

Licuefacción hidrotérmica de biomasa macroalgal. Una visión general

Hydrothermal liquefaction of algae biomass. A general approach

Andy Rolando González Bello^{1,*}

¹Facultad de Ingeniería Mecánica. Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría” (CUJAE). Calle 114 No 11901 entre 119 y 127, Marianao. La Habana, Cuba.

*Correspondencia: renia@tesla.cujae.edu.cu

Este documento posee una [licencia Creative Commons Reconocimiento/No Comercial 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)



Resumen

Los biocombustibles presentan hoy un interesante potencial para reducir la dependencia energética de los combustibles fósiles ya que provienen de fuentes renovables. La obtención de biocombustibles a partir de las macroalgas es una solución viable en un futuro cercano, dependiendo de los recursos a utilizar; con ello logran reducir la contaminación ambiental y el costo de producción de los mismos, considerándose la biomasa macroalgal como una de las fuentes de energía sostenible más prometedoras. Se han propuesto métodos para obtener biocombustibles a partir de macroalgas, resultando el método de conversión termoquímica entre los de mayor interés. Un ejemplo de ello es el proceso de licuefacción hidrotérmica, en el cual la biomasa es sometida a elevadas temperaturas y altas presiones en un medio acuoso que actúa como reactivo y catalizador del que se obtiene el producto líquido llamado bioaceite. Este proceso es bastante simple, lo cual implica un costo de inversión relativamente bajo. Para la obtención de bioaceites es importante realizar un proceso de experimentación, el cual se desarrollará bajo diferentes temperaturas y presiones, así como también se harán simulaciones con el programa Aspen Plus con el objetivo de obtener las condiciones adecuadas en las que se garantice un alto rendimiento en la producción de bioaceites.

Palabras clave: Macroalga, bioaceites, licuefacción hidrotérmica, Aspen Plus

Abstract

Biofuels present today an interesting potential to reduce energy dependence on fossil fuels since they come from renewable sources. Obtaining biofuels from macroalgae is a viable solution in the near future, depending on the resources to be used, thereby reducing environmental pollution and the cost of their production, considering macroalgal biomass as one of the most promising sources for sustainable energy. Different methods have been proposed to obtain biofuels from macroalgae, being the thermochemical conversion method one of the most interesting. An example of this is the hydrothermal liquefaction process, in which the biomass is subjected to high temperatures and pressures in an aqueous medium that acts as a reagent and catalyst from which the liquid product called bio-oil is obtained. This process is simple, which implies a relatively low investment cost. To obtain bio-oils, it is important to carry out an experimentation process, which will be carried out under different temperatures and pressures, as well as simulations with the Aspen Plus software in order to obtain the appropriate conditions in which high performance is guaranteed in the production of bio-oils.

Keywords: Macroalgae, bio-oils, hydrothermal liquefaction, Aspen Plus

1. Introducción

En muchos países, la energía se produce principalmente utilizando recursos no renovables como combustibles fósiles, carbón y gas natural [1]. Las reservas finitas de combustibles fósiles, las emisiones de gases de efecto invernadero, el calentamiento global, los precios de los combustibles fósiles y su influencia sobre los escenarios energéticos son actualmente problemas mundiales [2]. Esta situación ha motivado a gobiernos, industrias automotrices y a la comunidad científica de todo el mundo a buscar alternativas y estrategias adecuadas para reducir el uso de combustibles fósiles. En este contexto, las algas son ampliamente consideradas como una de las alternativas para la producción de energía debido a su distribución mundial, beneficios ambientales y rápida tasa de crecimiento, así como también pueden fijar los gases de efecto invernadero (CO_2) mediante la fotosíntesis y no compiten con la producción de alimentos [3]. Además, la biomasa macroalgal puede ser transformada en combustibles líquidos sólidos y gaseosos. Sin embargo, para obtener un combustible a partir de biomasa algal que sea económicamente viable y amigable con el medioambiente es necesario cambiar sus propiedades fisicoquímicas. Para ello existen diferentes métodos como la extracción de aceites, transesterificación, licuefacción hidrotérmica, pirólisis, gasificación, digestión anaerobia y fermentación. Entre todos los procedimientos utilizados para transformar la biomasa en productos útiles, la licuefacción, la pirólisis y la gasificación son de los más empleados por biomasa sólida [4].

La licuefacción hidrotérmica es un proceso de conversión termoquímico en el cual se utiliza agua como medio de reacción a temperaturas medias ($280\text{-}370^\circ\text{C}$) y altas presiones ($10\text{-}25\text{ MPa}$) obteniendo como producto principal un bioaceite. Este bioaceite se separa de la mezcla de reacción con disolventes orgánicos como diclorometano, triclorometano y acetona [5, 6]. Para la valorización de biomasa, este método presenta algunas ventajas sobre los métodos convencionales tales como pirólisis o gasificación. El mismo permite obtener productos de calidad y no requiere una etapa previa de secado al utilizar agua como medio de reacción. Por ejemplo, la biomasa macroalgal, al tener un alto contenido de humedad no requiere de un proceso previo de secado, así como tampoco del uso de disolventes orgánicos. Por estos motivos la biomasa macroalgal se considera una materia prima factible desde el punto de vista económico y energético. En este trabajo se realiza un análisis de los principales temas vinculados a la licuefacción hidrotérmica de biomasa macroalgal con el propósito de establecer las condiciones de trabajo adecuadas que garanticen un alto rendimiento en la producción de bioaceites.

2.1 Biodiversidad de las macroalgas. Generalidades

Las algas son un conjunto de vegetales talófitos cuyo ciclo biológico se desarrolla en el medio acuático. Presentan pigmentos que les permiten un modo de alimentación autótrofa y en alguna fase de su ciclo de vida permanecen fijadas al substrato marino, creando biotopos naturales más o menos homogéneos [7].

Las algas pueden clasificarse en dos grandes grupos: microalgas y macroalgas; las microalgas son organismos microscópicos, formados generalmente por una sola célula, y se les encuentra en muchos ambientes, generalmente acuáticos, de mar y agua dulce, y son parte esencial del plancton. Por su parte, las macroalgas son un tipo de alga marina multicelular y por lo tanto se diferencia de las algas microscópicas en su tamaño. Poseen una gran capacidad de crecimiento y se clasifican en tres grandes grupos basados en su pigmentación: algas pardas (*Phaeophyceae*), algas rojas (*Rhodophyceae*), y algas verdes (*Chlorophyceae*) [3, 8, 9]. A nivel internacional han sido identificadas alrededor de 6000 especies de macroalgas, con una distribución mundial muy amplia [9].

Las macroalgas marinas son organismos fotoautótrofos, que usualmente se encuentran en zonas litorales fijadas al fondo del mar. Diversas especies de macroalgas, principalmente las pardas, son ampliamente usadas como biofertilizantes, bioestimulantes, mejoradores de suelo o potenciadores metabólicos, en la producción en campo o en invernadero de diferentes cultivos como hortalizas, legumbres, granos, frutales y plantas ornamentales [10]. Además, las mismas son la principal flora de las zonas litorales de algunos lagos y de muchas aguas estuarinas y marinas poco profundas, e incluyen algunas "malas hierbas acuáticas" notorias que responden a la eutrofización cultural.

