos a toda norma que concede una tutela ambiental uniforme o común para todo el territorio de la República Argentina y tiene por objeto imponer condiciones necesarias para asegurar la protección ambiental fijando pautas claras de prevención, recomposición, precaución, entre otras, aplicables a todo el país. Esto implica que el Gobierno Nacional deberá sancionar normas básicas para toda la Nación y los gobiernos provinciales y municipales podrán, mediante el dictado de sus normas (leyes provinciales, decretos, resoluciones, ordenanzas) ultimar los detalles de las políticas impuestas por las leyes de presupuestos mínimos a aplicarse en su territorio. Pueden decidir imponer o no condiciones más estrictas que las estipuladas por las leyes de presupuestos mínimos nacionales, pero nunca menores. En caso de que hubiera normas provinciales ambientales dictadas anteriormente a la ley de presupuestos mínimos, las mismas pueden mantenerse vigentes si no contradicen lo dictado por esta última, de lo contrario deberán adecuarse a la nueva ley.

Por otra parte, el Art 75° inc. 19 tiene implícita una cláusula, la “del Progreso”, mediante la cual se debe garantizar a todos los habitantes de la nación no solo lo establecido en el Art 41° de la misma sino su continuidad, con el objetivo de promover el Bienestar general desde las generaciones actuales a las futuras, a través de las Políticas de Estado y la evolución del Desarrollo de la Gestión Pública dentro del marco de lo que se denomina el “Estado del Bienestar”.

La Ley General de Ambiente N° 25.675 fue sancionada el 6 de noviembre de 2002 y promulgada el 27 de noviembre de 2002. Es una ley de presupuestos mínimos de protección ambiental. Establece el sistema federal ambiental con el objeto de desarrollar la coordinación de la política ambiental tendiente al logro del desarrollo sostenible.


Camila Chaipul

En su Art 1° establece los objetivos de la misma, y determina que el Ambiente es un Bien Jurídicamente Protegido e incluyen los aspectos vinculados a la preservación y protección de la diversidad biológica y la implementación del Desarrollo Sustentable.

5.4.2 Marco legal referente a los Biocombustibles

En nuestro país, la Ley N° 26.093 de abril de 2006 constituyó el fundamento del marco regulatorio de los biocombustibles de la República Argentina, resultando aplicable a las actividades de producción, mezcla, distribución, comercialización, consumo, y autoconsumo de biocombustibles (InfoLEG, 2006). Dicha ley tenía una vigencia de 15 años.

Además, el 4 de diciembre de 2008 se promulgó la Ley N° 26.334, que estableció el Régimen de Promoción de la Producción de Bioetanol con el objeto de satisfacer las necesidades de abastecimiento del país y generar excedentes para exportación (InfoLEG, 2008). A través de este régimen promocional se impulsó la conformación de cadenas de valor mediante la integración de productores de caña de azúcar e ingenios azucareros en los procesos de fabricación de bioetanol.

En el año 2021 el Senado y Cámara de Diputados de la Nación Argentina reunidos en Congreso, sancionaron con fuerza el Marco Regulatorio de Biocombustibles (Boletín Oficial, 2022), el cual comprende todas las actividades de elaboración, almacenaje, comercialización y mezcla de biocombustibles, con una vigencia hasta el 31 de diciembre de 2030, pudiendo el Poder Ejecutivo nacional extenderlo, por única vez, por cinco años más a contar desde la mencionada fecha de vencimiento del mismo.

Se establece que la autoridad de aplicación de la presente Ley N° 27.640 será la Secretaría de Energía, dependiente del Ministerio de Economía.

De esta manera, con la entrada en vigencia de la referida ley quedaron sin efecto todas las disposiciones establecidas en las Leyes N° 26.093 y 26.334, junto con la normativa reglamentaria respectiva, entre las cuales se encontraban las vinculadas con los precios de adquisición de los biocombustibles destinados a la mezcla obligatoria con combustibles fósiles.

5.4.3 Marco legal provincial

En cuanto a lo que refiere a la reglamentación provincial, el proyecto se encuentra respaldado por la Carta Orgánica Municipal (Municipio de Rio Grande, 2006), la cual es una verdadera


Camila Chaipul

Constitución local que expresa el aspecto más importante de la autonomía municipal, ya que es la base del sistema jurídico e institucional de la Ciudad de Rio Grande y donde se establecen los principios y normas que regulan la forma de gobierno.

En su preámbulo establece la importancia de preservar el medio ambiente haciendo ejercicio de la función pública sobre la base de la racionalización y la subsidiaridad, fomentando el arraigo y la solidaridad, como así también promover y apoyar el desarrollo económico sostenible sobre la base de la justicia social y la equidad.

Asimismo, la Ley N° 55 de Medio Ambiente de Tierra del Fuego, sancionada el 2 de diciembre de 1992 tiene por objeto la preservación, conservación, defensa y mejoramiento del medio ambiente de la Provincia de Tierra del Fuego, estableciendo sus principios rectores a los fines de perpetuar los ecosistemas existentes en su territorio, como patrimonio común de todas las generaciones, debiendo asegurar la conservación de la calidad ambiental, la diversidad biológica y sus recursos escénicos (Gobierno de Argentina, 1992).

En su Art. 4° se refiere al Desarrollo Sostenible como el único mecanismo posible para permitir el crecimiento y desarrollo socioeconómico de la Provincia de Tierra del Fuego, en armonía con la libre y permanente disponibilidad en el tiempo de los recursos naturales, renovables y no renovables, garantizando su utilización racional a las generaciones futuras.

5.4.4 Normalización

Se entiende por normalización o estandarización a la actividad que tiene por objeto, redactar y aprobar normas para ser aplicadas a distintas actividades científicas, industriales o económicas, a nivel internacional. Estos documentos surgen del trabajo de un grupo de expertos que acuerdan las condiciones mínimas que debe tener un producto, servicio o sistema de gestión, garantizando el ordenamiento óptimo.

5.4.5 Normas ISO

ISO (por sus siglas en inglés “International Organization for Standardization”) es una organización internacional no gubernamental independiente con una membresía de 167 organismos nacionales de normalización, encargada de la creación de estándares internacionales.


Camila Chaipul

Desde 1947 se ocupa de orientar, coordinar y unificar criterios en torno a los sistemas de gestión a través de sus miembros, reuniendo expertos para compartir conocimientos y desarrollar Normas Internacionales voluntarias, basadas en el consenso y relevantes para el mercado que respaldan la innovación y brindan soluciones a los desafíos globales.

Las normas ISO son una herramienta y disposiciones que se emplean en organizaciones para garantizar que los productos y/o servicios ofrecidos por dichas organizaciones cumplen con los requisitos de calidad del cliente y con los objetivos previstos. Hasta el momento ISO ha publicado numerosas normas internacionales y que han sido adoptadas por las organizaciones de mayor prestigio a lo largo de toda la geografía mundial.

5.4.6 Normas IRAM

Cada país tiene su propio organismo de estandarización, en nuestro país el organismo encargado de normalizar, certificar, capacitar y documentar normas nacionales es el Instituto Argentino de Normalización y Certificación (IRAM). El mismo, fue fundado el año 1935 y se trata de una asociación civil, sin fines de lucro y no estatal, representante oficial de ISO.

5.4.7 Norma IRAM 6515-1

La mencionada norma establece los requisitos y métodos de ensayos para el biodiesel, antes de ser comercializado y suministrado en Argentina como biocombustible para vehículos automotores equipados con motores diesel, B100 o como aditivo del gasoil para uso automotor, cumpliendo con la norma IRAM correspondiente a dicho combustible.

5.4.8 Normas ASTM

Otro editor técnico de normas, artículos y documentos técnicos reconocido nivel internacional es la Asociación Estadounidense para Pruebas de Materiales (ASTM por sus siglas en inglés “American Society for Testing and Materials”). Esta organización se encarga de desarrollar y publicar acuerdos voluntarios por consenso, aplicables a materiales, productos, sistemas y servicios.

En Estados Unidos, la primera especificación nacional de biodiesel fue la norma ASTM D6751, "Especificación estándar para mezcla de combustible biodiésel (B100) para combustibles destilados", adoptada en 2002. Dicha norma cubre los requisitos y métodos de ensayo para el biodiésel (B100) utilizado como componente de mezcla con diésel de petróleo.



Camila Chaipul

Si bien la especificación se redactó para B100, no está destinada al biodiésel puro utilizado como combustible para automóviles. Más bien, es para el componente de biodiesel que se va a mezclar para producir mezclas de biodiesel/combustible diesel. Desde 2012, la norma ASTM D6751 define dos grados de biodiésel: grado 2-B (idéntico al biodiésel definido por versiones anteriores de la norma) y grado 1-B con controles más estrictos sobre monoglicéridos y filtrabilidad por inmersión en frío. La ASTM ha publicado dos estándares automotrices para biodiesel/combustibles diesel:

- A. La Especificación estándar de ASTM para aceite diésel, ASTM D975, se modificó en 2008 para permitir que se mezcle hasta un 5 % de biodiésel en el combustible.
- B. ASTM D7467 es una especificación para mezclas de biodiesel de B6 a B20.

6. Composición del Producto

6.1 Química del Biodiesel

Químicamente, el biodiésel se define como los ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de biolípidos renovables (materias primas renovables, como aceites vegetales o grasas animales) para su uso en motores de encendido por compresión (diésel).

El biodiésel normalmente se produce mediante la reacción de un aceite vegetal o grasa animal con metanol o etanol en presencia de un catalizador para producir ésteres metílicos o etílicos (biodiésel) y glicerina (Demirbaş, 2002). Generalmente, se prefiere el metanol para la transesterificación porque es menos costoso que el etanol. El producto resultante es bastante similar al gasóleo convencional en sus principales características. Además, el biodiésel es compatible con el diésel convencional y ambos pueden mezclarse en cualquier proporción.

6.2 Conceptos químicos generales

Para comprender el mecanismo de reacción del proceso es necesario definir algunos conceptos previos. Tales como:

6.2.1 Lípidos

Se los conoce comúnmente como grasas, son macromoléculas compuestas principalmente por átomos de carbono, hidrogeno y oxígeno. Entre las características de los lípidos, se puede mencionar que no tienen monómeros y no forman polímeros. Son insolubles en agua, pero son

solubles en solventes orgánicos (éter, cloroformo, hexano). Se los puede clasificar de acuerdo a la presencia o no de ácidos grasos (Antonio Blanco, s. f.).

6.2.2 Ácidos grasos

Son los componentes característicos de la mayoría de los lípidos y rara vez se encuentran en estado libre en las células. Son moléculas que forman largas cadenas hidrocarbonadas de tipo lineal y con número par de átomos de carbono (entre 4 y 24 átomos de carbono). Se caracterizan por poseer un grupo carboxilo $-\text{COOH}$ al extremo de la cadena. Pueden ser saturado o insaturados (dobles enlaces $\text{C}=\text{C}$).

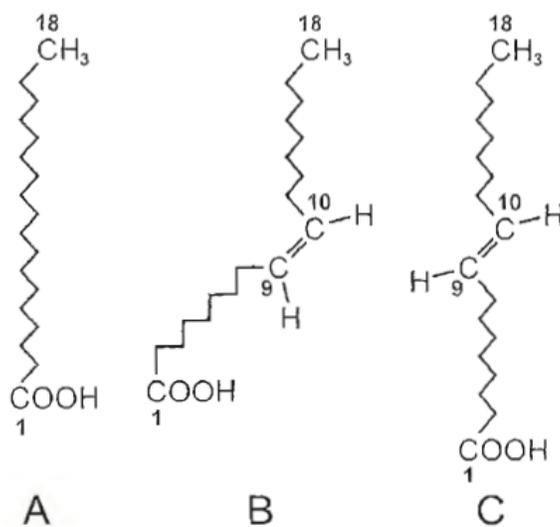


Ilustración 8: Disposición de la cadena de carbonos de ácidos grasos. A: Ácido graso saturado (esteárico). B: Ácido graso monoetilenico configuración cis (oleico). C: Ácido graso monoetilenico configuración trans (elaídico). Fuente: Química Biológica, Antonio Blanco.

6.2.3 Triglicéridos

Una molécula de triglicéridos consta de un esqueleto de glicerol esterificado con tres ácidos grasos. Los triglicéridos son el componente principal de las grasas vegetales y animales en la dieta, y son el componente principal de las reservas de grasa del cuerpo.

Un triglicérido se llama grasa si es sólido a 25°C ; se llama aceite si es un líquido a esa temperatura. Estas diferencias en los puntos de fusión reflejan diferencias en el grado de insaturación y número

de átomos de carbono en los ácidos grasos constituyentes. Los triglicéridos obtenidos de fuentes animales suelen ser sólidos, mientras que los de origen vegetal son generalmente aceites. Por lo tanto, comúnmente hablamos de grasas animales y aceites vegetales.

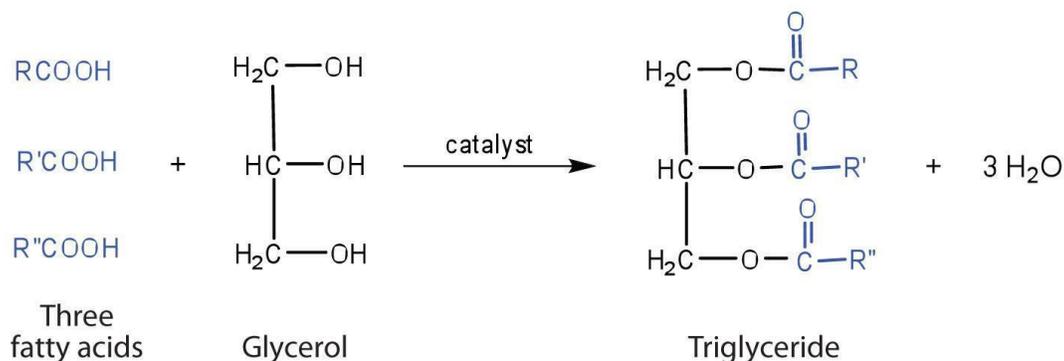


Ilustración 9: Fórmula general de un triglicérido. Fuente: “The Basics of General, Organic, and Biological Chemistry”

6.2.4 Ésteres

Los ésteres ($\text{R-COOR}'$) son compuestos químicos derivados de la reacción de un oxoácido con un compuesto hidroxilo como un alcohol o un fenol. Los ésteres se encuentran en todas partes. La mayoría de las grasas y aceites naturales son los ésteres de ácidos grasos de glicerol. Los ésteres con bajo peso molecular se usan comúnmente como fragancias y se encuentran en aceites esenciales y feromonas. Su flexibilidad y baja polaridad se manifiesta en sus propiedades físicas; tienden a ser menos rígidos (punto de fusión más bajo) y más volátiles (punto de ebullición más bajo) que las amidas correspondientes.

6.2.5 Alcoholes

Los alcoholes son una de las moléculas más importantes en la química orgánica. Tienen de fórmula general ROH y el grupo funcional es el grupo hidroxilo ($-\text{OH}$). La unión entre el grupo alquilo (R) y el grupo OH se da mediante un enlace covalente simple. La electronegatividad del oxígeno es sustancialmente mayor que la del carbono y el hidrógeno. En consecuencia, los enlaces covalentes de este grupo funcional están polarizados, por lo que el oxígeno es rico en electrones y tanto el carbono como el hidrógeno son electrofílicos. Los alcoholes también se clasifican según el tipo de carbono al cual se encuentra unido el grupo OH , es decir, pueden ser primarios, secundarios y terciarios.

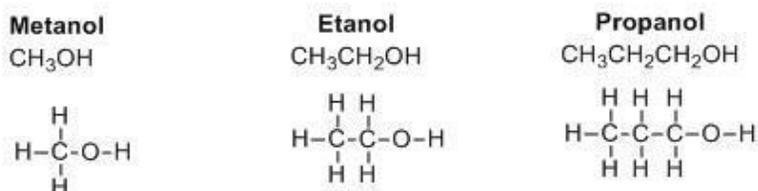


Ilustración 10: De izquierda a derecha, ejemplos de alcohol primario, secundario y terciario. Fuente: Mentactiva.com

6.3 Transesterificación y mecanismo general de la reacción

De esta manera, se entiende por transesterificación (también llamada alcoholólisis) a la reacción de un triglicérido con un alcohol para formar ésteres y glicerol. Normalmente se utiliza un catalizador para mejorar la velocidad de reacción y el rendimiento. Debido a que la reacción es reversible, se usa un exceso de alcohol para desplazar el equilibrio hacia el lado del producto.