Las macroalgas a menudo viven en asociación con los pastos marinos, de manera prominente como epífitas en los ápices de las hojas de especies con una vida útil prolongada. El número de especies de macroalgas epífitas supera las 350, incluidas las principales divisiones taxonómicas, en las que las algas verde-azules son relativamente raras. Las interacciones competitivas y otros efectos negativos son particularmente intensos en ambientes eutróficos porque la abundancia de algas oportunistas (*Ulva Chaetomorpha*) se promueve bajo una alta carga de nutrientes [11].

2.2 Potencialidades de las macroalgas *Ulva Lactuca* y *Sargassum fluitans* como materia prima para la producción de biocombustibles

Existe una serie de especies de macroalgas las cuales han sido estudiadas grandemente por parte de la comunidad científica con resultados favorables. Entre las especies de macroalgas se pueden destacar las siguientes: *Sargassum fluitans* y *Ulva lactuca* Linnaeus. La macroalga *Sargassum fluitans* (ver Figura 1A) es un género de macroalgas planctónicas de la clase *Phaeophyceae* (algas pardas) y de familia *Sargassaceae*. Son algas pardas o verde negruzcas y crecen subsidiariamente pegadas al coral. En otros casos flotan a la deriva poblaciones inmensas. Presentan tallos delgados, ramificados con pequeñas vesículas llenas de gas, necesarias para mantener a estas macroalgas a flote. Habitan en la mayoría de los ambientes de aguas poco profundas, en zonas de afloramientos rocosos, entre otros [12]. De la biomasa de esta macroalga se extraen los alginatos, ficocoloides con propiedades espesantes, estabilizantes, y de amplios usos en la industria cosmetológica, farmacéutica, médica, alimenticia, entre otras. Es importante aclarar que esta especie no es tóxica, pero su biomasa puede servir de hábitat a diversos invertebrados marinos que liberan toxinas o estructuras urticantes, las cuales pueden causar daños leves en la piel durante su pretratamiento [13].

La macroalga *Ulva lactuca* Linnaeus (ver figura 2A) pertenece a la clase *Ulvophyceae*, y a la familia *Ulvaceae*. Es un alga verde que crece en la zona intermareal de la mayoría de los océanos del mundo. Al tolerar salinidades bajas puede encontrarse en estuarios, y también frecuentemente en zonas donde existen aportes nitrogenados. Está compuesta de hojas translúcidas y su aspecto recuerda a las hojas de lechuga. Es un alga verde perenne que, gracias a un disco que actúa como una lapa, se adhiere a rocas, conchas y otras algas [14]. El período reproductivo de estas macroalgas es de marzo a julio, cuando se acercan grandes mareas. Posee un contenido en magnesio, entre el 2 y el 3%. Presenta una magnífica proporción de vitaminas, entre ellas A (el doble que la col) y E - ambas antioxidantes- y C (de 8 a 10 veces más que la naranja); esta última activa la absorción del hierro. También es rica en calcio (de 10 a 20 veces más la leche), hierro (10 veces más que las espinacas) y magnesio (20 g de ulva fresca aportan la dosis diaria de hierro recomendada) [12, 15].



Fig.1 Macroalgas marinas: A-*Ulva Lactuca*, B-*Sargassum Fluitans*

Es válido destacar que estos organismos presentan grandes ventajas en comparación con otras materias primas, como, por ejemplo: poseen alta productividad de aceite, no requieren de pesticidas o herbicidas, no compiten con las tierras usadas para la producción de alimentos, tienen elevada velocidad de crecimiento, como explicamos anteriormente son grandes secuestradoras de CO₂ y el biocombustible obtenido a partir de las mismas no contiene azufre, no es tóxico y es altamente biodegradable [16, 17]. En correspondencia a las ventajas antes mencionadas y teniendo en cuenta los estudios realizados por investigadores [3, 18], se puede afirmar que las macroalgas representan una opción prometedora para la producción de biocombustible (biogás, biohidrógeno, bioetanol, biodiésel entre otros).

2.3 Biocombustibles a partir de macroalgas

Un biocombustible es el material resultante de la mezcla de hidrocarburos que se utiliza como combustible en los motores de combustión interna. Es derivado de la biomasa, materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía. Existen diferentes propuestas de utilización recursos para obtención de biocombustibles, entre ellos, la biomasa algal [19]. Estos pueden ser producidos por materia prima sostenible. La materia sostenible es definida, entre muchas, por la disponibilidad de ésta y su impacto en las emisiones de efecto invernadero y en la biodiversidad y uso del suelo. Sus insumos son cultivos energéticos, es decir, vegetales no alimenticios de crecimiento rápido y con una alta densidad y cantidad energética almacenada en sus componentes químicos entre las que se incluyen el combustible de algas [20].

Las macroalgas pueden ser procesadas de diferentes maneras para obtener un amplio espectro de productos. Su uso como una alternativa a las actuales materias primas biomásicas para la generación de biocombustibles ha ido ganando cada vez mayor interés entre la comunidad científica, los empresarios y el público general. De hecho, se reconoce que las algas constituyen una fuente potencial para la producción de biodiesel debido a su alto contenido en aceites y su rápido crecimiento. Sin embargo, esta no es la única aplicación. En la actualidad existen muchas tecnologías de conversión de biomasa que son aplicadas de acuerdo a la factibilidad económica y las características del producto deseado. En la Figura 2 se muestran los tres métodos principales de conversión de biomasa algal: la transesterificación, los procesos de conversión termoquímicos y los biológicos.

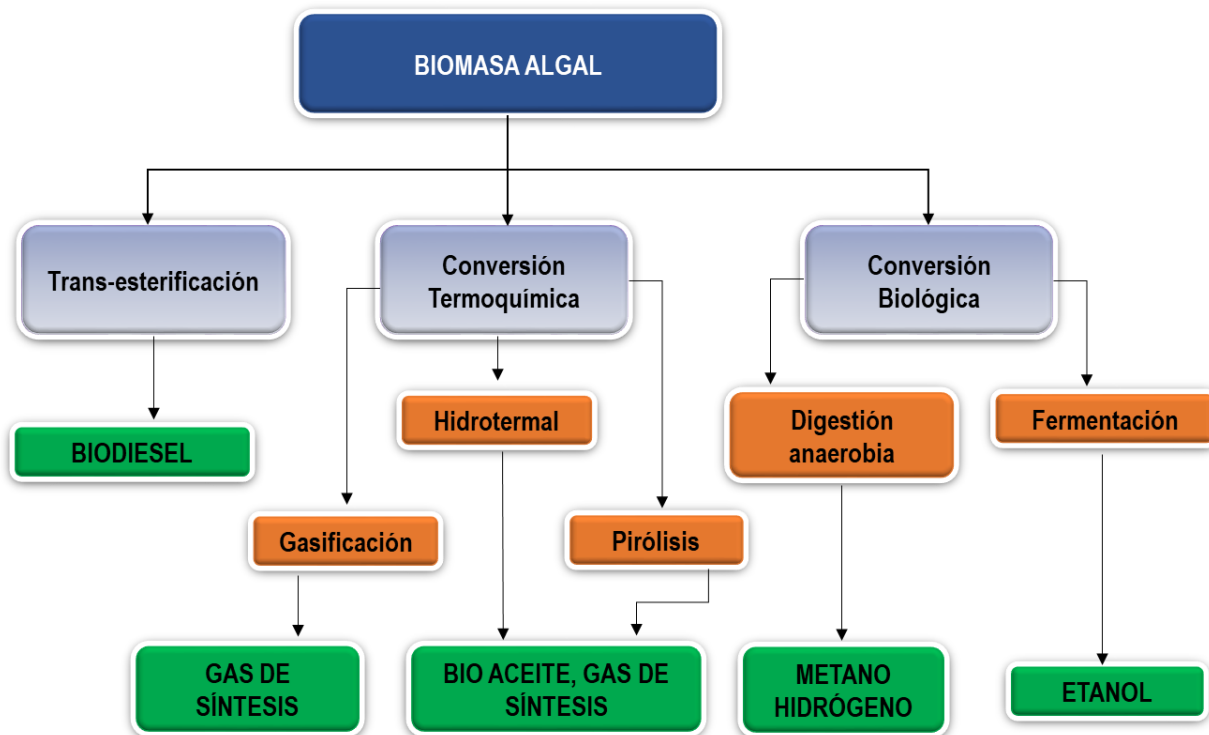


Fig.2 Tecnologías de conversión de biomasa algal

Transesterificación: En este proceso los aceites orgánicos se hacen reaccionar con un alcohol (etanol o metanol) en presencia de un catalizador que puede ser hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, obteniéndose ésteres etílicos o metílicos, y glicerina como subproducto [19]. Durante este proceso se produce la reacción de las tres cadenas de ácidos grasos de cada molécula de triglicérido con cada una, produciéndose la separación de estas cadenas de la molécula de glicerina [21].

Métodos biológicos: Se basan en la utilización de diversos tipos de microorganismos para degradar las moléculas a compuestos más simples de alta densidad energética. Puede tratarse de una digestión anaerobia de la biomasa por bacterias produciendo metano e hidrógeno o de una fermentación alcohólica que transforma la biomasa en etanol, mediante la fermentación de azúcares [22].

Métodos termoquímicos: Consisten en la utilización del calor como fuente de transformación de la biomasa, implicando reacciones químicas a alta temperatura y pudiendo trabajar con la acción de catalizadores. Se utilizan tres procesos principales dependiendo de la cantidad de oxígeno presente:

- **Gasificación:** se lleva a cabo a temperaturas elevadas pero en defecto de aire, con el objetivo de optimizar la producción de gas de síntesis ($CO_2 + H_2$). Se considera que el gas producido tiene un bajo o medio poder calorífico ($1.000-3.000 \text{ kcal/Nm}^3$) si es comparado con el gas natural (9.000 kcal/Nm^3), el butano (28.000 kcal/Nm^3) o el hidrógeno (2.500 kcal/Nm^3) [23].
- **Pirólisis:** se trata de una degradación térmica mediante calor y en ausencia de oxígeno. Dependiendo de la velocidad de calentamiento y la temperatura de reacción, se obtienen diferentes productos tanto sólidos como líquidos condensables y compuestos gaseosos [24].

- Licuefacción Hidrotérmica: es el sometimiento de la biomasa a temperaturas elevadas y a altas presiones en un medio acuoso, que actúa como reactivo y catalizador de tal forma que se obtiene el producto líquido. Puede hacerse también con o sin catalizador sólido. En este proceso los productos obtenidos son el bio-oil, biochar y agua con componentes orgánicos solubles. El agua está en condiciones elevadas de temperatura y presión para mantenerla en estado líquido o supercrítico. El uso de agua como solvente elimina la necesidad de biomasa seca y es idónea para la biomasa de origen acuático y permite realizar reacciones a menores temperaturas comparadas con la pirólisis rápida [23, 25].

2.4 Biodiesel a partir de macroalgas

El biodiésel de algas es un biocombustible obtenido a partir de los productos de las algas marinas. El cual se forma por la reacción de TAG (Tri-Acil-glicoles), y alcohol simple). El biodiesel actúa como regulador del diésel y posee menos emisiones. El biodiésel tiene varias ventajas que son relevantes para el medio ambiente entre y es su alta biodegradabilidad y más baja emisión de tóxicos gases y carcinógenos. El biodiésel también tiene un favorable impacto en el funcionamiento del motor diésel ya que quema más eficientemente y produce menos hollín y lodo. Tiene excelentes propiedades de lubricación debido a pequeñas cantidades de glicerina [26].

Para abordar los antecedentes en la obtención de biodiesel a partir de macroalgas, debe tenerse en cuenta que la transesterificación de los aceites vegetales fue desarrollada en 1853 por el científico Patrick Duffy, muchos años antes de que el primer motor diésel funcionase [27]. El primer modelo de Rudolf Diésel, funcionó por vez primera en Augusta (Alemania), en 1893, siendo alimentado por aceite de cacahuete, aunque no estrictamente biodiesel, puesto que no era transesterificado. Diésel proponía desde entonces el uso de un combustible obtenido de la biomasa como verdadero futuro de su motor [28]. En 1937, G. Chavanne de la Universidad de Bruselas, Bélgica, obtuvo la patente por “transformar aceites vegetales para su uso como combustibles”. La patente describía la transesterificación del aceite usando etanol o metanol para separar la glicerina de los ácidos grasos y reemplazarla con alcoholes de cadenas cortas., esta fue la primera producción reconocida de biodiesel [29]. La producción de combustibles a partir de algas fue planteada por primera vez en el año 1940 [30], focalizada principalmente en el desarrollo y comercialización de la obtención de biodiesel a partir del proceso de transesterificación [31]. Entre 1978 y 1996, el Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL) experimentó el uso de algas como fuente de producción de biodiesel, dentro del Programas de Especies Acuáticas [32].

La obtención de biodiesel a partir de macroalgas ha sido objeto de algunas investigaciones internacionales [33-41]. Veinticuatro especies de algas marinas y sus mezclas fueron caracterizadas por Maceiras [42] con el principal objetivo de encontrar la especie con mayor potencial para producir biodiesel. Los mejores resultados fueron obtenidos para la mezcla de las macroalgas *Pelvetia canaliculata* y *Fucus spiralis* con un contenido de aceite de alrededor del 2% y un rendimiento de conversión entre 1,6-11,5%.

Una transesterificación alcalina para producir biodiesel fue desarrollada por Sanchez [43]. La novedad de este estudio fue que la etapa de extracción y conversión de biodiesel fueron desarrolladas simultáneamente en el reactor. Las condiciones durante la reacción fueron similares a las reportadas por Maceiras [42]. Especies como *Oedogonium sp.* y *Spirogyrasp.* fueron estudiadas por investigadores como Hossain y otros colaboradores [29]. Los resultados mostraron un mayor contenido de aceite y

conversión de biodiesel en *Oedogonium sp.* (9.2%). Esta misma especie de macroalga (*Oedogonium sp.*) fue estudiada por Manikandan [44] obteniendo un rendimiento en la producción de biodiesel del 26,3%.

Reportes sobre la producción de biodiesel a partir de *Enteromorpha Compressa*, muestran que, debido a su alto contenido de ácidos grasos libres, fue necesario un paso previo de esterificación antes de la transesterificación, reduciendo estos de 6,3% a 0,34%, obteniéndose finalmente una máxima producción de biodiesel del 90.6% usando un 1% de NaOH [45].