Los alcoholes más utilizados son el metanol y el etanol, especialmente el metanol debido a su bajo costo y a sus ventajas físicas y químicas (es polar y es un alcohol de cadena corta), además, el metanol reacciona rápidamente con los triacilglicéridos y se disuelve fácilmente en álcalis (Castellar Ortega et al., 2014).

La transesterificación se usa ampliamente para reducir la viscosidad del aceite vegetal. Es por ello que se entiende al biodiesel como una fuente de combustible renovable. Se puede producir a partir de aceite de plantas o de grasas animales que son subproductos en el procesamiento de la carne, por ejemplo.

Se trata de una reacción de equilibrio y la transformación ocurre esencialmente mezclando los reactivos. En la transesterificación de aceites vegetales, un triglicérido reacciona con un alcohol en presencia de un ácido o base fuerte, produciendo una mezcla de ácidos grasos, ésteres alquílicos y glicerol.

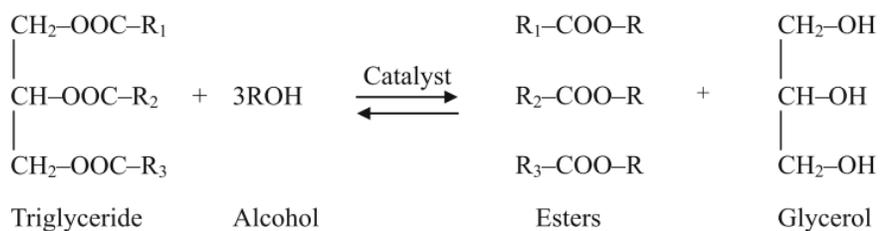


Ilustración 11: Reacción de transesterificación de los triglicéridos. Fuente: Biodiesel a partir de Triglicéridos vía transesterificación.

6.3.1 Transesterificación catalizada por ácidos

La transesterificación se ha llevado a cabo tradicionalmente y más frecuentemente por el uso de catalizadores ácidos de Brønsted, preferentemente por ácidos HCl, H₂SO₄, BF₃ y ácidos sulfónicos. Estos catalizadores dan rendimientos muy altos en ésteres de alquilo, pero las reacciones son lentas y requiere normalmente una temperatura alta superior a 100 °C. La relación molar alcohol/aceite vegetal es uno de los principales factores que influyen en la transesterificación. Un exceso de alcohol favorece la formación de ésteres de alquilo. Por otro lado, una cantidad excesiva de alcohol dificulta la recuperación del glicerol, por lo que la relación ideal alcohol/aceite debe establecerse empíricamente, considerando cada proceso individual.

Es importante destacar que, las transesterificaciones catalizadas por ácidos son más ventajosas que las catalizadas por bases: el rendimiento del catalizador ácido no se ve muy afectado por la presencia de ácidos grasos libres (FFA) en la materia prima. De hecho, los catalizadores ácidos pueden catalizar simultáneamente tanto la esterificación como la transesterificación (Demirbas, 2007; Otera, 1993).

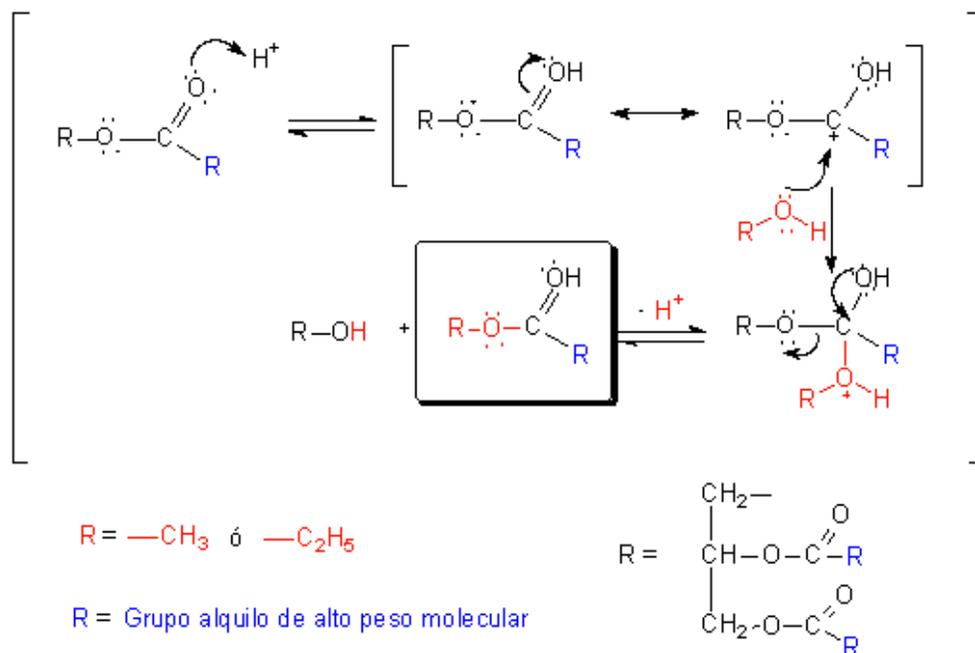


Ilustración 12: Mecanismo de transesterificación de un triglicérido catalizado por medio ácido. Fuente: “Biodiesel WordPress.com”

6.3.2 Transesterificación catalizada por bases

La reacción catalizada por bases es otra transesterificación popular y convencional. Esta reacción se conocía desde la década de 1880, pero no fue hasta 1920 y 1921 que aparecieron estudios sistemáticos de manera integral. Se puede emplear una amplia variedad de alcóxidos metálicos, pero los más populares son los alcóxidos de sodio y potasio. Además de los alcóxidos, el acetato de metal, los óxidos y los carbonatos también funcionan en ocasiones.

Los ésteres, en presencia de bases como un anión alcoholato, forman un intermedio aniónico, que puede disociarse de nuevo al éster original o formar un nuevo éster. Por lo tanto, la transesterificación puede ocurrir por este mecanismo con catálisis básica, pero la esterificación no.

La transesterificación de aceites vegetales catalizada por base es más rápida que la reacción catalizada por ácido. El primer paso es la reacción de la base con el alcohol, produciendo un alcóxido y un catalizador protonado. El ataque nucleofílico del alcóxido en el grupo carbonilo del triglicérido genera un intermedio tetraédrico, a partir del cual se forman el éster alquílico y el anión correspondiente del diglicérido. Este último desprotona el catalizador, regenerando así la especie activa, que ahora es capaz de reaccionar con una segunda molécula del alcohol, iniciando otro ciclo catalítico. Los diglicéridos y monoglicéridos se convierten por el mismo mecanismo en una mezcla de ésteres alquílicos y glicerol.

Los alcóxidos de metales alcalinos (como CH_3ONa para la metanólisis) son los catalizadores más activos ya que dan rendimientos muy altos (>98%) en tiempos de reacción cortos (30 min) incluso si se aplican a concentraciones molares bajas (0,5% mol). Sin embargo, requieren la ausencia de agua, lo que los hace inadecuados para procesos industriales típicos (Otera, 1993; Schuchardt et al., 1998).

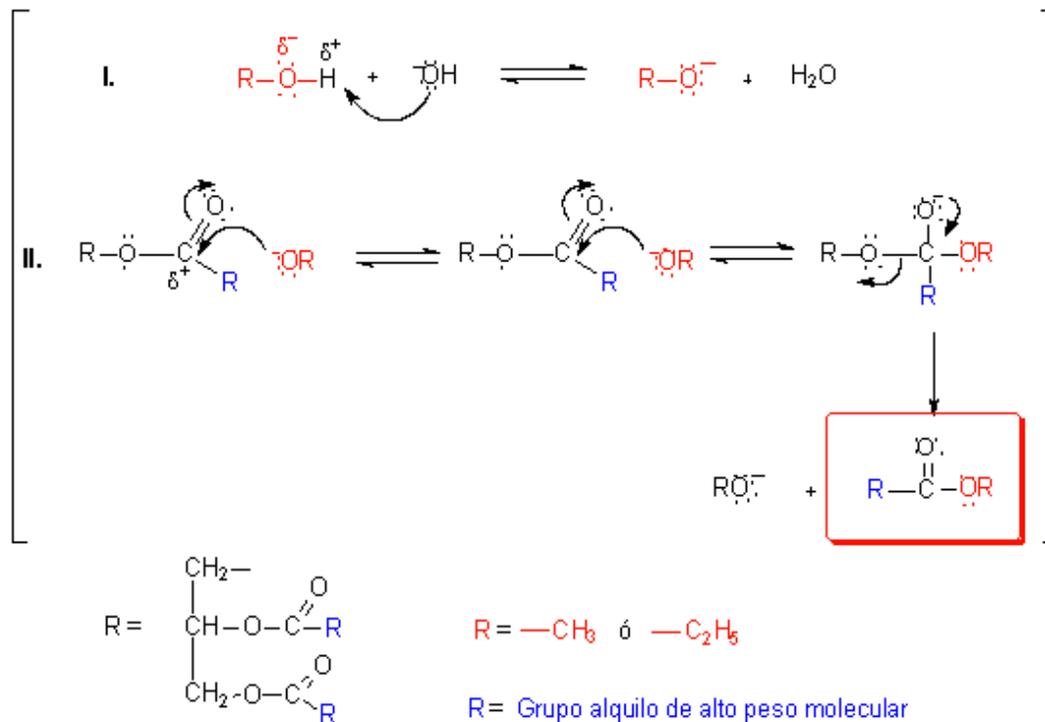


Ilustración 13: Mecanismo de transesterificación de un triglicérido catalizado por medio básico. Fuente: “Biodiesel WordPress.com”

6.4 Indicadores que afectan a la reacción

Las variables más importantes que influyen en el tiempo de reacción de transesterificación y conversión son el tipo de catalizador (alcalino, ácido o enzima), la relación molar alcohol/aceite vegetal, la temperatura, la pureza de los reactivos (principalmente el contenido de agua) y el contenido de ácidos grasos libres influyen en el curso de la transesterificación. En la transesterificación convencional de grasas y aceites vegetales para la producción de biodiesel, los ácidos grasos libres y el agua siempre producen efectos negativos (Meher et al., 2006; Modi, s. f.).

6.4.1 Temperatura de reacción

La velocidad de reacción está fuertemente influenciada por la temperatura de reacción. Sin embargo, dado el tiempo suficiente, la reacción procederá casi hasta completarse incluso a temperatura ambiente. Generalmente, la reacción se lleva a cabo cerca del punto de ebullición del metanol (60 a 70°C) a presión atmosférica.

6.4.2 Proporción de alcohol a aceite

Otra variable importante que afecta el rendimiento del éster es la relación molar de alcohol a aceite vegetal. La estequiometría de la reacción de transesterificación requiere 3 mol de alcohol por mol de triglicérido para producir 3 mol de ésteres grasos y 1 mol de glicerol. Para cambiar la reacción de transesterificación hacia la derecha, es necesario usar un gran exceso de alcohol o eliminar uno de los productos de la mezcla de reacción. Se prefiere la segunda opción siempre que sea factible, ya que, de esta manera, la reacción puede llevarse a cabo hasta su finalización. Cuando se usa 100% de metanol en exceso, la velocidad de reacción es máxima. Normalmente se utiliza una relación molar de 6:1 en los procesos industriales para obtener rendimientos de ésteres metílicos superiores al 98% en peso.

6.4.3 Tipo de catalizador y concentración

Los alcóxidos de metales alcalinos son los catalizadores de transesterificación más eficaces en comparación con los catalizadores ácidos. Los alcóxidos de sodio se encuentran entre los catalizadores más eficientes utilizados para este fin, aunque también se pueden utilizar KOH y NaOH. Las transesterificaciones ocurren aproximadamente 4000 veces más rápido en presencia de un catalizador alcalino que aquellas catalizadas por la misma cantidad de catalizador ácido. En parte por esta razón y en parte porque los catalizadores alcalinos son menos corrosivos para los equipos industriales que los catalizadores ácidos, la mayoría de las transesterificaciones comerciales se realizan con catalizadores alcalinos. La concentración de catalizador alcalino en el rango de 0,5 a 1% en peso produce una conversión de 94 a 99% de aceite vegetal en ésteres.

6.4.4 Intensidad de mezcla

En la reacción de transesterificación, los reactivos forman inicialmente un sistema líquido de dos fases. La reacción está controlada por difusión y una difusión deficiente entre las fases da como resultado una velocidad lenta. A medida que se forman los ésteres metílicos, actúan como un solvente mutuo para los reactivos y se forma un sistema monofásico.

6.4.4 Pureza de los reactivos

Las impurezas presentes en el aceite también afectan los niveles de conversión. En las mismas condiciones, se puede obtener de 67 a 84% de conversión en ésteres usando aceites vegetales crudos, en comparación con 94 a 97% cuando se usan aceites refinados. Los ácidos grasos libres



Camila Chaipul

en los aceites originales interfieren con el catalizador. Sin embargo, en condiciones de alta temperatura y presión, este problema puede superarse.

6.5 Propiedades físicas y químicas del biodiesel

6.5.1 Viscosidad cinemática

La viscosidad cinemática es una medida de la densidad del fluido a lo largo del tiempo. Cuanto menor sea la viscosidad, mayor será la fluidez. Es importante para el flujo de aceite a través de tuberías, boquillas de inyector y orificios.

Además, la atomización efectiva del combustible en el cilindro requiere un rango limitado de viscosidad del combustible para evitar presiones de bombeo excesivas. En el caso de los motores diésel, la alta viscosidad conduce a un funcionamiento inadecuado de los inyectores de combustible, mientras que una atomización deficiente del rociado de combustible aumenta el diámetro medio de las gotas de combustible.

6.5.2 Punto de inflamabilidad

Con respecto a las normas de transporte y seguridad, el punto de inflamación se usa principalmente para caracterizar las propiedades combustibles (o) inflamables del biodiesel. El punto de inflamación es la temperatura mínima a la que el combustible se encenderá o destellará cuando se aplique una fuente de ignición.

Este punto, indica la presencia de materiales altamente volátiles e inflamables y mide la tendencia del aceite a formar una mezcla inflamable con el aire.

6.5.3 Estabilidad a la oxidación

Uno de los parámetros que limita la utilización del biodiesel como combustible alternativo en los motores de encendido por compresión es su pobre estabilidad a la oxidación.

6.5.4 Poder calorífico

El poder calorífico es una propiedad importante que representa la cantidad de calor transferido a la cámara durante la combustión e indica la energía disponible en el combustible.

6.5.5 Número de cetano

El número de cetano es una medida de la calidad de ignición de los combustibles. En otras palabras, este número da una indicación de la capacidad de un combustible para autoencenderse cuando se


Camila Chaipul

expone a altas temperaturas y presiones en un motor diésel. Un número de cetano alto implica un retardo de encendido corto. Además, este indicador influye tanto en las emisiones gaseosas como de partículas. Los combustibles con altas temperaturas de autoignición son más propensos a causar detonaciones en el diésel.

6.5.6 Corrosión a la lámina de cobre

Es una medida para evaluar el grado relativo de corrosividad.

6.5.7 Residuo de carbono

Esta característica se correlaciona con la cantidad de depósitos carbonosos en la cámara de combustión. Se esperan mayores depósitos de carbono para valores más altos de residuos de carbono.

6.5.8 Contenido de azufre

Es un parámetro que se controla para minimizar la corrosión, el desgaste y las roturas causadas por el azufre, ya que es de naturaleza corrosiva y causa problemas físicos a las partes del motor. Además, causa contaminación ambiental por sus productos de combustión.

6.5.9 Cenizas sulfatadas

El contenido de cenizas describe la cantidad de contaminantes inorgánicos, como sólidos abrasivos y residuos de catalizadores, y la concentración de jabones metálicos solubles contenidos en el combustible.

Estos compuestos se oxidan durante el proceso de combustión para formar cenizas, que se relacionan con los depósitos del motor y la acumulación de filtros. Por estas razones, las cenizas sulfatadas están limitadas en las especificaciones de combustible.