2.5 Bio-oil a partir de macroalgas

El bio-oil, es la sustancia líquida combustible que se obtiene a partir del proceso de pirólisis y/o licuefacción de la biomasa. Esta sustancia es un líquido orgánico de color marrón oscuro. Dependiendo de la biomasa original y de las condiciones de experimentación, el color puede ser desde casi negro hasta un marrón oscuro rojizo o verde oscuro [31]. El proceso más empleado para su producción es la pirólisis, por lo que también ha recibido el nombre de aceite de pirólisis [24]. El biocombustible obtenido a partir del proceso de pirólisis contiene cientos de compuestos orgánicos que abarcan alcanos, hidrocarburos aromáticos, derivados fenólicos y pequeñas cantidades de cetonas, ésteres, azúcares, aminas y alcoholes con un ratio H/C mayor que 1,5. Todas estas sustancias derivan de la depolimerización de los componentes de la biomasa como son la celulosa, hemicelulosa y lignina [24]. Una de las características más importantes de esta sustancia es que se puede dividir en dos fases mediante la adición de agua. Una fase es la orgánica o hidrófoba, que no se disuelve en agua y está formada por lignina pirolítica, mientras que la otra es la fase acuosa que contiene los componentes oxigenados ligeros.

Actualmente, el bio-oil ha recibido una mayor atención por el interés de algunos gobiernos en potenciar los biocombustibles obtenidos a partir de biomasa algal. El bio-oil a partir de macroalgas tiene ventajas medioambientales respecto a los combustibles fósiles. Esta materia prima es neutra en CO₂ y en gases de efecto invernadero. No se generan emisiones de SO_x porque la biomasa algal contiene pequeñas cantidades de azufre y, por consiguiente, su uso no se tiene que enfrentar a las tasas de SO_x. Los combustibles de bio-oil eliminan más del 50% de las emisiones de NO_x que el diésel en las turbinas de gas [46].

Los procesos de pirólisis rápida y de licuefacción hidrotérmica son capaces de transformar macroalgas en un producto energético bastante prometedor. Se consigue un producto líquido, lo que mejora su manejo y transporte, con una densidad energética atractiva y que puede sentar una nueva red de transporte de energía por medio de un planteamiento de estructura descentralizada [4]. Estos procesos termoquímicos tienen la ventaja de que son relativamente simples, por tanto, el coste de inversión es relativamente bajo. Sin embargo, el proceso no es selectivo, produciendo un amplio rango de subproductos [47].

El proyecto CONICYT de Chile ha obtenido mediante la condensación de los vapores generados por pirólisis rápida de biomasa macroalgal, bio-oil con un contenido de 15 a 30 % de agua, y un pH entre 2 y 2,5. El poder calórico superior varía desde 3800 a 4500 Kcal/Kg [46]. Según estudios realizados sobre el aprovechamiento del residuo de macroalgas procedentes de la obtención industrial del agar-agar mediante pirólisis, indican que el rendimiento de la fracción líquida del bio-oil obtenido fue de un 35,6%, con un poder calorífico superior de 26,21 MJ/Kg. Este biocombustible podrá ser utilizado en

síntesis orgánica o como combustible tras un tratamiento de eliminación de compuestos nitrogenados [24].

2.6 Biogás a partir de macroalgas

El biogás es un gas producido por ciertos fenómenos naturales sin necesidad de ser involucrado el ser humano. Una de las principales características para que este gas se genere, es la ausencia de oxígeno. El término “biogás”, se deriva principalmente porque proviene de la biodegradación de materia orgánica a través de procesos anaeróbicos, este sistema se lleva a cabo por la interacción de los microorganismos en el interior de la materia orgánica [48]. Además de estar compuesto en su mayoría por metano (CH_4), el biogás también presenta una parte de dióxido de carbono y otros gases en menores concentraciones. Este gas posee un poder calorífico suficiente para sustituir a otros biocombustibles [49]. Dependiendo de la materia orgánica de donde provenga, el biogás tiene un poder calorífico de entre 18,000 KJ/Kg a 25, 000 KJ/Kg , llegando hasta valores cercanos a los 30,000 KJ/Kg [48].

En Escocia, el proyecto BioMara ha invertido más de 8 millones de dólares en un centro de investigación para probar la viabilidad de conversión de distintos tipos de algas para producir biogás en el Reino Unido. Ellos mencionan que se necesita mucha investigación y desarrollo para poder explotar el potencial del biogás obtenido a partir de algas, se centrará en la producción de biogás para su posterior utilización en comunidades rurales poco accesibles [50]. También Japón se suma al esfuerzo en la generación de biocombustibles a partir de macroalgas y en el 2016, dispuso de 10, 000 Km^2 de suelo marino para el cultivo de macroalgas marinas, con el fin de convertirlas en materia prima para biogás y otros biocombustibles [51].

La ciudad de Venecia asumió en 2015 un proyecto ambicioso y beneficioso para el medio ambiente. Al tratar de obtener al menos un 50% de su electricidad (40 MW) para ese año, usando energía renovable. Esta ciudad planea terminar su dependencia del petróleo usando energía generada por el uso de biogás y biodiesel a partir de macroalgas marinas. Las algas *Sargassum Muticum* y *Undaria Pinnatifida*, son arrastradas por las góndolas y pequeños barcos de transporte y con el tiempo se fueron convirtiendo en un problema para estos; pero hoy son un valioso recurso para esta ciudad [3].

2.7 Etanol a partir de macroalgas

El etanol, cuya fórmula química es $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$, es un producto químico obtenido a partir de la fermentación de los azúcares que se encuentran en los productos vegetales, tales como cereales, remolacha, caña de azúcar, o biomasa algal. Estos azúcares están combinados en forma de sacarosa, almidón, hemicelulosa y celulosa. El etanol; no sólo es el producto químico orgánico sintético más antiguo empleado por el hombre, sino también uno de los más importantes [52].

La producción del bioetanol consta básicamente de tres etapas:

- Obtención de una disolución que contenga azúcares fermentables.
- Conversión de azúcares a etanol mediante la fermentación.
- Separación y purificación del etanol por destilación, rectificación y deshidratación.

Para garantizar y justificar la producción a gran escala de este biocombustible, existen varias razones por las cuales el bioetanol a partir de macroalgas es una buena alternativa frente a los combustibles fósiles; entre ellas se encuentran las siguientes:

- Son producidos a partir de productos orgánicos renovables.
- Son menos tóxicos que otros combustibles alcohólicos.
- Los subproductos de la oxidación incompleta del bioetanol son menos tóxicos que los formados a partir de combustibles alcohólicos. [53]

Los primeros intentos de producción de bioetanol a partir de macroalgas datan de la década de los 70. En esta época varios grupos de investigadores en Estados Unidos comenzaron a realizar proyectos basados en el cultivo oceánico en plataformas flotantes de macroalgas del tipo *Macrocystis pyrifera* para producir bioetanol a partir de esta especie de macroalga, por su alto contenido de lípidos [3]. Actualmente, múltiples programas de investigación apuestan por el uso de macroalgas para la producción de bioetanol. Esta es una alternativa que apenas va despuntando tratando de convencer del porqué merece sustituir al combustible convencional. La empresa CORFO (Corporación de Fomento de la Producción) en Chile, ha invertido en un proyecto para generar bioetanol a base de algas, desarrollando una tecnología de cultivo extensivo de *Macrocystis pyrifera* y un proceso de fermentación para las distintas variedades de algas pardas [4].

En España y Europa se comercializa en baja escala bioetanol, bajo el nombre de E85 el cual es una mezcla de 85% bioetanol y 15% combustible convencional, el cual ofrece exactamente el mismo rendimiento que como si solamente utilizara combustible convencional, pero lamentablemente solo lo podían utilizar ciertos vehículos con modificaciones en el motor [54]. Además de su uso en la industria el bioetanol tiene a su vez, aplicaciones domésticas y medicinales. También se emplea mucho el bioetanol como disolvente para lacas, barnices, perfumes y condimentos; como medio para reacciones químicas, y para recristalizaciones.

2.8 Las macroalgas marinas cubanas en la producción de biocombustibles. Antecedentes investigativos nacionales

En Cuba, las macroalgas marinas representan un recurso local abundante y disponible a lo largo de sus costas, caracterizado por una extensa diversidad de especies con más de 500 taxones infragenéricos descritos. El empleo de las macroalgas en la industria cubana ha quedado restringido fundamentalmente a la extracción de ficocoloides (agar y carragenanos) y a estudios descriptivos sobre sus propiedades antioxidantes y farmacéuticas [55].

Desde el punto de vista, tanto florístico como ecológico, entre las zonas más estudiadas de la plataforma de Cuba se encuentran: la sur-occidental, incluyendo el archipiélago de los Canarreos y el sur de Guanacahabibes; la cayería Sabana Camagüey (costa norte-central) [56]. También en la provincia de Cienfuegos, los estudios sobre macroalgas marinas se han realizado principalmente en la bahía de Cienfuegos [12]. En la zona noroccidental los estudios se concentran fundamentalmente al norte de La Habana y Matanzas.

Las cifras de mayor presencia de macroalgas marinas en Cuba corresponden a las zonas de Habana-Matanzas y Sabana-Camagüey. De la primera hay información desde el siglo XIX, ya que ha existido tradicionalmente una mayor concentración de ficólogos y centros de investigación en esta zona, y, además, predominan los sustratos rocosos, ideales para numerosas especies de macroalgas. Según Suárez y colaboradores, en esta zona existe un total de 466 taxones de las cuales 239 son rojas, 68 son pardas y 159 verdes [55].

Para mejor comprensión de los antecedentes del estudio, debe señalarse que Cuba por su carácter de estado insular, carece de grandes recursos energéticos, satisfaciendo la mayor parte de sus necesidades con la importación de combustibles fósiles para el transporte, la industria, la transformación y la producción de electricidad [13, 28]. Las fuentes de energía nacionales han transitado por diferentes etapas que coinciden con los hitos del desarrollo histórico-social y energético del país, enmarcadas en dos períodos fundamentales a partir de 1959: el período pre-revolucionario y el período revolucionario, cada uno con características bien diferentes, pero teniendo como característica común una: la matriz energética sustentada en el empleo del petróleo y sus derivados como portador energético [28, 57].

En este contexto, en Cuba se han desarrollado investigaciones sobre macroalgas y sus propiedades con diferentes objetivos: fitogeo Figuras, ficológicos, biológicos, ecológicos y químicos. Y aunque la primera referencia a las macroalgas que se realiza en el país data de 1824, no es hasta 1842 que aparece la primera publicación científica sobre macroalgas marinas cubanas cuando Montagne describió e identificó los primeros ejemplares colectados en playas, que fueron publicados en la obra de Ramón de la Sagra "Historia Física, Política y Natural de la Isla de Cuba" [13]. Desde entonces y hasta mediados de 1855, las referencias o publicaciones sobre las mismas tenían un carácter taxonómico o de clasificación como objetivo central. No es hasta la segunda mitad de esta década que comenzaría una nueva etapa con un carácter ficológico, a partir de los trabajos de Soloni [58] sobre ficocoloides de las algas cubanas quienes además de consignar nuevas especies, hacen énfasis sobre las macroalgas industrializables, y aportan datos concretos de su distribución [59-63].

A partir de los primeros artículos publicados por Díaz Piferrer, comienzan a aparecer datos sobre las condiciones ambientales en las cuales se desarrollan las macro-algas marinas cubanas. Los estudios realizados hasta la actualidad han sido resultado del conocimiento sistemático y ecológico de macroalgas y continuamente se viene reuniendo información, precisamente, por la importancia que tiene consigo el conocimiento de la biodiversidad de las macroalgas [13].

En la década del 70 se inician investigaciones en diferentes zonas de Cuba sobre la situación ecológica y los factores ambientales en el desarrollo de las macroalgas, entre otras, que fueron consolidadas y ampliadas en las décadas posteriores y hasta el presente. Por ejemplo, el estudio sobre las bases biológicas de *Ulva fasciata* Delile, para su posible explotación [64] e investigaciones sobre la variación de la composición y abundancia de las macroalgas en la bahía de Cienfuegos [12]. Estudios sobre la capacidad antioxidante de extractos de macroalgas *Thalassia testudinum*, *Dictyota pinnatifida*, *Padina haitiensis* y *Ulva fasciata* así como las posibilidades de uso de esta última también como suplemento nutricional, por el gran contenido de proteínas que posee fueron desarrollados por Cano [64].

La costa noroccidental, fundamentalmente al norte de La Habana y Matanzas, es la zona donde se han realizado más estudios, desde los puntos de vista florístico y de gradientes de distribución de macroalgas [65]. También en la costa norte central, a partir de un proyecto financiado por el Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD), conjuntamente con el Fondo Mundial para el Medio Ambiente (GEF, según sus siglas en inglés) en la cayería Sabana-Camagüey, el cual continúa en la actualidad [60].

Los perjuicios provocados por el cambio climático y las aspiraciones de calidad ambiental en el país conceden gran relevancia a la temática en la actualidad, de ahí que se hayan realizado indagaciones sobre el uso de las macroalgas como bioindicadores de estos fenómenos globales [66] y de la salud de

los ecosistemas costeros en los fondos blandos [67, 68], en arrecifes coralinos [69], como bioindicadores de contaminación por metales pesados, así como explorándolas posibilidades de utilizarlas en la biorremediación [70-72]. También existen estudios sobre usos alimenticios [62, 73, 74], sobre usos farmacológicos de la *Gracilaria*, *Laurencia*, *Bryothamnion*, *Dichotomaria*, *Dictyota* y *Padina*, los cuales han tenido éxito en los ensayos de sustancias bioactivas, como en los casos de antitumorales, antiherpéticos, antiinflamatorios, analgésicos, anticolinesterasa, antioxidantes y neurofármacos [55].

Estudios realizados sobre la obtención de gas combustible mediante la bioconversión de la macroalga marina *Ulva Lactuca* fue desarrollado por Díaz Rebolledo [75]. En esta investigación se determinó la composición físico-química de las algas, así como se diseñó un sistema de digestión para obtener biogás a nivel de laboratorio, se logró obtener 0,017 m³/kg de biogás, con 65,3% aproximadamente de metano, alcanzando una presión suficiente para ser quemado en mecheros tipo Bunsen usados en laboratorios.