6.5.10 Índice de yodo

La aplicación más importante del índice de yodo es determinar la cantidad de insaturación contenida en los ácidos grasos. Esta insaturación se presenta en forma de dobles enlaces que reaccionan con compuestos de yodo. Cuanto mayor sea el índice de yodo, más enlaces de ácidos grasos insaturados están presentes en una grasa. El índice de yodo del combustible diésel de petróleo es muy bajo, pero el índice de yodo del biodiésel varía entre 135 y 150.

6.5.11 Glicerina total y libre

La glicerina total está relacionada con la cantidad de glicéridos no convertidos presentes en el biodiesel, mientras que la glicerina libre está relacionada con sus etapas de purificación.

6.5.12 Lubricidad

El término lubricidad a menudo se define como la capacidad de un lubricante (en este caso, el combustible biodiésel) para minimizar la fricción y el daño a las superficies en movimiento relativo bajo carga.

6.5.13 Contenido de metales Na, K, P

La presencia de metales de sodio, potasio o fósforo favorecen a el aumento de las cenizas y residuo carbonoso.

Requisitos	Límites		Unidad	Método de ensayo
	Mínimo	Máximos		
Contenido de éster	96,5		g/100g	PrEN 14103
Densidad a 15°C	0,875	0,9	g/ml	ISO 3675 ISO 12185
Viscosidad a 40°C	3,5	5	mm ² /s	IRAM-IAP A 6597 ISO 3104 ASTM D 445
Punto de inflamación		100	°C	ISO/CD 3679 ASTM D 93
Numero de cetano	47			ASTM D 613 I SO 5165
Contenido de azufre		10	mg/kg	ASTM D 2622 ASTM D 5453
Residuo carbonoso		0,05	g/100g	ASTM D 4530 ISO 10370
Cenizas sulfatadas		0,02	g/100g	ISO 3987
Impurezas insolubles		24	mg/kg	EN 12662
Corrosión a la lámina de cobre (3h a 50°C)		1		IRAM-IAP A 6533 ASTM D 130 ISO 2160
Contenido de agua por Karl Fischer		0,05	g/100g	ASTM D 4928 ISO 12937
Estabilidad a la oxidación, a 110 °C	6		horas	PrEN 14112
Índice de acidez		0,5	mg KOH/g	IRAM 6558 Pr EN 14104 ASTM D 664
Índice de yodo		150	g/100g	Pr EN 14111
Esteres metílicos de ácido linolénico		12	g/100g	Pr EN 14103
Contenido de metanol libre		0,2	g/100g	Pr EN 14110
Contenido de monoglicérido		0,8	g/100g	Pr EN 14105
Contenido de diglicérido		0,2	g/100g	Pr EN 14105
Contenido de triglicérido		0,2	g/100g	Pr EN 14105
Glicerina libre		0,02	g/100g	Pr EN 14105 Pr EN 14106 ASTM D 6584
Contenido total de glicerina		0,25	g/100g	Pr EN 14105 ASTM D 6584
Metales alcalinos (Na + K)		5	mg/kg	Pr EN 14108 Pr EN 14109
Contenido de fósforo		10	mg/kg	Pr EN 14107
Lubricidad		250	µm	ISO 12156-1

Ilustración 14: Especificaciones de calidad del Biodiesel. Adaptado de “Norma IRAM 6515: Combustibles líquidos para uso automotor” y “Norma ASTM 6751: Especificaciones B100”.

7. Obtención del Producto.

7.1 Obtención de aceite algal y síntesis de Biodiesel a partir de biomasa de algas por catálisis básica

El presente apartado detalla el procedimiento para llevar a cabo la técnica experimental realizada en el Laboratorio de Alimentos de la Facultad Regional Tierra del Fuego bajo la colaboración y supervisión de la Doctora en Ciencias Químicas, Milagro Mottola y la Ingeniera Química Claudia Sosa.

7.2 Objetivos

La metodología experimental desarrollada consta de dos partes. Por un lado, la obtención de aceite algal mediante el método de extracción Soxhlet utilizando éter de petróleo como disolvente, con posterior destilación simple del extracto obtenido a fin de conocer el perfil lipídico total de la muestra vegetal. Por otro lado, la producción de biodiesel con el método de transesterificación *in situ* por catálisis básica homogénea, ya que este método es de fácil acceso comercial y es más económico. Además, posee las siguientes características:

- Es un proceso que se da con baja temperatura (60-70°C) y presión (1atm).
- Posee un gran rendimiento de conversión (98%) con reacciones laterales mínimas.
- La conversión en metil éster es directa, sin pasos intermedios.
- Los catalizadores básicos actúan mucho más rápidos y además permiten operar en condiciones moderadas.
- No se necesitan materiales de construcción exóticos.

7.3 Obtención de la materia prima

7.3.1 Materiales

De protección personal

- ✓ Botas de goma
- ✓ Guantes de nitrilo
- ✓ Espátula

Para el pretratamiento

- ✓ Tabla



Camila Chaipul

- ✓ Máquina trituradora
- ✓ Cuchilla

Para la colecta de muestras

- ✓ Ficha de campo (anexo).
- ✓ Lápices y marcadores de tinta indeleble.
- ✓ Etiquetas de papel resistente al agua (anexo).
- ✓ Balde para las muestras.

7.3.2 Procedimiento (o metodología)

En un principio, se debe geo-referenciar el sitio donde se recolectan los especímenes, en este caso la zona elegida se conoce como Cabo Domingo y es posible llegar al sitio por la ruta N°3 con vehículos ya que el tramo para ingresar es de aproximadamente 15 km al noroeste del área céntrica de la ciudad de Río Grande (ver ilustración 15).

Para recolectar las algas en la zona intermareal, es preferible ir durante la marea baja, cuando las algas están expuestas y es más fácil su acceso. Se sugiere utilizar botas para protegerse de rocas o piedras de diferentes tamaños, así como de guantes de nitrilo para su adecuado manejo. Es necesario llevar algún tipo de utensilio como espátula o cuchillo para obtener la muestra y de inmediato, el material algal debe ser guardado en frascos o baldes plásticos sellables que contengan agua de mar.



Ilustración 15: Lugar de interés “Cabo Domingo”. Coordenadas: 53°41'17.38”S 67°50'50.28”O. Fuente: Google Maps.


Camila Chaipul

Además, es imprescindible utilizar una hoja técnica y etiquetas adhesivas para rotular adecuadamente las muestras. De esta manera, se deben registrar los datos de campo tales como localidad, profundidad, colector, fecha de recolecta y otras observaciones. Por último, las bolsas etiquetadas son almacenadas en una conservadora para que se proteja el material de la luz solar, tratando de mantener una temperatura óptima para su posterior estudio en el laboratorio.

Para la realización del presente proyecto, se utilizó una técnica de muestreo simple, recolectando 1.000 gramos de algas a una profundidad de hasta 30 cm.

7.4 Pretratamiento de las algas

7.4.1 Materiales

- ✓ Balanza analítica marca Denver, modelo APX - 200
- ✓ Estufa de secado marca Tecno Dalvo, modelo TDS/F50
- ✓ Desecador con sílica gel.
- ✓ 2 cristalizadores de vidrio.

7.4.2 Procedimiento

El procesamiento post-recolección se refiere a la conservación de las características fisicoquímicas de la muestra algal, ya que, un pretratamiento impropio daría como resultado una materia prima de baja calidad, con pérdida de principios activos (debido a descomposición solar, enzimática, hongos y bacterias), así como un aumento de la carga microbiana y una mala presentación comercial.

La primera etapa del procesamiento post-recolección en el laboratorio involucra la separación manual y el lavado con agua para quitar las impurezas tales como piedras o restos de arena.

El siguiente paso muy importante es el secado, donde se interrumpe la degradación, permitiendo la reducción de su tamaño y la mejor manipulación como material. Se procede a dejarlas secar a temperatura ambiente durante unas horas para su posterior trituración manual y molienda.

Para su almacenamiento, el material puede ser guardado en envases herméticos donde el alto índice de salinidad evitará su degradación, en lugar fresco, seco y sin luz solar.


Camila Chaipul

El día 3 de septiembre de 2022 a las 7:30 am se llevó a cabo la recolección manual a 30 cm de profundidad de las algas, en la zona de Cabo Domingo, en condiciones de marea baja. Las algas no presentaron olor y se encontraban prácticamente limpias. Posteriormente, a las 10:00 am se llevaron al laboratorio para su limpieza con agua dulce y posterior secado (ver ilustración 16).



Ilustración 16: Recolección de algas en Cabo Domingo en condiciones de marea baja, llevadas posteriormente al laboratorio. Fuente: Elaboración propia.

Una vez que las muestras se lavaron correctamente para quitarle las impurezas, se procedió a cortarlas en pequeñas partes con una cuchilla y luego con ayuda de un mixer se las trituro (ver ilustración 17).



Ilustración 17: Corte de muestra y posterior trituración de la muestra. Fuente: Elaboración propia.

7.4.3 Determinación del contenido de humedad

El contenido de humedad se determina mediante un método termogravimétrico, es decir, por pérdida por secado, mediante el cual se calienta la muestra y se registra la pérdida de peso debida a la evaporación de la humedad.

$$\text{Humedad \%} = \frac{P_i - P_f}{P_i} * 100$$

Donde:

- P_i = Peso inicial de la muestra (g)
- P_f = Peso final de la muestra (g)

Se pesaron los gramos de la muestra homogeneizada húmeda en dos capsulas de vidrio utilizando una balanza de precisión. Luego, se precalentó una estufa de secado a 50°C para colocar la capsula con la muestra durante media hora.

Después, se retiró la muestra y se colocó en el desecador durante 15 minutos para su posterior pesada. Este procedimiento se realizó reiteradas veces hasta obtener un peso constante en al menos tres medidas consecutivas.

Para calcular el contenido de humedad entonces, a las 11:15 am se colocaron dos recipientes con 80 g de muestra húmeda, triturada, que luego se secaron en el horno a 50 °C (ver ilustración 18). A las 13:30 pm se retiran y se pesan, arrojando un resultado de 60,25 g de muestra seca.



Ilustración 18: Dos cristalizadores con muestras de 40 g en la estufa. Fuente: Elaboración propia.

$$\text{Humedad \%} = \frac{P_i - P_f}{P_i} * 100 = \frac{80 \text{ g} - 60.25 \text{ g}}{80 \text{ g}} * 100 = 24,69 \%$$

Donde:

- P_i = Peso inicial de la muestra (g)
- P_f = Peso final de la muestra (g)

7.5. Obtención del aceite algal

7.5.1 Materiales y métodos

- ✓ Equipo Soxhlet
- ✓ Equipo de destilación.
- ✓ Vasos de precipitación de 250 mL
- ✓ Mezcla de aceite de algas marinas + eter de petróleo.

- ✓ Agua destilada.
- ✓ Equipo Cromatógrafo Gaseoso con detector de masas simple cuadrupolo – Marca Agilnet Technologies modelos 6850/5973 Network.

Método cromatográfico

- Temperatura del inyector: 280°C
- Modo de inyección: sin derivación (splitless)
- Columna capilar: Phenomenex ZB-5MS Guardia con fase estacionaria 5% polisilarileno – 95% polidimetilsiloxano. Medidas: 30 m de longitud por 0,250 µm de diámetro interno y 0,25 µm de espesor de film.
- Gas carrier: Helio
- Modo de corrida: Presión constante
- Flujo inicial: 2,6 ml/min

Programa de temperatura:

- Temperatura inicial 70°C
- Tiempo inicial: 2 min
- Rampa 1: 25°C/min hasta 150°C, sin tiempo de residencia a 150°C
- Rampa 2: 3°C/min hasta 280°C, 30 min de residencia a 280°C
- Volumen de inyección: 1 µl

Detector de masas:

- Modo de adquisición: barrido (scan) entre 30 y 500 uma
- Temperatura de la fuente: 230°C y Temperatura del cuadrupolo: 150°C
- La identificación se realizó por comparación con espectros de la biblioteca Wiley7Nist05.

Seguridad: El éter de petróleo también conocido como bencina, nafta de petróleo o ligroína, se caracteriza por ser una mezcla líquida de diversos compuestos volátiles, muy inflamables, de la serie homóloga de los hidrocarburos saturados o alcanos. Puede ser nocivo en caso de ingestión o inhalación. Se debe tener mucha precaución para su manipulación.

7.5.2 Metodología.

Para realizar esta determinación es necesario realizar una extracción del aceite de las algas utilizando un equipo extractor Soxhlet, luego se emplea un equipo de destilación para simple poder obtener por un lado el aceite puro y por otro los disolventes usados (Pérez Leticia, s. f.). Posteriormente a fin de conocer la cantidad de lípidos contenidos en el aceite algal se utiliza una técnica separativa que tiene la cualidad de conseguir la separación de mezclas muy complejas, denominada Cromatografía de Gases.

Pero una vez separados, detectados, e incluso cuantificados todos los componentes individuales de una muestra problema, el único dato de que disponemos para la identificación de cada uno de ellos es el tiempo de retención de los correspondientes picos cromatográficos. Este dato no es suficiente para una identificación inequívoca, sobre todo cuando analizamos muestras con un número elevado de componentes, como es frecuente en cromatografía de gases capilar.

Por otra parte, la Espectrometría de Masas puede identificar de manera casi inequívoca cualquier sustancia pura, pero normalmente no es capaz de identificar los componentes individuales de una mezcla sin separar previamente sus componentes, debido a la extrema complejidad del espectro obtenido por superposición de los espectros particulares de cada componente.

Por lo tanto, la asociación de las dos técnicas, GC (“Gas Chromatography”) y MS (“Mass Spectrometry”) da lugar a una técnica combinada GC-MS que permite la separación, identificación y cuantificación de mezclas de sustancias volátiles y semivolátiles. La utilización de la cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas requiere sistemas especiales de conexión. En principio, se trata de dos técnicas que trabajan en fase gaseosa y necesitan una muy pequeña cantidad de muestra para su análisis, por lo que son muy compatibles. El único obstáculo serio a la hora de realizar su acoplamiento es que el efluente que emerge de la columna cromatográfica sale a presión atmosférica y debe introducirse en el interior del espectrómetro de masas que trabaja a alto vacío.

En resumen, una mezcla de compuestos inyectada en el cromatógrafo de gases se separa en la columna cromatográfica obteniendo la elución sucesiva de los componentes individuales aislados que pasan inmediatamente al espectrómetro de masas. Cada uno de estos componentes se registra



en forma de pico cromatográfico y se identifica mediante su respectivo espectro de masas. La misma tiene como aplicaciones el análisis de perfil de hidrocarburos aromáticos policíclicos, determinación de aceites esenciales, ácidos grasos metilados, etc.

A. Extracción del aceite algal.

El funcionamiento del equipo Soxhlet consiste en llevar al punto de ebullición correspondiente el disolvente elegido (contenido en el balón) con el cual se van a extraer los componentes no polares (fracción lipídica principalmente) a partir de la materia sólida de algas (muestra) que se encuentra depositada en el cartucho. En este caso se utiliza el disolvente orgánico éter de petróleo. Los vapores del disolvente ascienden por el extractor y se condensan en el refrigerante cayendo gota a gota sobre el cartucho. La parte soluble pasa por gravedad al balón. Una vez transcurrido el tiempo de extracción, en el balón se obtiene una mezcla del disolvente con el aceite de las algas, por lo cual el paso siguiente es la destilación simple para separar los componentes de dicha mezcla (ver montaje de equipo en ilustración 22).

Como se mencionó anteriormente, el principal objetivo de la extracción sólido-líquido es separar selectivamente el producto de una reacción, o bien eliminar las impurezas que lo acompañan en la mezcla de reacción, gracias a sus diferencias de solubilidad en el disolvente de extracción elegido. En este caso, se optó por utilizar éter de petróleo como disolvente orgánico (ver ilustración 20).