El uso del alga como sustrato demostró ventajas que hacen factible su aplicación para estos fines, ya que no contiene lignina en cantidades que obstruya el proceso de bioconversión, no es necesario hacer pretratamiento ahorrando reguladores de pH y la adición de nutrientes. Además, el uso de algas para la producción de biogás puede ser una solución a la deposición de esta biomasa en las orillas de las playas [76]. No obstante, los estudios mencionados, la sistematización realizada evidenció que existen pocos estudios que divulguen la posibilidad del uso de las macroalgas para la obtención de biocombustibles en Cuba. El Centro de Estudio de Tecnologías Energéticas Renovables de Cuba también ha realizado varias investigaciones encaminadas al aprovechamiento energéticos de macroalgas cubanas [77-79]

2.9 Proceso de Licuefacción hidrotérmica

En el proceso de licuefacción hidrotérmica, la biomasa se convierte en hidrocarburos parcialmente oxigenados a alta presión en presencia de un catalizador en un ambiente húmedo. La licuefacción hidrotérmica se puede considerar como pirólisis acuosa presurizada [80], pero produce bioaceite que tiene un contenido de oxígeno y humedad más bajo (por lo tanto, un producto más estable) que el de la pirólisis [81]. La licuefacción hidrotérmica de las algas está mostrando mucho interés y tiene la ventaja de que la conversión se lleva a cabo en un ambiente que contiene agua y que el secado de la biomasa después de la cosecha puede no ser necesario antes de la licuefacción hidrotérmica [82].

La capacidad de la licuefacción hidrotérmica para manejar biomasa húmeda la convierte en uno de los métodos más interesantes para producir biocombustibles a partir de algas. Sin embargo, se cree que la licuefacción hidrotérmica de biomasa con un contenido de humedad superior al 90% tiene un balance energético desfavorable [80]. La licuefacción hidrotérmica ha sido exitosamente demostrada como un proceso para producir combustibles líquidos (biocrudo) o sólidos (biocarbón) a partir de macroalgas [83]. La misma se considera uno de los métodos termoquímicos más adecuados como procesos para convertir macroalgas en energía debido a su capacidad para manejar materia prima húmeda y eliminar los metales alcalinos de los productos combustibles [84]. Este proceso tiene la capacidad de aumentar su producción de energía mediante la utilización de los gases producidos y la azúcares disueltos, pero también es un proceso más intensivo en energía. También la licuefacción hidrotérmica de las macroalgas se logra simplemente calentando la muestra con agua que tiene una muy alta capacidad calorífica específica el cual puede proporcionar información de ganancia o pérdida de energía durante proceso

[83]. Por otro lado, comparando la licuefacción con procesos de combustión y pirólisis, estos últimos requieren materia prima seca [30]. Además, en la combustión se ha demostrado que las macroalgas no son predominantes debido a los problemas que alto contenido de álcali de las algas que va a crear en las cámaras de combustión [83].

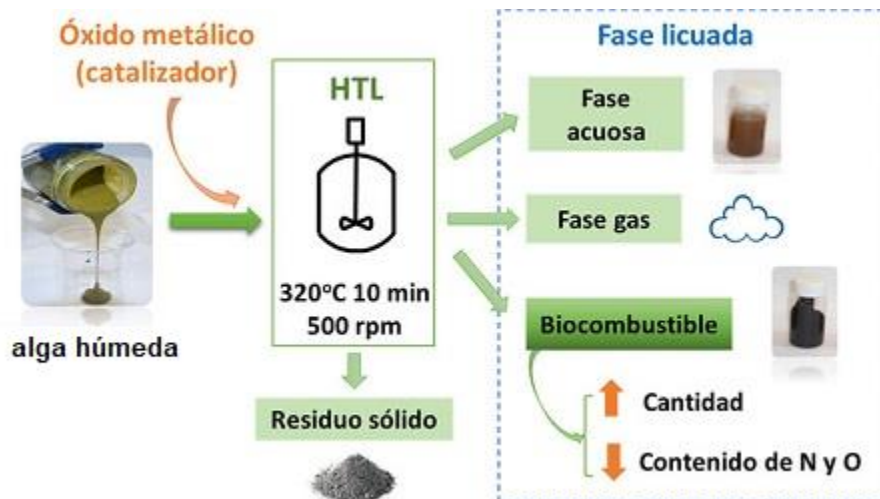


Fig.3 Proceso de licuefacción hidrotérmica

2.10 Características del proceso de Licuefacción hidrotérmica

Los procesos de combustión y pirólisis requieren que los residuos posean un bajo contenido en agua (<10%), mientras que los procesos hidrotérmicos de gasificación y licuefacción no necesitan ese requerimiento y permiten obtener productos de gran interés a partir de residuos acuosos. La licuefacción hidrotérmica es un proceso a temperaturas moderadas (<350°C) y presiones medias (<150 bar) útil para convertir compuestos orgánicos o biomasa húmeda en una mezcla de compuestos que pasan a formar lo que se denomina un biocrudo, de interés industrial como combustible o materia prima para la obtención de compuestos químicos [85].

En diversos estudios, para conocer mejor el rendimiento del proceso de licuefacción hidrotérmica de macroalgas de varias especies para obtener biocombustibles se determinó:

Los rendimientos de bioaceite de la licuefacción hidrotérmica experimental de microalgas, como porcentaje de masa de la biomasa de microalgas seca original, se han informado como: hasta 41% para *Spirulina*, entre 24% y 45% para *Scenedesmus* [85], 37% para *Dunaliella* [82] y hasta un 49% para *Desmodesmus* o un 75% de recuperación de la energía en la biomasa de microalgas como bioaceite. Se ha notificado que el rendimiento de bioaceite de la licuefacción hidrotérmica de macroalgas es de hasta un 23% [87] con una recuperación de energía de la biomasa de macroalgas original del 63% para *Laminaria saccharina* [86] y 56% para *Enteromorpha prolifera* [87]. Sin embargo, la licuefacción hidrotérmica de *Laminaria saccharina* con altas velocidades de calentamiento ($585^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) hasta 350°C condujo a un rendimiento del 79%. La licuefacción hidrotérmica de las macroalgas de agua dulce *Oedogonium* y *Cladophora*, alcanzaron un 26% y un 20%, respectivamente, de rendimiento de biocrudo por masa seca, más alto que el de las macroalgas marinas *Derbesia* quien obtuvo un rendimiento del 20%, aunque esto llevó a menos biocarbón que las macroalgas de agua dulce [86].

Raikova [88] y otros colaboradores, desarrollaron una investigación cuyo objetivo fue utilizar el proceso de licuefacción hidrotérmica para optimizar la producción de biocrudo y la fase acuosa de nutrientes. Para ello estudiaron trece especies de macroalgas del suroeste del Reino Unido de las tres clases principales (*Chlorophyceae*, *Heterokontophyceae* y *Rhodophyceae*) para producir biopetróleo crudo, biocarbón, gas y productos en fase acuosa. El efecto de la materia prima .Se evaluó la composición bioquímica sobre la distribución y composición del producto. La clase *Chlorophyceae* del género *Ulva* generó el mayor rendimiento de biocrudo (hasta 29,9% en peso para *Ulva lactuca*).