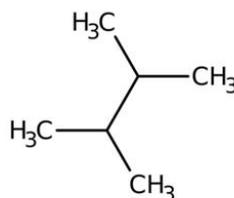
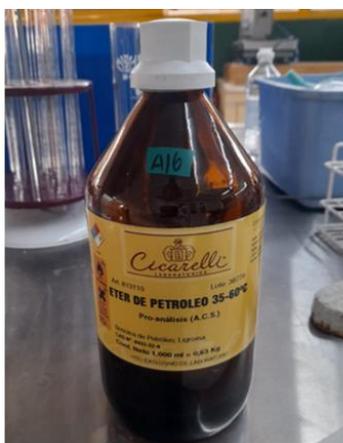


Ilustración 19: Bencina de Petróleo, Nafta o Ligroína. Fórmula molecular: C_nH_{2n+2} . Fuente: Elaboración propia.

El éter de petróleo o más conocida como bencina, es una fracción de destilación del petróleo. Se caracteriza por ser un solvente no polar eficiente para disolver grasas, aceites y cera. Su punto de ebullición oscila entre 40°C y 60°C. Se le considera económicamente importante porque está formado por hidrocarburos alifáticos de cinco carbonos (pentanos) y de seis carbonos (hexanos), con poca presencia de hidrocarburos aromáticos (Bolívar, 2020).

A continuación, se describe el procedimiento de montaje del equipo de extracción.

- a) En primer lugar, se procede a fijar el balón esmerilado al soporte metálico con una pinza, donde se introducen 130 ml de éter de petróleo. También se le añaden perlas de vidrio para controlar el proceso de ebullición (ver ilustración 20).

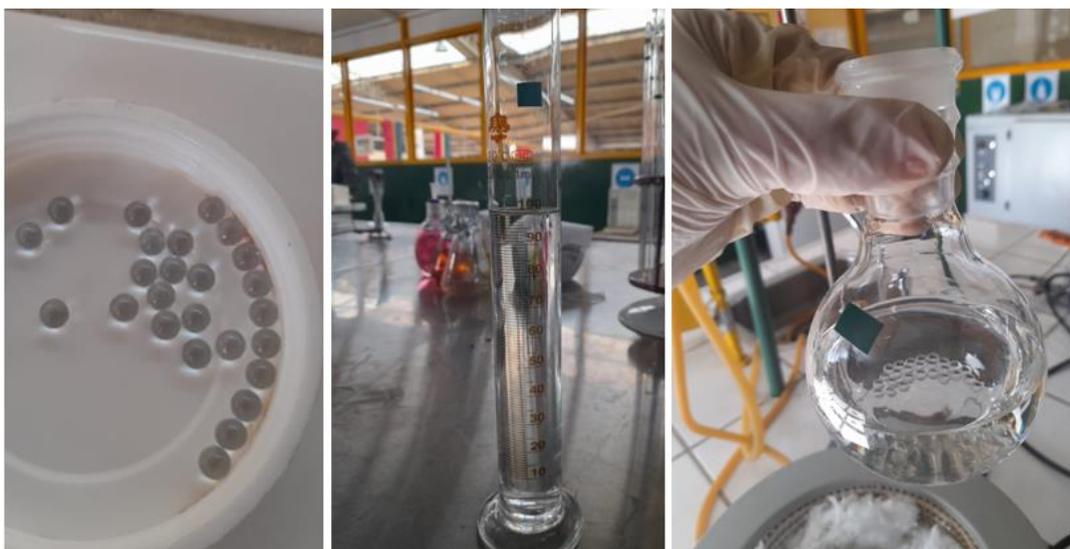


Ilustración 20: Preparación del contenido del balón, medición y agregado del disolvente. Fuente: Elaboración propia

- b) Luego se coloca el extractor de Soxhlet sobre el balón. Se introduce en la cámara de extracción el cartucho de celulosa conteniendo dentro la mezcla sólida, en este caso, se colocan 18 gramos de algas secas pretratadas (ver ilustración 21).



Ilustración 21: Pesada de la muestra algal y colocación en el cartucho de celulosa. Fuente: Elaboración propia.

- c) Después, se coloca el refrigerante sobre el extractor de Soxhlet. Luego se abre el circuito de refrigeración y se conecta la manta calefactora en un nivel de 0-1.

- d) Se calienta entonces el éter del matraz hasta ebullición (no mayor a 60 °C), los vapores llegan a través de una tubuladura lateral al refrigerante, condensan y caen al fondo de la cámara de extracción. Cuando sube el nivel de disolvente en la cámara de extracción, va mojando el cartucho con la mezcla sólida. El disolvente, en contacto con la mezcla sólida, extrae el compuesto deseado (aceite algal). En esta etapa se puede notar un color ámbar claro.

e) Cuando el líquido de la cámara de extracción alcanza un determinado nivel, es forzado automáticamente por un efecto sifón a pasar de la cámara de extracción al matraz inicial, llevando una parte del producto deseado, y la cámara queda de nuevo sin disolvente. El disolvente se vuelve a destilar desde la disolución que hay en el matraz y condensa en la cámara, repitiéndose el proceso de extracción con nuevo disolvente. Este proceso se puede repetir tantas veces como sea necesario.

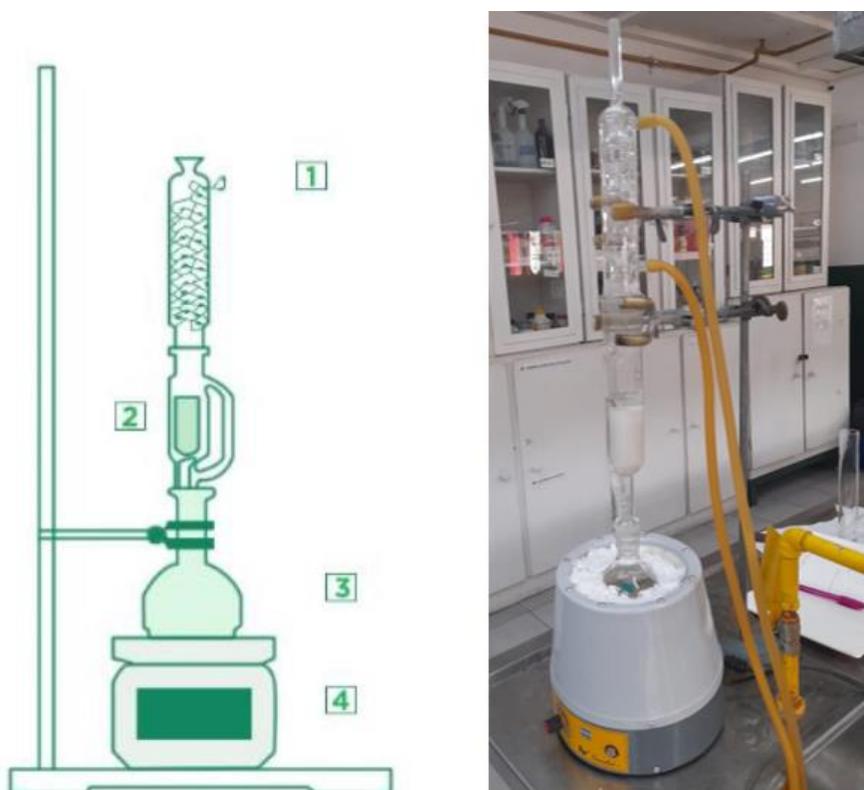


Ilustración 22: Montaje de equipo extractor Soxhlet. 1: Refrigerante. 2: Cartucho con la muestra sólida. 3: Matraz con disolvente. 4: Manta calefactora. Fuente: Elaboración propia.

En la práctica, se realizaron cuatro extracciones empleando dos equipos Soxhlet, en cada una de ellas. Con una duración de 2 horas aproximadamente por extracción incluyendo el armado del equipo.

Es importante destacar que entre cada sifonada se tiene un promedio de 10 minutos, por lo cual, es de gran ventaja la rapidez con la que alcanza el punto de ebullición el disolvente.

Tabla 5: Descripción de las diferentes extracciones.

Extracciones		A	B	C	D
		19/10/2022		25/10/2022	
Cantidad de disolvente (ml)	N° de Sifonada	Hora	Hora	Hora	Hora
130	0	19:00	18:57	18:50	18:57
	1	19:37	19:37	19:24	19:42
	2	19:47	19:48	19:34	19:54
	3	19:58	19:58	19:43	20:05
	4	20:09	20:09	19:52	20:17
	5	20:20	20:19	20:00	20:28
	6	20:30	20:30	20:09	20:38
	7	20:39	20:40	20:19	20:49

Cantidad de muestra seca inicial (g)	18,05	18	18,02	18
Cantidad de muestra seca final (g)	17,7	17,64	17,96	17,95

Rendimiento %	1,98	2,04	0,33	0,28
---------------	------	------	------	------

Rendimiento % promedio	1,158
------------------------	-------

Todas las extracciones fueron almacenadas en una botella de vidrio de 500 ml sin tapa (ver ilustración 23), solo con una gasa para que no se corra el riesgo de que esta se salga por la acumulación de los vapores del disolvente, ya que el éter de petróleo tiene una alta presión de vapor.



Ilustración 23: Frasco de vidrio donde se almacenan las extracciones. Fuente: Elaboración propia.

B. Destilación.

El segundo paso consiste en separar los componentes que son el disolvente orgánico y el aceite algal, para ello, se utiliza un equipo de destilación simple. Primero se emplea un matraz de fondo redondo donde se almacena dicha mezcla, con cuidado y tratando de evitar verter líquido en la junta de vidrio esmerilado.

Es importante destacar que el matraz debe estar lleno entre un tercio y la mitad de la mezcla que se va a destilar. Si el matraz está lleno a más de la mitad, será difícil controlar la ebullición. Si se llena menos de un tercio, la recuperación de disolvente orgánico puede verse comprometida, ya que se requiere una cantidad de vapor para llenar el matraz que no se destilará, lo que se conoce como volumen de retención.

Utilizando un soporte de extensión metálico se asegura el matraz de fondo redondo a una fuente de calor, la cual puede ser una manta calefactora. Se procede a calentar el matraz, teniendo la precaución de que la temperatura no supere el rango de destilación del disolvente orgánico.


Camila Chaipul

Después se continúa con el armado del condensador y se colocan las dos mangueras. Aquí el agua actúa como refrigerante del proceso. Por último, se obtiene por un lado el aceite de algas (retenido en el balón) y por otro lado se recoge el disolvente recuperado tras la destilación. Para llevar a cabo el cálculo del contenido de aceite, se procede a calentar en una estufa a 103°C el producto obtenido durante 20 minutos y se lo lleva a un desecador con silica gel por otros 10 minutos.

$$\text{Aceite \%} = \frac{mf}{mi} * 100$$

Donde:

- Mf = Masa del aceite obtenido (g)
- Mi = Masa inicial de las algas (g), es la masa de la muestra de algas tomada para la extracción y posterior destilación.

Teniendo en cuenta lo anterior descripto y con el objetivo de obtener por un lado el aceite algal y por otro, el disolvente orgánico se procede a emplear la técnica de destilación simple (ver ilustración 24). Para ello se monta el equipo de la siguiente manera

- a) Se coloca el balón de destilación de 250 ml en un soporte, sobre una manta calefactora. Dentro del balón se añaden perlas de vidrio.
- b) Se debe adaptar un termómetro que encaje bien.
- c) Luego, con otro soporte metálico que sostiene el condensador y se le colocan correctamente las mangueras para abrir lentamente el grifo e ingrese el agua fría.
- d) Se calienta el matraz con la ayuda de una manta calefactora, manteniendo el aceite a destilar en agitación constante, hasta alcanzar la temperatura de ebullición del líquido a destilar, en este caso, del éter de petróleo.
- e) Es necesario mantener la calefacción hasta que la mayor parte de líquido haya destilado, sin dejar nunca que se seque totalmente el contenido del matraz.

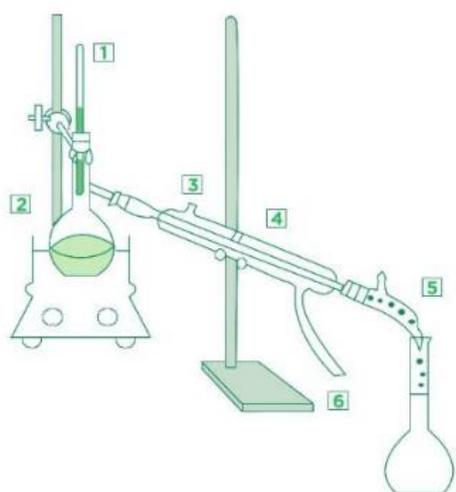


Ilustración 24: Montaje de equipo de Destilación. 1: Termómetro. 2: Matraz de fondo redondo. 3: Salida del agua. 4: Refrigerante recto. 5: Líquido destilado. 6: Entrada del agua. Fuente: Elaboración propia.



Ilustración 25: Se muestra el proceso de obtención del aceite algal. Fuente: Elaboración propia.

Tabla 6: Descripción de ambas destilaciones.

Destilaciones 26/10/2022	Cantidad disolvente inicial (ml)	Cantidad disolvente recuperado (ml)	Hora	
			Inicial	Final
A	200	165 (*)	18:20	19:31
B	138	98 (*)	19:31	19:48

Total, de disolvente orgánico recuperado	263
--	-----

(*) Aclaración: Se considera que se perdió parte de éter de petróleo por evaporación durante la recolección del solvente, ya que el equipo no contaba con un adaptador esmerilado que conectara con el matraz colector.

C. Análisis del aceite algal obtenido, mediante Cromatografía de Gases acoplada a espectrometría de masas

Debido a la falta de este equipamiento en el laboratorio de nuestra facultad, una vez finalizados los ensayos y con motivo de identificar y conocer la composición de la muestra, se tuvo que enviar la misma a la Estación Experimental Agroindustrial Obispo Colombres ubicado en Las Talitas, Tucumán para su posterior análisis, a cargo de la jefa de Sección Química, Dra. Norma Kamiya quien realizó la técnica de Cromatografía Gaseosa con Detector de Masas tipo Triple Cuadrupolo.

7.6 Reacción de Transesterificación in situ – Obtención de Biodiesel

En esta etapa se realiza la reacción química de transesterificación junto con la mezcla de metanol con hidróxido de potasio en dos muestras, primero a temperatura ambiente y luego, otra muestra que es calentada a 60°C. Ambas muestras posteriormente reposaron en ampollas de decantación. Para realizar este procedimiento se utilizó como referencia varias técnicas operatorias de distintos autores.

7.6.1 Materiales y equipos.

- ✓ Balanza analítica marca Denver, modelo APX – 200.
- ✓ Centrífuga marca Presvac


Camila Chaipul

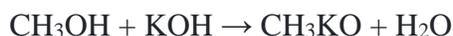
- ✓ Agitadores magnéticos con calefacción modelo CK TECH.
- ✓ Erlenmeyer de 250 ml.
- ✓ Vasos de precipitados de 50 y 100 ml.
- ✓ Cristalizadores de vidrio.
- ✓ Ampollas de decantación de 250 ml.
- ✓ Embudo de vidrio.
- ✓ Probetas de 100 ml.
- ✓ Pipetas de 5 y 10 ml
- ✓ Varillas de vidrio.
- ✓ 1 pie y 1 soporte de aro
- ✓ Muestra de algas marinas trituradas
- ✓ Solución de KOH en metano
- ✓ Solución de NaCl

Seguridad: El KOH se caracteriza por ser un producto muy corrosivo e irritante, por lo que se debe usar guantes para su manipulación. Por otro lado, el CH₃OH es un producto extremadamente tóxico por ingestión. La manipulación debe ser cuidadosa para evitar salpicaduras y en caso de derrame, se debe limpiar con abundante agua.

7.6.2 Procedimiento experimental in situ

El día 15 de noviembre de 2023 se comenzó con la etapa de producción de biodiesel. Para ello, se utilizó como referencia una técnica experimental de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba (Guía de Trabajos Prácticos de la materia Laboratorio IV, año 2010), las cantidades de reactivos se adaptaron a lo que se tiene de algas secas, preparándose así dos muestras A y B.

En primer lugar, se preparó la solución catalizadora pesando 4.48 g de KOH y se lo disuelve en 100 ml de metanol.



Para la preparación de la muestra A, se pesaron 40 g de algas secas previamente tratadas en un Erlenmeyer de 250 mL. Luego se le agregaron 100 ml de la solución de metóxido de potasio (ver


Camila Chaipul

ilustración 26). Se colocó el Erlenmeyer en una plancha de calentamiento y se agitó la mezcla enérgicamente durante 30 minutos a 60°C.

Para el caso de la muestra B, el procedimiento es exactamente el mismo solo que la muestra fue agitada a temperatura ambiente.



Ilustración 26: Se añaden 100 ml de solución de metóxido de potasio utilizando una probeta de 25 ml y luego es llevado a 60°C. Fuente: Elaboración propia.

A continuación, se trasvasaron las mezclas a dos ampollas de decantación y se esperó hasta que se separen las dos fases (aproximadamente 30 minutos). Se descarta la fase inferior (glicerina), recogiendo en un vaso de precipitado.

Luego se preparó la solución saturada de cloruro de sodio pesando 14.75 g de NaCl y se disuelven en 100 ml de agua.

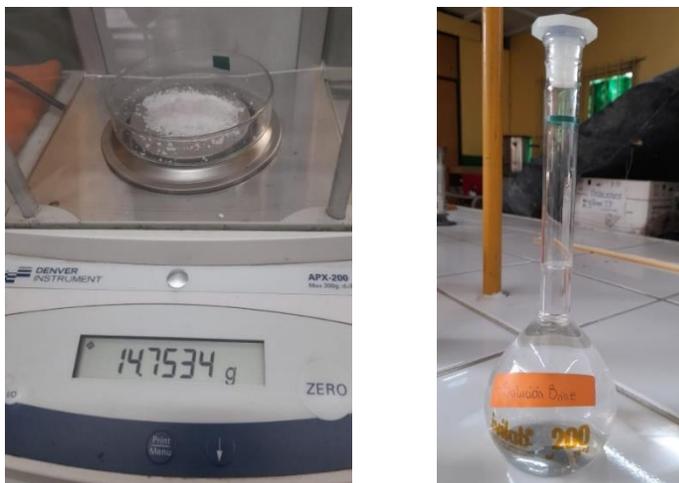


Ilustración 27: Preparación de solución saturada de cloruro de sodio. Fuente: Elaboración propia.

Se adicionan 50 mL de solución saturada de NaCl en cada muestra, agitando suavemente para evitar la formación de una emulsión. Luego se espera la separación de las fases.



Ilustración 28: Muestras A y B en las ampollas de decantación. Fuente: Elaboración propia.

Posteriormente se pasan las muestras por una centrifuga para poder recolectar mejor la fase superior e inferior y la capa de jabón formada (ver ilustración 29). Luego, se coloca el jabón sintetizado en un tubo de ensayo con agua y al agitar, se observa la formación de espuma. Se agregaron 20 gotas de solución de cloruro de calcio al 5% p/v, se tapó y se agitó vigorosamente.

Al paso de unos minutos se vio un precipitado blanco que quedo suspendido y espuma.

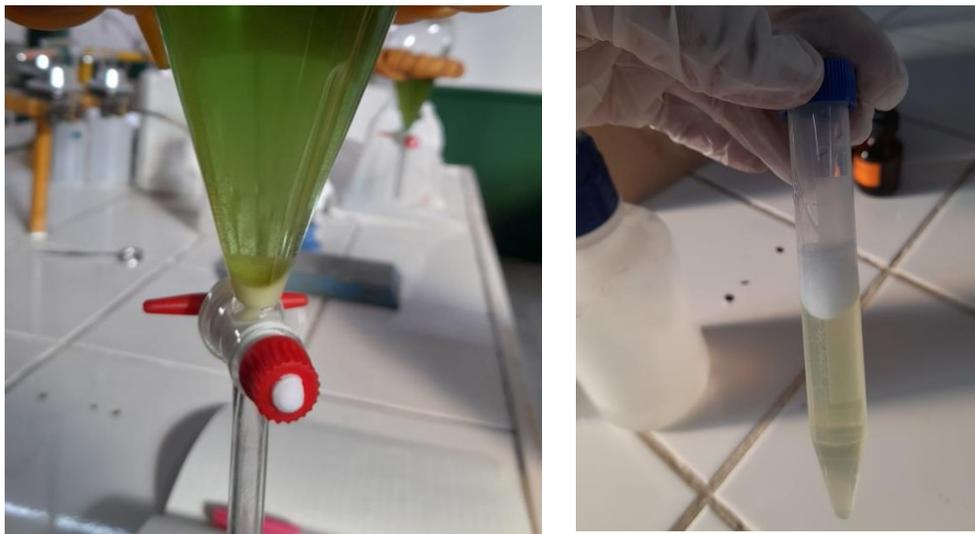


Ilustración 29: Muestra de jabón sintetizado. Fuente: Elaboración propia.

Por último, se recogió la fase superior (bio-diesel) de ambas muestras en sus envases correspondientes, tal como se observa en la ilustración 30.



Ilustración 30: Muestra de biodiesel. Fuente: Elaboración propia.

7.7 Resultados y discusión

7.7.1 Recolección y pretratamiento de algas

Las primeras etapas, lo único desfavorable fue el tiempo de lavado y trituración de las algas para luego ser secadas en los hornos del laboratorio. Es por ello que se realizó este procedimiento al cabo de unas semanas para asegurarnos que tuvieran la menor cantidad de agua posible.

7.7.2 Obtención del extracto de aceite algal

Si bien la obtención de biodiesel a partir de macroalgas sigue en investigación y no se halla mucha información al respecto publicada, conlleva a comparar los resultados obtenidos con otras especies marinas analizadas y su rendimiento (Maceiras et al., 2011).

Se puede observar que los resultados son parecidos a los de la ilustración 26. Para 4,5 ml de aceite se obtuvo un rendimiento del 1.15 %.

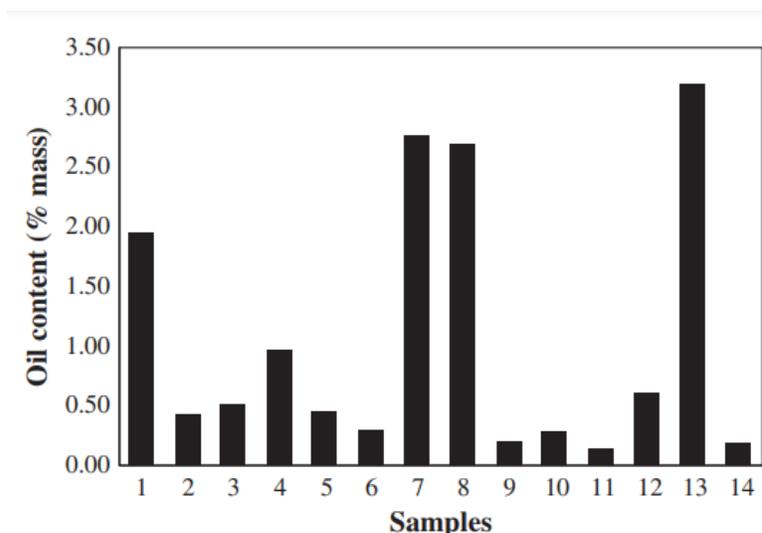


Ilustración 31: Contenido de aceite de los diferentes tipos de algas caracterizadas por Maceiras: 1: *Fucus spiralis*; 2: polisquidos *Saccorhiza*; 3: sargazo muticum; 4: *Codium tomentosum*; 5: *Ulva rígida*; 6: *Enteromorpha intestinalis*; 7: *Ascophyllum nudoso*; 8: *Pelvetia canaliculata*; 9: heterosifonía plumosa; 10: *Calliblepharis ciliata*; 11: *Ceramium rubrum*; 12: Polisifonía lanosa; 13: *Bifurcaria bifurcata*; 14: Plocamio cartilágineo.

En este inciso, además, se presentan los resultados del análisis por técnicas cromatográficas de la muestra de aceite algal a partir de la biomasa del alga parda *Macrocystis Pyrifera*, para ello, la muestra fue re-suspendida en acetato de etilo.


Camila Chaipul

A continuación, se puede observar el cromatograma realizado a la muestra de aceite algal, el eje X indica el tiempo de retención, tomado desde el momento en que se inyectó la muestra en el GC para $t=0$ hasta el final de la ejecución del GC (ver ilustración 32). Cada pico de analito tiene un tiempo de retención medido desde el vértice del pico. El eje Y es la respuesta medida del pico del analito en el detector. La línea de base muestra la señal del detector cuando no eluye ningún analito de la columna o está por debajo del límite de detección. La respuesta de la línea de base es una mezcla de ruido eléctrico generalmente bajo y ruido químico, como impurezas en el gas portador, purga de la fase estacionaria de la columna y contaminación del sistema., obtenidas en la actividad experimental.

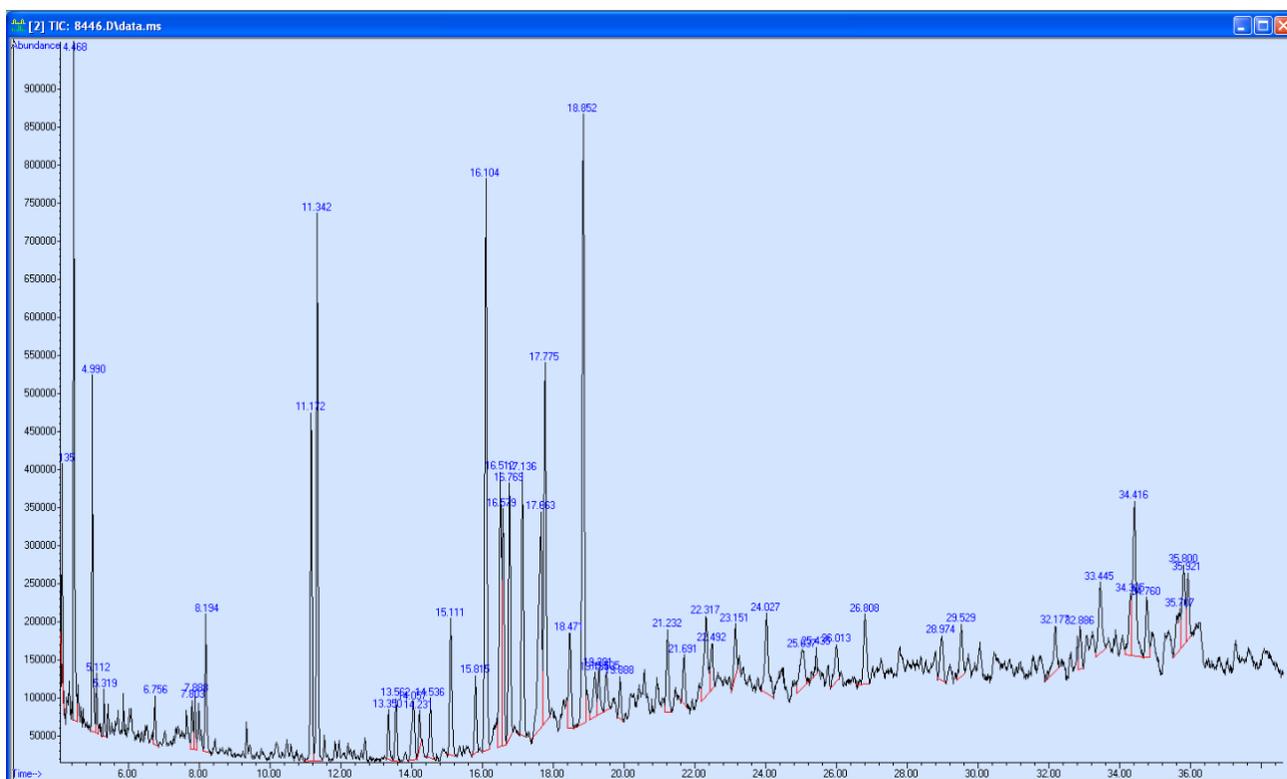


Ilustración 32: Cromatograma de la muestra de aceite algal 26/10/2022, que ingresó al sistema con el número 8446/22. Fuente: EEAOC.

Por otro lado, se adjunta una tabla donde se detallan los compuestos volátiles identificados a partir del cromatograma del aceite algal y de los espectros de masas correspondientes (ver tabla 3).

Durante esta técnica cromatográfica se detectaron tres ácidos grasos: (C16:0) palmítico, (C18:1n-9) cis-oleico y linoleico (C18:2n-6).


Camila Chaipul

En el cromatograma, el porcentaje de área se relaciona con la cantidad, si bien en el MSD no es adecuado para correlacionar cuantificaciones %, se obtuvieron los siguientes:

- 4.65 A% Ácido palmítico.
- 1.99 A% Ácido cis-oleico.
- 0.82 A% Ácido 9,12-octadecadienoico.

Tabla 7: Compuestos volátiles identificados en la muestra.

Tiempo de retención (min)	Compuesto identificado	Factor de identificación (%)
4.135	Diacetato de 2,3-butanodiol	72
4.470	(+)-3-acetoxibutirato de etilo	90
4.989	Ácido butanodioico	83
5.113	Nonadecano	89
5.318	Ácido oxálico	16
6.755	Tetradecano	91
7.803	(ciclopentiloxi)(dimetil)(2,3,4,5,6-pentafluorofenil) silano	27
7.890	Pentadecano	95
8.192	Fenol, 2,6-bis (1,1-dimetil etilo)	98
11.174	Heptadecano	96
11.342	Ácido oxálico	50
13.351	N- Octadecano	98
13.562	Benceno, (1-metil undecilo)	76
14.059	Benceno, (1-pentil octilo)	90
14.232	Benceno, (1-butyl nonilo)	76
14.534	Benceno, (1-propil decilo)	90
15.112	Benceno, (1-etil undecilo)	95
15.814	Octadecano	95
16.106	Benceno, (1-metil dodecilo)	83
16.511	7-fenil tetradecano	96
16.581	(1-pentil hexil) benceno	64
16.771	5-fenildodecano	64
17.138	Benceno, (1-propil heptadecilo)	50
17.662	Ácido palmítico	99
17.775	3-fenil tetra decano	72
18.472	Eicosano	98

18.850	Benceno, (1-metiltridecilo)	81
19.185	1-fenil-5-(isopropilamino)	42
19.293	Penta decano, 6-fenil-;	35
19.504	(1-butylhexadecil)	43
19.887	Pentadecano	35
21.233	Heneicosano	97
21.692	Ácido fosfónico	38
22.318	Ácido 9,12-octadecadienoico	96
23.150	Ácido cis-oleico	55
24.025	docosano (CAS); n-docosano	98
25.435	Tiazol	25
26.013	1-clorodocosano	55
26.807	Tricosano	98
28.974	3-ciclohexilo	62
29.530	Tetracosano	95
32.177	Ácido 1,2-benzenodicarboxílico	72
33.446	Ácido 3-nitroftálico	80
34.305	Ácido ftálico, éster heptílico de isoporpilo	60
34.419	Ácido 1,2-benzenodicarboxílico	58
34.759	clorooctadecano	70
35.704	Ácido tereftálico;	38
35.802	Ácido ftálico	47
35.921	Ácido 1,2-benzenodicarboxílico	53

7.7.3 Obtención de Biodiesel

Al igual que la muestra de aceite algal, las muestras A y B fueron enviadas para su análisis a la EEAOC, allí fueron inyectadas sin dilución al equipo CG-MS, pero no se obtuvieron resultados favorables ni tampoco se encontraron ésteres metílicos de ácidos grasos.

8. Proceso de obtención de biodiesel a partir de microalgas.

8.1 Selección de tipo de Microalgas – Consideraciones generales

A modo de ejemplo, una especie que se ajusta de acuerdo a los rangos de temperatura óptima y luz para su cultivo en nuestra provincia puede ser la Chlorophyceae marina eucariota.

Una cepa de Chlorophyceae marina eucariota es extremadamente tolerante a la sal, la temperatura y la luz. También son relativamente fáciles de cultivar y tienen altas tasas de crecimiento celular y producción de aceite. Se cultiva ampliamente como fuente de betacaroteno. Tiene interés comercial como fuente de antioxidantes, colorantes, suplementos nutricionales y cosméticos. Las cepas comúnmente cultivadas se incluyen en la siguiente tabla.

Tabla 8: Características del cultivo (ENHANCE Microalgae, s. f.)