2.11 Programa Aspen Plus. Generalidades

La mayoría de los problemas encontrados en ingeniería son complejos e interdisciplinarios. Aspen Plus, es un software que permite la simulación de procesos químicos de forma sencilla, aplicando todos los conocimientos adquiridos durante la carrera. En general, una planta de procesamiento químico se compone de reactor (unidad central) y de las operaciones unitarias ya sea como etapas de tratamiento previo y/o posterior. Aspen Plus es una herramienta muy poderosa que se puede utilizar para abordar diferentes procesos químicos desde modelación, simulación, optimización, regresión de datos, especificaciones de diseño, análisis de sensibilidad, manejo de sólidos, dinámica y control, ahorro de energía, cumplimiento de seguridad y, finalmente, análisis económico de procesos [89].

La simulación es una herramienta importante para la ayuda de toma de decisiones en el diseño, operación y optimización de procesos químicos. El programa Aspen Plus permite:

- Regresión de datos experimentales
- Diseño preliminar de los diagramas de flujo usando modelos de equipos simplificados
- Realizar balance de materia y energía usando modelos de equipos detallados
- Dimensionar piezas clave de los equipos
- Optimización on-line de unidades de proceso completas o bien plantas

Herramientas [90]:

- Análisis de convergencia: rotura de ciclos, secuencia de soluciones.
- Incluyen fortran y Excel. Acceso a Visual Basic (Aspen Plus 2004.1)
- Análisis de sensibilidad: variaciones debidas a cambios introducidos.
- Caso de estudio para simular con varias entradas.
- Especificaciones de diseño para el cálculo automático de condiciones de operación y parámetros de equipos.
- Ajustes de datos.
- Optimizar para maximizar rendimientos, consumo de energía, pureza.

Para la simulación se utiliza la ecuación de estado de todas las propiedades termodinámicas. La simulación comienza con el proceso de conversión de biomasa, el proceso general se divide en cuatro secciones independientes: digestión anaeróbica de biomasa (microalgas), producción de hidrógeno, licuefacción hidrotermica y mejoramiento del biocrudo. La entrada de biomasa y la digestato se modelan como sólidos no convencionales. Además, se supone que las condiciones estándar son temperatura de 298,15K y presión de 1 atm. Aspen Plus calcula los balances de energía y masa para el proceso completo de convertir la biomasa en biocombustible. El poder calórico inferior (LHV) de la biomasa del

sustrato y el digestato se calcula en el análisis final utilizando la correlación de Boie: $LHV_{Boie} = 34,8C + 93,9H_2 + 6,3N_2 + 10,5S - 10,8O_2 - 2,44H_2O$ [91].

En un estudio realizado en conjunto por tres universidades llevado a cabo por investigadores como Cárdenas [92] y otros colaboradores, el cual tenía como objetivo comparar tres casos de producción de biodiesel de microalgas en Colombia basados en tecnologías emergentes para la extracción de aceite aplicando la técnica de Análisis de Ciclo de Vida (ACV). Los métodos evaluados corresponden a los tres casos comparados: caso 1, extracción por hexano (HE); caso 2, extracción con metanol/cloroformo (MCE), y caso 3, etanol/hexano (EHE). Las condiciones de operación para cada método fueron previamente ajustadas experimentalmente. Las rutas fueron simuladas usando el software Aspen Plus®7.1, tomando como materia prima un robusto modelo de la microalga *Chlorella sp.* El caso 1 presenta la reducción más importante respecto a la referencia fósil (156%). En los otros dos casos, la reducción disminuye a causa del elevado consumo de energía, el caso 2 presenta una reducción del 99% y el caso 3 del 14%.

Otro estudio llevado a cabo por María Silva [93] en la Universidad brasileña de Porto pretende establecer los pasos de la producción de biodiesel a partir de microalgas principalmente de *Chlorella vulgaris* donde se implementan medidas de ahorro energético y aprovechamiento de fuentes contaminantes como el CO₂. Para este propósito, se desarrolló un modelo en el software Aspen Plus para la simulación del proceso del cultivo, seguido de cosecha y finalizando en la extracción de aceite de microalgas y posterior evaluación económica.

La universidad de Malasia desarrolló una investigación en el cual modela el proceso de gasificación de microalgas y optimiza aún más sus condiciones de proceso. El trabajo de modelado se llevó a cabo utilizando el software Aspen Plus V8.8, donde se utilizaron enfoques cinéticos y de equilibrio termodinámico en los cálculos de gasificación de *Chlorella vulgaris*. El estudio se realizó modelando el gasificador en tres etapas: secado, pirólisis y gasificación. El modelo se desarrolló utilizando datos de análisis próximos y últimos de *Chlorella vulgaris* [94].

Carbacas [95] realizó un estudio sobre el proceso de producción agar a partir de algas rojas del género (*Gracilaria sp.*). En esta investigación se desarrolló una evaluación de la factibilidad tecno-económica de la planta utilizando el software ASPEN PLUS V8.4. De esta simulación se obtuvieron los datos operativos de la planta que sirvieron como base para realizar la evaluación económica en el simulador económico. Como resultado se logró reducir el costo de producción del agar.

3. Conclusiones

A partir de una revisión del estado del arte en la temática las siguientes conclusiones son establecidas:

- En este trabajo se realizó un análisis de la información relacionada con el proceso de licuefacción hidrotérmica de biomasa macroalgal y sus principales características.
- Se estudiaron las condiciones de trabajo más adecuadas del proceso de licuefacción hidrotérmica de biomasa macroalgal para su posterior aprovechamiento con fines energéticos.