Cepa	Condiciones de cultivo	Productividad media de biomasa (g/L/d)	Productividad máxima (g/L/d)	Producción máxima (g/L)
CCAP ¹ 19/18	Sistema: Fotobiorreactor Medio: f/2 Temperatura: 22°C Luz: 70 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$, 16h L: 8h D	0.135	0.224	1.28
Nd obtenido de NLP (Busan, Corea)	Sistema: Fotobiorreactor (5L, 3 L volumen de trabajo) Medio: f/2 Temperatura: 20°C Luz: 108.9 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$, 12h L: 12h D	nd	0.0375	0.25
Nd obtenido de Guangyu Co. (Shangai, China)	Sistema: Columna de burbujas (350 mL volumen de trabajo) Medio: Con alta salinidad. Temperatura: 28°C Luz: 800 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$, Continuo.	0.66	nd	3.38 ~0.5 (en 100 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$)

¹ Culture Collection of Algae and Protozoa at the Scottish Association for Marine Science UK

<https://www.ccap.ac.uk/>



8.2 Medio de cultivo F/2 de Guillard.

Este es un medio de agua de mar enriquecido, general, común y ampliamente utilizado diseñado para cultivar algas marinas costeras, especialmente diatomeas. Para prepararlo, se emplea agua de mar natural filtrada y se agregan los siguientes componentes detallados en la tabla 9. Las soluciones de oligoelementos y vitaminas se proporcionan a continuación. Lleve el volumen final a 1 litro con agua de mar natural filtrada. De esta forma, se eleva el volumen final a 1 L con agua de mar natural filtrada, ajustando el pH a 8 con NaOH o HCl 1 M. (Guillard, 1975).

Tabla 9: Componentes y concentraciones para el medio f/2 (ENHANCE Microalgae, s. f.).

Componentes	Cantidad de solución madre por 1 L de H ₂ O	Cantidad utilizada para el medio
NaNO ₃	75 g	1 mL
NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	5.65 g	1 mL
Solución de metales traza	Ver	1 mL
Solución de vitaminas	Ver	1 mL

Tabla 10: Solución de metales traza f/2 (ENHANCE Microalgae, s. f.).

Componentes	Cantidad de solución madre por L de H ₂ O
Na ₂ EDTA	4.16 g
FeCl ₃ ·6H ₂ O	3.15 g
CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.01 g
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0.022 g
CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.01 g
MnCl ₂ ·4H ₂ O	0.18 g
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0.006 g

Tabla 11: Solución de vitaminas (filtrar-esterilizar y conservar congelada) (ENHANCE Microalgae, s. f.).

Componentes	Cantidad de solución madre por L ⁻¹ de H ₂ O
Cianocobalamina (Vitamina B12)	0.0005 g
Tiamina HCl (Vitamina B1)	0.1 g
Biotina	0.0005 g

Además, se deben tener en cuenta los parámetros importantes para el medio de cultivo (Algal production, s. f.). Entre ellos se encuentran:

- **Luz**

Como ocurre con todas las plantas, las microalgas realizan la fotosíntesis, es decir, asimilan el carbono inorgánico para convertirlo en materia orgánica. La luz es la fuente de energía que impulsa esta reacción y, en este sentido, se debe considerar la intensidad, la calidad espectral y el fotoperíodo. La luz puede ser natural o suministrada por tubos fluorescentes. Debido a la zona en la que nos encontramos, es de preferencia los tubos fluorescentes que emiten en el espectro de luz azul o rojo, ya que estas son las porciones más activas del espectro de luz para la fotosíntesis.

- **pH**

El rango de pH para la mayoría de las especies de algas cultivadas está entre 7 y 9, siendo el rango óptimo de 8,2 a 8,7. El colapso completo del cultivo debido a la interrupción de muchos procesos celulares puede ser el resultado de no mantener un pH aceptable. Esto último se logra aireando el cultivo. En el caso de cultivos de algas de alta densidad, la adición de dióxido de carbono permite corregir el aumento del pH, que puede alcanzar valores límite de hasta pH 9 durante el crecimiento de las algas.

- **Aireación/mezcla**

La mezcla es necesaria para evitar la sedimentación de las algas, para garantizar que todas las células de la población estén igualmente expuestas a la luz y los nutrientes, para evitar la estratificación térmica (por ejemplo, en cultivos al aire libre) y para mejorar el intercambio de gases entre el medio de cultivo y el aire. Este último es de primordial importancia ya que el aire contiene la fuente de carbono para la fotosíntesis en forma de dióxido de carbono.

Para cultivos muy densos, el CO₂ que se origina en el aire (que contiene 0,03 % de CO₂) burbujeado a través del cultivo limita el crecimiento de las algas y se puede complementar el suministro de aire con dióxido de carbono puro (por ejemplo, a una tasa del 1 % del volumen de aire). Además, la adición de CO₂ amortigua el agua contra los cambios de pH como resultado del equilibrio CO₂/HCO₃. Dependiendo de la escala del sistema de cultivo, la mezcla se logra removiendo diariamente a mano (tubos de ensayo, Erlenmeyer), aireando (bolsas, tanques) o



utilizando ruedas de paletas y bombas de chorro (estanques). Sin embargo, debe tenerse en cuenta que no todas las especies de algas pueden tolerar una mezcla vigorosa.

- **La temperatura**

Las especies de microalgas más comúnmente cultivadas toleran temperaturas entre 16 y 27°C. Las temperaturas inferiores a 16 °C ralentizarán el crecimiento, mientras que las superiores a 35 °C son letales para varias especies. Si es necesario, los cultivos de algas pueden enfriarse mediante un flujo de agua fría sobre la superficie del recipiente de cultivo o controlando la temperatura del aire con unidades de aire acondicionado refrigeradas.

En el siguiente gráfico se muestran las temperaturas medias diurnas y nocturnas de la Provincia, donde se observa que la misma no supera los 14°.



Ilustración 33: Clima en Tierra de Fuego. Fuente: (Datos Mundial, 2022)

Debido a que las temperaturas medias están por debajo de los 16°C en todo el año, se deberá considerar una infraestructura que permita elevar la temperatura del cultivo por sobre los 16°C.

- **Salinidad**

La mayoría de las especies crecen mejor a una salinidad ligeramente inferior a la de su hábitat natural, que se obtiene diluyendo agua de mar con agua del grifo. Se ha encontrado que las salinidades de 20-24 g.l⁻¹ son óptimas.


Camila Chaipul

- **Fuentes de contaminación y tratamiento de aguas**

La contaminación con bacterias, protozoos u otras especies de algas es un problema grave para los cultivos monoespecíficos/axénicos de microalgas. Las fuentes más comunes de contaminación incluyen el medio de cultivo (agua de mar y nutrientes), el aire (tanto del suministro de aire como del medio ambiente), el recipiente de cultivo y el cultivo iniciador.

El agua de mar utilizada para el cultivo de algas debe estar libre de organismos que puedan competir con las algas unicelulares, como otras especies de fitoplancton, zooplancton fitófago o bacterias. Por lo tanto, se requiere la esterilización del agua de mar mediante métodos físicos (filtración, esterilización en autoclave, pasteurización, radiación ultravioleta) o químicos (cloración, acidificación, ozonización). El autoclave (15 a 45 min. a 120 °C y 20 psi, dependiendo del volumen) o la pasteurización (80 °C durante 1-2 h) se aplican principalmente para esterilizar el medio de cultivo en tubos de ensayo, Erlenmeyer y bombonas. Los volúmenes superiores a 20 L generalmente se filtran a 1 µm y se tratan con ácido (p. ej., ácido clorhídrico a pH 3, neutralización después de 24 h con carbonato de sodio) o cloro (p. ej., 1-2 mg. l-1, incubación durante 24 h sin aireación)., seguido de aireación durante 2-3 h para eliminar el cloro residual; puede ser necesario agregar tiosulfato de sodio para neutralizar el cloro si la aireación no elimina el cloro).

Como se mencionó anteriormente, la viabilidad económica de la producción de biocombustibles depende de las **productividades de la biomasa y el aceite del cultivo de microalgas**. De forma tal que, el contenido de aceite en algunas microalgas se puede aumentar variando las condiciones de cultivo, como el agotamiento de nitrógeno, la intensidad de la luz, la temperatura, la concentración de sal y la concentración de hierro.

Por lo tanto, se puede utilizar una estrategia de cultivo en dos etapas para mejorar la productividad del aceite y el crecimiento celular. En la primera etapa, las microalgas se cultivan en condiciones de nutrientes suficientes para obtener la máxima producción de biomasa. Luego, en la segunda etapa, por ejemplo, se impone estrés salino para desencadenar una mayor acumulación de aceites. Algunas especies de microalgas pueden acumular aceite hasta el 40-70 % del peso de las células secas, sin embargo, su crecimiento celular es generalmente lento. De hecho, los altos contenidos

de aceite de las microalgas bajo estrés ambiental están asociados con una baja productividad de biomasa. (Ra et al., 2015)

8.3 Sistemas de Cultivo

El cultivo de microalgas puede realizarse en piletones (sistemas abiertos) o en sistemas cerrados.

8.3.1 Sistemas Abiertos

Los sistemas abiertos pueden categorizarse en aguas naturales y estanques artificiales, y dependiendo del tamaño, la forma, el sistema de agitación e inclinación,

Son los sistemas más comunes comprenden tanto medios naturales, como lagunas y estanques, como artificiales con variedad de diseños. Se pueden subdividir en tres categorías: Raceways, Estanques circulares y Estanques sin mezcla. El cultivo circula mediante paletas situadas en uno de los canales. Este sistema es de los más rentables, ya que puede ser utilizado para el tratamiento de aguas residuales de distintas fuentes, lo que disminuye los costos por requerimientos nutricionales del cultivo.

Las ventajas de un sistema abierto son el bajo costo, la construcción y operación simples y la alta durabilidad. Como desventajas encontramos la baja accesibilidad de las células a la luz, la evaporación, la necesidad de grandes extensiones de terreno y exposición a la contaminación por parte de organismos heterótrofos de rápido crecimiento (Hernández-Pérez & Labbé, 2014).

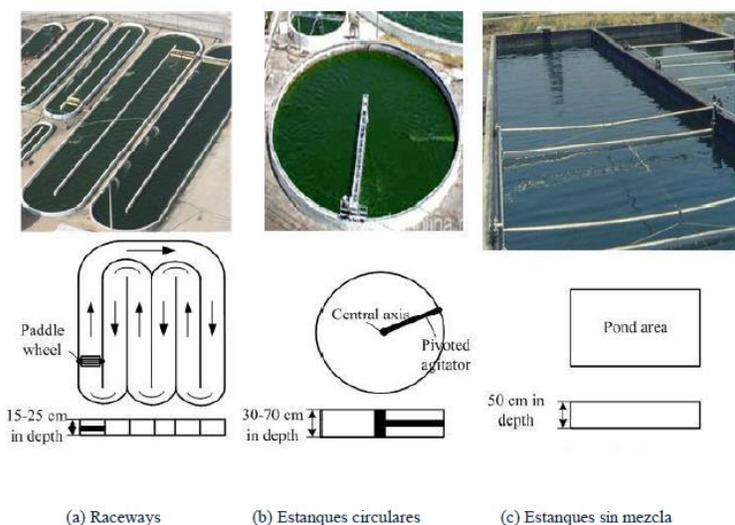


Ilustración 34: Tres diseños diferentes de sistemas de estanques abiertos (Shen et al., 2009).

A. Raceways

El estanque Raceway es uno de los tipos de estanques abiertos más utilizados para el cultivo de microalgas. Consiste en una serie de canales de circuito cerrado de alrededor de 30 cm de profundidad y ruedas de paletas que permiten la recirculación de la biomasa de microalgas para garantizar una distribución equitativa de los nutrientes y evitar la sedimentación de la biomasa de microalgas. El estanque Raceway ha sido percibido como uno de los mejores diseños de cultivo de estanques abiertos disponibles debido a su eficiencia energética, ya que una sola rueda de paletas es suficiente para agitar correctamente un estanque Raceway de 5 hectáreas.

Uno de los exitosos cultivos de estanques de Raceway es el de la Granja de biomasa de algas de Columbus de Sapphire Energy, ubicada en Columbus, Estados Unidos, que ha producido con éxito 520 toneladas métricas de biomasa de microalgas secas durante 2 años de operación sin ningún problema técnico.

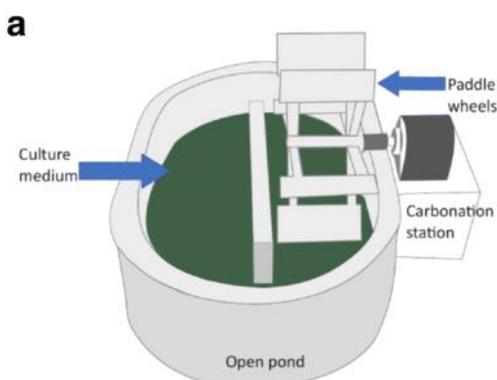


Ilustración 35: Diseño típico de un FBR Raceway. Fuente: (Remya Neelancherry, 2022)

B. Estanques circulantes

Los estanques circulares son los primeros estanques artificiales que se utilizan en el cultivo a gran escala de microalgas. Este sistema de cultivo obtuvo su nombre de su tanque de cultivo de forma circular y, por lo general, tiene una profundidad de 30 a 70 cm y un ancho de 45 m junto con un agitador giratorio ubicado en el centro del estanque. El agitador giratorio se utiliza para garantizar una mezcla eficiente y evitar la sedimentación de la biomasa de algas. Sin embargo, el diseño de este sistema de cultivo está limitado por su tamaño, ya que un estanque más grande podría presentar una mayor resistencia al agua y, por lo tanto, causar tensión en las partes mecánicas del

agitador. Además, este diseño tiene desventajas por el alto uso de energía en el proceso de agitación y el alto costo de construcción. Actualmente, este sistema de cultivo se ha utilizado en Japón y Taiwán para cultivar *Chlorella* para consumo.



Ilustración 36: Ejemplo de estanque circular. Fuente: (SA, 2015)

C. Estanques sin mezcla

Se consideran estanques sin mezcla las Lagunas de Algas y Estanques naturales de poca profundidad, los cuales tienen el costo de capital más bajo y técnicamente menos complejo de los métodos de cultivo de microalgas. Los mismos han sido usados como un método simple de tratamiento de aguas residuales por miles de años, sin embargo, estos no están controlados, no puede proveerse eficientemente de CO₂ (Dióxido de Carbono) y tienen una baja productividad (Verónica Zannol, s. f.).



Ilustración 37: Ejemplo Lago Lonar, India. Fuente: (Expedia.mx, s. f.).

8.3.2 Sistemas Cerrados

En los sistemas cerrados se busca proporcionar a los sistemas abiertos estructuras con un efecto invernadero. Aunque se reduce el área de cultivo, se solucionan muchos problemas que poseen los sistemas abiertos:

- Menor probabilidad de contaminación por especies no deseadas.
- Pueden cultivarse un mayor número de especies.
- El periodo de cultivo es 19 veces mayor, ya que hay control de la temperatura.
- Puede incrementarse la cantidad de CO₂ en el ambiente, y con esto aumentar la tasa de crecimiento de las algas.



Ilustración 38: Ejemplo de cultivo en Sistema Cerrado con invernadero. Fuente: (MACBIOBLUE, 2019)

El fotobiorreactor tubular está compuesto por tubos largos transparentes hechos de vidrio o plástico transparente que están dispuestos en orientación horizontal, vertical, helicoidal o inclinada para maximizar la captura de la luz solar. El cultivo de microalgas circula dentro del circuito por medio de una bomba mecánica o un sistema de elevación de aire. Sin embargo, el mayor inconveniente del diseño de fotobiorreactores tubulares está en su transferencia de masa a través del sistema, ya que el tubo largo utilizado en el diseño del biorreactor puede dar lugar a diferencias en la concentración de sustrato y producto a lo largo de los tubos.

El uso comercial del fotobiorreactor tubular a gran escala se está utilizando para producir *Haematococcus* y *Chlorella* en Alemania e Israel, respectivamente.



Ilustración 39: Ejemplo de Fotobiorreactores tubulares. Fuente: (Biotech and Sostenibility, s. f.)

Sin embargo, los fotobiorreactores no debieran ser considerados para la producción de biocombustibles a partir de la biomasa algal, debido a sus altos costos y su limitada escala potencial comercial.

8.4 Cosecha

La recolección de microalgas es una de las partes principales en el procesamiento de microalgas. Varios estudios han sugerido que representa entre el 20% y el 30% del costo total de producción debido a la alta demanda de energía y el costo de capital. En general, todas las técnicas de recolección tienen como objetivo eliminar la mayor cantidad de medios de cultivo de la biomasa de microalgas para facilitar el siguiente procesamiento posterior, como la extracción de compuestos bioactivos. El proceso de cultivo implica varias etapas de separación de sólido y líquido. Se han utilizado numerosos métodos de recolección para recolectar biomasa, incluida la filtración, centrifugación, floculación y flotación.

Presenta los siguientes desafíos básicos:

- El tamaño de las microalgas (entre 3 y 30 μm).
- Densidad celular relativamente baja, especialmente en lagunas abiertas (menor a $0.5\text{kg}\cdot\text{m}^3$ de biomasa seca) lo que conlleva el procesamiento de grandes volúmenes de líquido. Una tonelada de biomasa seca tiene que ser recuperada de entre 200 m^3 a 5000m^3 de agua.
- El costo contribuye en gran porcentaje al costo total de la producción de la biomasa.

La recolección de microalgas posee generalmente dos pasos definidos (Verónica Zannol, s. f.):

1) Cosecha en masa, destinada a la separación de la biomasa de la suspensión. Las tecnologías utilizadas son: la floculación, flotación o sedimentación por gravedad.

2) El espesamiento, cuyo objetivo es concentrar la mezcla a través de técnicas como la centrifugación, filtrado y ultrasonido. Estas técnicas requieren mayor consumo energético que la cosecha en masa.

A continuación, se desarrollarán de forma resumida los posibles métodos de cosecha:

1.1) **Floculación:** este pretende agregar células de microalgas con el objetivo de aumentar el tamaño de las partículas, esto mediante la agregación como resultado del ajuste del pH o la adición de electrolitos es considerada como coagulación, mientras que la acumulación como resultado de la adición de un polímero se denomina floculación. Este es un paso previo antes de otros métodos de recolección tales como la filtración, flotación o sedimentación por gravedad.

Este método tiene por ventaja de poder tratar grandes cantidades de cultivo. La floculación química se ha convertido en el método de elección para remover las algas de los estanques de tratamientos de residuos y otras aplicaciones residuales. Los productos químicos comúnmente utilizados como floculantes son sales de metales polivalentes como el cloruro férrico (FeCl_3), sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) y sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), sin embargo, es costoso, siendo solo un poco más barato que el proceso de centrifugación.

- 1.2) **Sedimentación por gravedad y centrífuga:** en la primera, se aplican fuerzas que causan que las partículas líquidas o sólidas se separen del líquido de diferente densidad, pero el proceso se desarrolla de forma lenta, aun más si la diferencia de densidad o el tamaño de las partículas es pequeño. Este método es el más común en la cosecha de biomasa de algas en el tratamiento de aguas residuales por los grandes volúmenes tratados. Sin embargo, este es solo adecuado para microalgas grandes de aproximadamente 70 μm como la *Espirulina*.

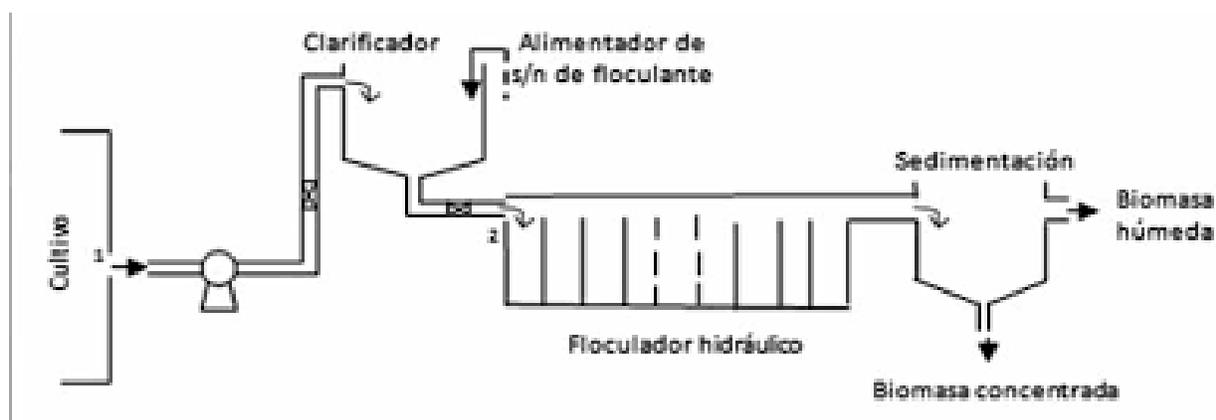


Ilustración 40: Diagrama de flujo tratamiento posterior al Cultivo. Fuente: (Peralta, Ruiz, 2012)

Por otro lado, la operación de centrifugación separa las células de microalgas de los medios de cultivo en función de la densidad y el tamaño de las partículas de cada componente utilizando la fuerza centrífuga. Esta técnica tiene una alta eficiencia de recolección, pero el proceso requiere mucho tiempo y mucha energía. Además, la alta fuerza gravitacional utilizada en la centrifugación podría causar daño celular haciéndola desfavorable para ciertas aplicaciones, ya que los nutrientes sensibles podrían perderse. En la industria se han utilizado varios tipos de sistemas centrífugos; estos incluyen centrífugas de pila de discos, centrífugas de cesta perforada, centrífugas de cesta no perforada, decantadores e hidrociclones.

- 2.1) **Filtración:** El proceso de filtración utiliza una membrana semipermeable que puede retener microalgas en la membrana mientras permite que el medio líquido pase, dejando atrás la biomasa de algas para ser recolectada. Este método puede recolectar una alta concentración de células del medio, y el tamaño variable de los poros de la membrana del filtro permite que el sistema se adapte a las necesidades de diferentes microalgas y pueda manejar las

especies más delicadas que son propensas a sufrir daños debido al corte. Sin embargo, este método es muy propenso a ensuciarse y obstruirse y, por lo tanto, requiere un cambio frecuente de filtro o membrana nueva que podría contribuir significativamente a su costo de procesamiento. Cuando se utiliza una bomba de vacío la filtración es eficiente, laboriosa y consume una gran cantidad de energía. Cuando se realiza por gravedad, es relativamente económico, lento y con lleva mano de obra intensiva, no obstante, se puede incrementar el rendimiento utilizando materiales de filtro con una porosidad adecuada.

La filtración en la práctica es adecuada para microalgas de células grandes, pero no tanto para especies con diámetros menores a 10 μ m.

Se pueden clasificar los filtros por el tamaño de los poros de las membranas del mismo en:

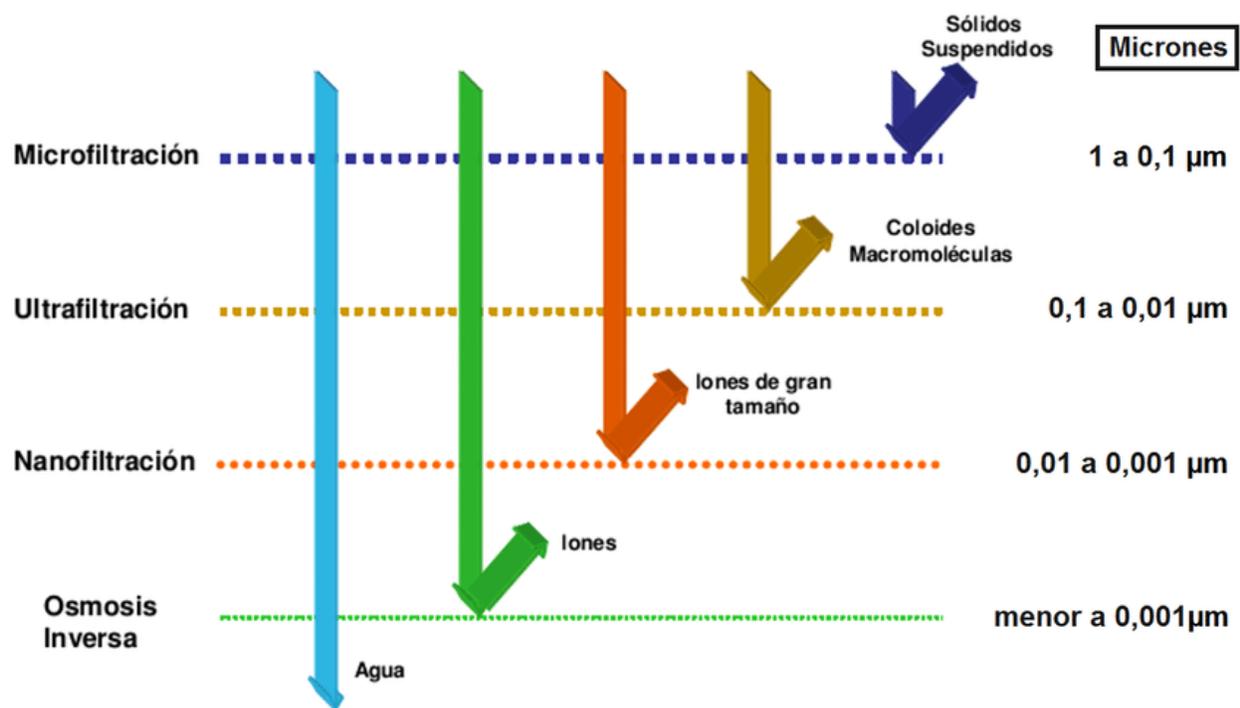


Ilustración 41: Diferentes tipos de filtración en membrana y componentes que se pueden separar en cada tipo de filtración Fuente:(Mauricio Saavedra, 2016)

La presión requerida para forzar el fluido a través de la membrana del filtro por ende la energía operativa requerida para este fin es inversamente proporcional al tamaño del poro de la membrana. Las microalgas poseen generalmente un tamaño entre 2 y 30 μ m.

3) **Secado:** Existen varios métodos de secado, como el secado al sol, el secado en estantes a baja presión, el secado por aspersión, el secado en tambor, el secado en lecho fluidizado, el secado por congelación y el secado en horno. Durante el secado existe una posible pérdida de calidad de la biomasa de algas, debido a la disminución de proteínas, lípidos, pigmentos y otros nutrientes, según el método seleccionado. La eficiencia energética y el costo son factores principales que afectan la elección del mejor método de secado. Sin embargo, si el producto seco se utiliza para la alimentación humana, también se debe prestar atención a la conservación de los componentes nutricionales y funcionales de la biomasa (Amin et al., 2021).

El objetivo es llevar el contenido de humedad de la masa entre un 12-15% o menos. El método de secado a utilizar depende de la escala y también el uso para el que el producto seco está destinado. Una vez seco, la biomasa de algas se transforma en un producto estable para su almacenaje.

8.5 Obtención de biodiesel

A partir de la biomasa cosechada, se deben extraer los lípidos. Se expone la biomasa a un solvente para lograr extraer los aceites que luego se convertirá en biodiesel. (El método de transesterificación ya se ha desarrollado en el capítulo 6 de este proyecto). La mezcla resultante contiene el solvente de extracción, agua residual, lípidos y restos de células. Esta mezcla deberá ser filtrada para separar el líquido del sólido, eliminando de la mezcla los restos celulares. Luego se debe eliminar el disolvente y el agua residual de los lípidos, esto se realiza mediante la destilación o evaporación al vacío. Una vez se ha completado la transesterificación, la mezcla contiene: biodiesel, glicerina, catalizador alcalino, exceso de metanol y los lípidos no-transesterificados, por esto debe ser sometido a una purificación para eliminar los subproductos contaminantes.

9. Conclusiones generales

El objetivo de este estudio fue evaluar el potencial del alga *Macrocystis Pyrifera* que habita en la zona costera de la provincia de Tierra del Fuego, recolectada estacionalmente durante invierno, precisamente el 3 de septiembre para la producción de biodiesel. Se realizó la extracción y la cuantificación del contenido de lípidos totales y la identificación de perfiles de ácidos grasos para esta macroalga.

Gracias a la técnica cromatográfica se pudo observar que contienen ácidos grasos saturados como el palmítico (C16:0), monoinsaturados como el caso del ácido cis-oleico (C18:1n-9) y poliinsaturados tal como el ácido 9,12-octadecadienoico conocido como ácido linoleico (C18:2n-6). Además, de la gran cantidad de hidrocarburos presentes en las algas.

Aunque estas algas mostraron distintas variaciones en el contenido de lípidos totales y la composición de ácidos grasos, las cantidades totales de lípidos totales fueron generalmente bajas, no está en gran concentración por lo que se puede estimar, si bien no se puede cuantificar por porcentaje de área con el detector de masas, con un contenido máximo de 4.65 % en peso seco, que debe incrementarse significativamente para su uso en la producción de biodiesel.

Por otro lado, las dos muestras de biodiesel "A" y "B" fueron analizadas por varios métodos y no se obtuvieron picos que correlacionen bien, tampoco se encontraron ésteres metílicos de ácidos grasos.

Teniendo en cuenta lo anteriormente descrito, debido a que las características estructurales de los diversos ésteres grasos determinan las propiedades del biodiesel, los rendimientos cualitativos de ácidos grasos del alga seleccionada no la hacen apropiada para productos como el biodiesel.

9.1. Análisis y selección de alternativas

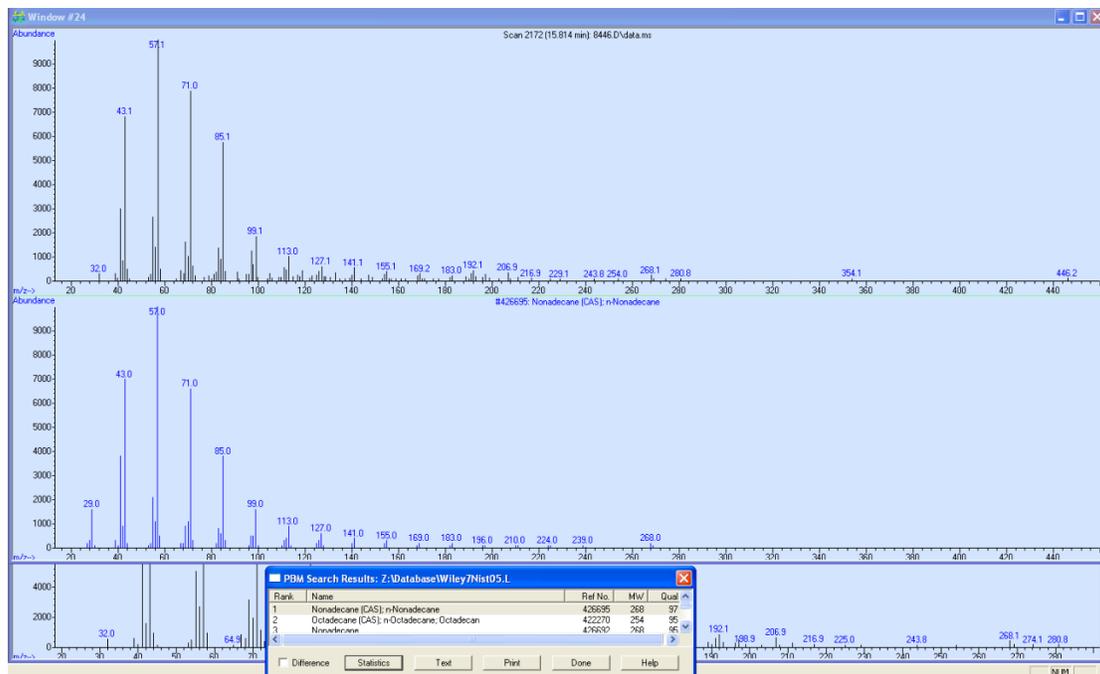
El anteúltimo capítulo del presente proyecto tiene por finalidad posibilitar la selección de alternativas, es decir, se citan las diversas rutas que se pueden seguir para lograr la meta de la producción de biodiesel en nuestra provincia partir de materia prima local o bien, de la importación de cepas, a través de la elaboración de proyectos de ingeniería, estudio de mercado o negocios en general.

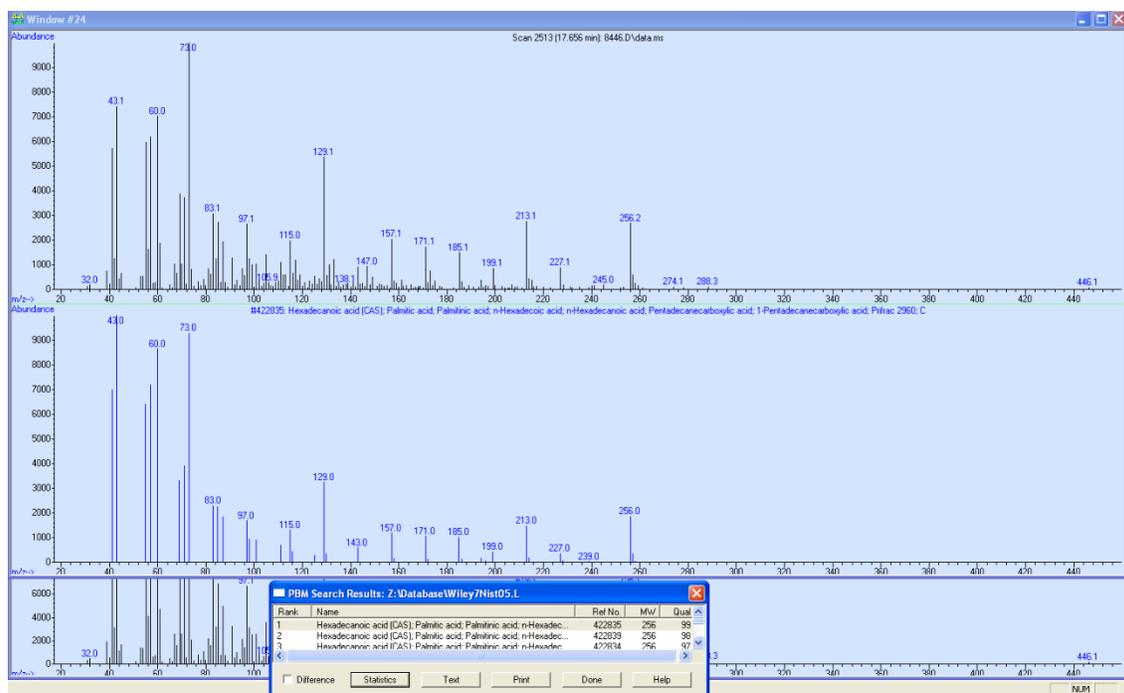
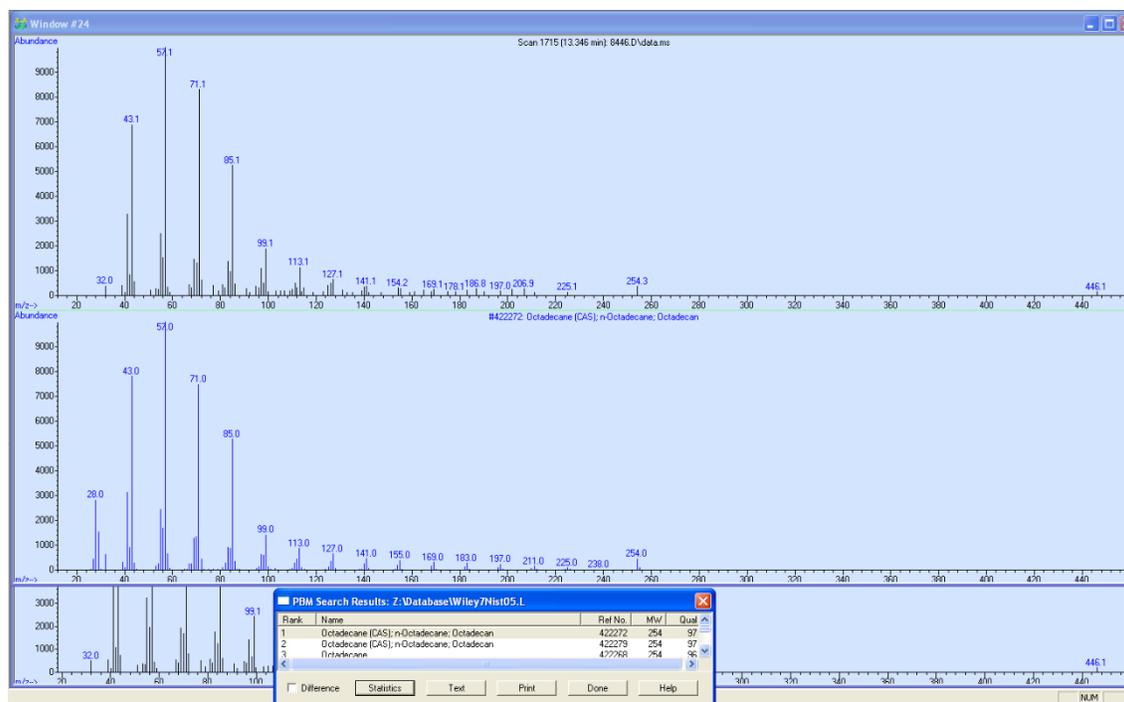


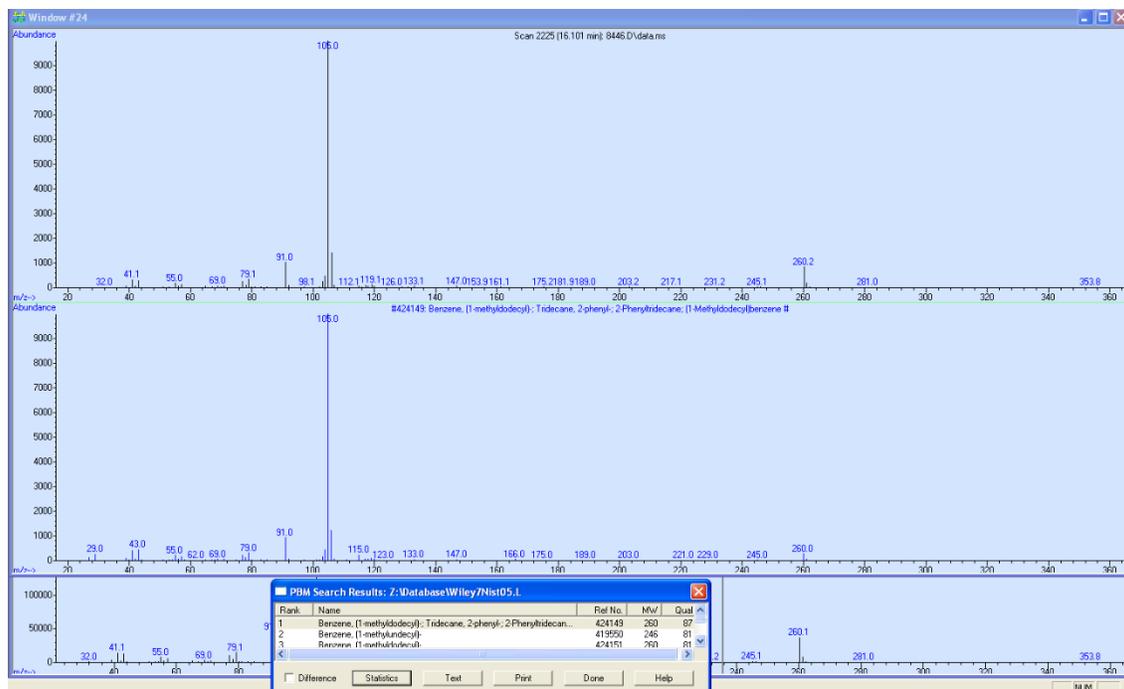
Camila Chaipul

ANEXO I

A continuación, se pueden observar algunas imágenes de los compuestos que se encontraron en la muestra del aceite algal, tal como Eicosano, Heptadecano, Octadecano, Nonadecano, Benceno y Ácido Palmítico.







BIBLIOGRAFÍA

- Alicia L. Boraso. (2003). *Algas marinas de la Patagonia. Una guía ilustrada*.
<https://www.fundacionazara.org.ar/img/libros/algas-marinas-de-la-patagonia.pdf>
- Amin, M., Chetpattananondh, P., Cheng, C.-K., Sami, S. K., & Khan, M. N. (2021). Drying characteristics and impacts on quality of marine *Chlorella* sp. Biomass and extracts for fuel applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106386. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106386>
- Argentina. (2022a). *La Secretaría de Energía publicó el último Informe Trimestral de 2022*.
 Argentina.gob.ar. <https://www.argentina.gob.ar/noticias/la-secretaria-de-energia-publico-el-ultimo-informe-trimestral-de-2022>
- Argentina, G. (2022b). *REPORTE DE PRECIOS BIODIESEL*.
https://glp.se.gob.ar/biocombustible/reporte_precios.php
- Barsanti, L, G., P. (2014). *Algae Anatomy, Biochemistry and Biotechnology*. Taylor & Francis Group.
- Biotech and Sostenibility. (s. f.). *Construcción de fotobiorreactores para el cultivo de microalgas*. Biotech & Sostenibility - Biotecnología de microalgas, sistemas de cultivos. Recuperado 15 de mayo de 2023, de <https://www.biotechsostenibility.com/fotobiorreactores-microalgas-laspalmas.html>
- Boletín Oficial. (2022). *BOLETIN OFICIAL REPUBLICA ARGENTINA - MARCO REGULATORIO DE BIOCOMBUSTIBLES - Ley N° 27640*.
<https://www.boletinoficial.gob.ar/detalleAviso/primera/247667>
- Bolívar, G. (2020, febrero 23). Éter de petróleo o bencina: Fórmula, estructura, usos. *Lifeder*.
<https://www.lifeder.com/eter-de-petroleo/>
- Cobelas, M. A. (1982). *Una Revisión sobre la Biotecnología de las Algas*. 52.
- Datos Mundial. (2022). *Clima: Tierra del Fuego en Argentina*. DatosMundial.com.
<https://www.datosmundial.com/america/argentina/clima-tierra-del-fuego.php>

- Demirbas, A. (2007a). *Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines*. Springer Science & Business Media.
- Demirbas, A. (2007b). *Biodiesel Production Facilities from Vegetable Oils and Animal Fats*.
<https://doi.org/10.1080/009083190951320>
- Demirbas, A. (2009). *Biofuels: Securing the Planet's Future Energy Needs*.
- Expedia.mx. (s. f.). Expedia.com. Recuperado 17 de abril de 2023, de <https://www.expedia.com/es/Crater-Del-Lago-Lonar-Lonar.d6106844.Guia-Turistica>
- Gamez, M. J. (2015). Objetivos y metas de desarrollo sostenible. *Desarrollo Sostenible*.
<https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/>
- Gobierno de Argentina. (1992). *Ley N° 55—Protección del Medio Ambiente*. Argentina.gob.ar.
<https://www.argentina.gob.ar/>
- González, Zertuche. (2015). *Aprovechamiento de las macroalgas marinas en Mexico*.
- Gui, M. M., Lee, K. T., & Bhatia, S. (2008). Feasibility of edible oil vs. Non-edible oil vs. Waste edible oil as biodiesel feedstock. *Energy*, 33(11), 1646-1653. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2008.06.002>
- Guiry, M.D. & Guiry, G.M. (2023). *Algaebase*. <https://www.algaebase.org/>
- Haas, M. (2006). *A process model to estimate biodiesel production costs*.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.03.039>
- Hernández-Pérez, A., & Labbé, J. I. (2014). Microalgas, cultivo y beneficios. *Revista de Biología Marina y Oceanografía*, 49(2), 157-173. <https://doi.org/10.4067/S0718-19572014000200001>
- InfoLEG. (2006). *Ley N° 26.093—Régimen de Regulación y Promoción para la Producción y Uso Sustentables de Biocombustibles*. <http://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/anexos/115000-119999/116299/norma.htm>
- InfoLEG. (2008). *Régimen de Promoción de la Producción de Bioetanol. Ley N° 26.334*.
<http://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/anexos/135000-139999/136339/norma.htm>



- INTA. (2011). *Compendio de la producción de Bioenergía a partir de las algas. Producción de bio-diesel a partir de algas.*
- Khoo, C. G., Dasan, Y. K., Lam, M. K., & Lee, K. T. (2019). Algae biorefinery: Review on a broad spectrum of downstream processes and products. *Bioresource Technology*, 292, 121964. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121964>
- MACBIOBLUE. (2019). PRODUCCIÓN Y PROCESADO INDUSTRIAL DE MICROALGAS. *Biotecnología Azul estudio de algas de la Macaronesia*. <https://macbioblue.com/itc-jefe-de-filas/>
- Maceiras, R., Rodríguez, M., Cancela, A., Urréjola, S., & Sánchez, A. (2011). Macroalgae: Raw material for biodiesel production. *Applied Energy*, 88(10), 3318-3323. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.11.027>
- Mauricio Saavedra. (2016). Figura 2: Diferentes tipos de filtración en membrana y componentes que... *ResearchGate*. https://www.researchgate.net/figure/Figura-2-Diferentes-tipos-de-filtracion-en-membrana-y-componentes-que-se-pueden-separar_fig2_332332278
- Minería, T. de la I.-M. de E. y. (2022). *Secretaría de Energía—República Argentina* [Text]. <http://www.energia.gov.ar/contenidos/verpagina.php?idpagina=3037>
- Municipio de Rio Grande. (2006). *Carta orgánica*. <https://ww2.riogrande.gob.ar/municipio/carta-organica/>
- Nayak, S. K., Behera, G. R., Mishra, P. C., & Sahu, S. K. (2017). Biodiesel vs diesel: A race for the future. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 39(14), 1453-1460. <https://doi.org/10.1080/15567036.2015.1062827>
- Nieto, J. D. (2010). *Industrialización del alga Spirulina*. Revista ReCiTeIA.
- Peralta, Ruiz. (2012). *Implementación de la metodología de síntesis y análisis de procesos a la etapa de cosecha de microalgas para la producción de biodiesel*.
- Pérez Leticia. (s. f.). *Simulación y diseño de una planta versátil para la obtención de biodiesel*. Recuperado

- https://www.researchgate.net/publication/270584654_Simulacion_y_diseno_de_una_planta_veratil_para_la_obtencion_de_biodiesel
- Piwowar, A., & Harasym, J. (2020). The Importance and Prospects of the Use of Algae in Agribusiness. *Sustainability*, 12. <https://doi.org/10.3390/su12145669>
- Rasid, N. S. A. (2021). *Recent advances in green pre-treatment methods of lignocellulosic biomass for enhanced biofuel production*. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129038>
- Remya Neelancherry. (2022). *Open raceway*. ResearchGate. https://www.researchgate.net/figure/a-Open-raceway-pond-b-photobioreactor_fig1_350769634
- SA, W. (2015). *Planta de Tratamiento Bolivar*. <https://investigacion.pucp.edu.pe/grupos/gida/publicacion/regimen-juridico-de-las-aguas-residuales-en-el-peru/>
- Sharif, N., Munir, N., Naz, S., Iqbal, R., & Rauf, W. (2017). Origin of Algae and Their Plastids. En *Algae Based Polymers, Blends, and Composites* (pp. 77-113). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812360-7.00004-5>
- Sharma, P., & Sharma, N. (2017). Industrial and Biotechnological Applications of Algae: A Review. *Journal of Advances in Plant Biology*, 1(1), 1-25. <https://doi.org/10.14302/issn.2638-4469.japb-17-1534>
- Shen, Y., Yuan, W., Pei, Z. J., Wu, Q., & Mao, E. (2009). Microalgae Mass Production Methods. *Transactions of the ASABE*, 52, 1275-1287. <https://doi.org/10.13031/2013.27771>
- Verónica Zannol. (s. f.). *FACTIBILIDAD ECONOMICA DE PRODUCCION DE BODIESEL A PARTIR DE MICROALGAS EN ARGENTINA*.
- Wardle, D. (2003). Global sale of green air travel supported using biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 7(1), 1-64. [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(03\)00002-9](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(03)00002-9)