Referencias

1. Melo-Espinosa, E., et al., *Experimental investigation of emulsified fuels produced with a microchannel emulsifier: Puffing and micro-explosion analyses*. Fuel 2018. **219**: p. 320-330.
2. Amaro, H.M., M.Â. C., and M.F. X., *Microalgae: An alternative as sustainable source of biofuels*. Energy, 2012. **44**: p. 158-166.
3. Chen, H., et al., *Macroalgae for biofuels production: Progress and perspectives*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. **47**: p. 427-437.
4. Demirbas, A., *Use of algae as biofuel sources*. Energy Conversion and Management 2010. **51**: p. 2738-2749.
5. Toor, S., L. Rosendahl, and A. Rudolf, *Hydrothermal liquefaction of biomass :a review of subcritical water technologies*. . Energy, 2011. **36**: p. 2328-42.
6. A., P., et al., *Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub and supercritical water technologies*. Energy Environ Sci, 2008. **1**: p. 32-65.
7. Sakugawa, K., Ikeda, A., Takemura, A., & Ono, H. , *Simplified method for estimation of composition of alginates by FTIR*. Journal of Applied Polymer Science, 2004. **93** p. 1372-1377.
8. Haik, Y., S. M.Y.E., and T. Abdulrehman, *Combustion of algae oil methyl ester in an indirect injection diesel engine*. Energy, 2011 **36**: p. 1827-1835.
9. Demirbas, A. and M.F. Demirbas, *Algae Energy*. Green Energy and Technology. 2010, Springer London Dordrecht Heidelberg New York: British Library Cataloguing. 1-199.
10. Espinosa, A. and H. Hernández, *Potencial de las macroalgas marinas como bioestimulantes en la producción agrícola de Cuba*. 2021.
11. Duarte, C., in *Enciclopedia de Biodiversidad*. 2001.
12. Moreira, A., *Variación de la composición y abundancia de las macroalgas en la bahía de Cienfuegos, Cuba*. Invest. Mar, 2003. **24**: p. 83-94.
13. Suárez, A.M., *Lista de las macroalgas marinas cubanas*. Invest. Mar, 2005. **26**: p. 93-148.
14. Suárez, A.M., Martínez-Daranas, B., Alfonso, Y, *Catálogo de las macroalgas marinas cubanas*. 2010.
15. Pulido, Y., S., *Evaluación de un sistema experimental piloto para el cultivo de la macroalga marina "Ulva lactuca"*. 2013, Universidad Central de Las Villas "Maeta Abreu".
16. Rhodes, C.J., *Oil from algae; salvation from peak oil?* . Science Progress, 2009: p. 39-90.
17. Smith, S., *Vigilancia tecnología sobre el aprovechamiento y cultivo de micro y macro-algas para la eliminacion de CO2 en la produccion de biomasa*. 2010, Universidad Central de Las Villas "Marta Abreu"
18. Milledge, J.J. and S. Heaven, *Methods of energy extraction from microalgal biomass: a review*. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2014. **13**: p. 301-320.
19. Sakugawa, K., et al., *Simplified method for estimation of composition of alginates by FTIR*. Journal of Applied Polymer Science, 2004: p. 1372-1377.
20. Fernández-Linares, L.C., et al., *Producción de biocombustibles a partir de microalgas*. Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal, 2012. **8**: p. 101-115.
21. Ehimen, E.A., Z.F. Sun, and C.G. Carrington, *Variables affecting the in situ transesterification of microalgae lipids*. Fuel 2010. **89**: p. 677-684.
22. Sialve, B., N. Bernet, and O. Bernard, *Anaerobic digestion of microalgae as a necessary step to make microalgal biodiesel sustainable*. Biotechnology Advances 2009. **27**: p. 409-416.
23. U, M.A.O.A., *Algae biofuel: Current status and future applications*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018.

24. Muller, N.T., C, *Pirólisis rápida de biomasa*. 2016: p. 15.
25. López, B.D., *Hydrothermak liquefaction of algae*. 2015, Ghent University. p. 297.
26. Rhodes, C., *Oil from algae; salvation from peak oil?*. J. Science Progress, 2009: p. 39-90.
27. Duffy, P., *On the constitution of stearine*. Quarterly Journal of the Chemical Society of London, 1853: p. 303.
28. Autores, C.d., *Biocombustibles para su uso en motores diesel*. IDICT, 2014.
29. Sharif Hossain, A.B.M., et al., *Biodiesel Fuel Production from Algae as Renewable Energy*. American Journal of Biochemistry and Biotechnology, 2008. **4**: p. 250-254.
30. Hughes, A.S.s.a.r., development and commercialisation., O. In *Proceedings of the Seaweed for Biofuel: Towards a Sustainable Seaweed Supply Chain*, and M. UK.
31. Li, Y., et al., *A comparative study: the impact of different lipid extraction methods on current microalgal lipid research*. Microbial Cell Factories, 2014. **13:14**: p. 1-9.
32. Sheehan, J., et al., *A Look back at the US Biodiesel from Algae*. 1998, National Renewable Energy Laboratory (NREL)
33. A., A.S., et al., *Biodiesel Production from Macro Algae as a Green Fuel for Diesel Engine.*, in *5th Engineering Conference, "Engineering Towards Change - Empowering Green Solutions"*. 2012: Kuching, Sarawak. p. 393-398.
34. Aresta, M., et al., *Production of biodiesel from macroalgae by supercritical CO2 extraction and thermochemical liquefaction*. Environ Chem Lett 2005: p. 136-139.
35. Grayburn, W.S., et al., *Harvesting, oil extraction, and conversion of local filamentous algae growing in wastewater into biodiesel*. Energy and Enviroment, 2013. **4**: p. 185-190.
36. Mukherjee, R., J.M. High School, and R. Minnesota, *Macroalgae As An Alternative Source of Biodiesel: A Study on Native Algae From The Great Lakes For Industrial Utilization*.
37. Salehzadeh, A., A.S. Naeemi, and A. Arasteh, *Biodiesel Production from Azolla filiculoides (Water Fern)*. Tropical Journal of Pharmaceutical Research, 2014. **13**: p. 957-960.
38. Tamilarasan, S. and R. Sahadevan, *Ultrasonic assisted acid base transesterification of algal oil from marine macroalgae Caulerpa peltata: Optimization and characterization studies*. Fuel, 2014. **128** p. 347-355.
39. Urréjola, S., et al., *Analysis of Macroalgae Oil Transesterification for Biodiesel Production*. Chemical Engineering Transactions 2012. **29**: p. 1153-1158.
40. Xu , X., et al., *Production of biodiesel from carbon sources of macroalgae, Laminaria japonica*. Bioresource Technology, 2014 **169**: p. 455-461.
41. Demirbas, A., *Political, economic and environmental impacts of biofuels.A review*. BUSCAR, 2009. **86**: p. 108-117.
42. Maceiras, R., et al., *Macroalgae: Raw material for biodiesel production*. Applied Energy 2011. **88**: p. 3318-3323.
43. Sánchez, A., et al., *Influence of n-hexane on in situ transesterification of marine macroalgae*. Energies 2012. **5**: p. 243-257.
44. Manikandan, G., P. Senthil, and R. Prakalathan, *Comparison of Biodiesel Production from Macro and Micro Algae*. International Journal of ChemTech Research 2014. **6**: p. 4143-4147.
45. Tamilarasan, S., N. Nagendra Gandhi, and S. Renganathan, *Production of algal biodiesel from marine macroalgae Enteromorpha compressa by two step process: Optimization and kinetic study*. Bioresource Technology 2013. **128**: p. 392-400.
46. Soledad, Z.M., *Valorización de combustible renovable (Bio-oil) obtenido por pirólisis de biomasa. Desoxigenación de m-cresol*. 2012.

47. Demirbas, M.F., *Biofuels from algae for sustainable development*. Applied Energy 2011. **88**: p. 3473-3480.
48. Hernandez, L.F., *Obtencion de biogas a partir de algas del tipo Sargassum de la playa miramar de cd. Maderotamaulipas*. 2014, Universidad Tecnológica de Altamira.
49. Ramos, S.J.L., *Producción de biogas a partir de biomasa de la microalga Scenedesmus sp.* 2014, Universidad Politécnica de Madrid.
50. Dębowski, M., et al., *Algae biomass as an alternative substrate in biogas production technologies—Review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2013. **27**: p. 596-604.
51. Carlsson, A.S., et al., *Micro-and Macroalgae utility for industrial applications*. 2007, University of York: cplpress Science Publishers. Outputs from the EPOBIO project. p. 1-86.
52. González Pérez, M., P. Gross Cobas, and V.D. Ramos, *Producción de etanol y proteínas por una cepa de Saccharomyces Cerevisiae inmovilizada en alginato de Calcio*. Tecnología Química, 2003. **XXIII**: p. 1-10.
53. Briones, P.G., *Producción de etanol a partir de la macroalga Ulva rigida*. 2012, Universidad de Chile.
54. Nigam, P. and A. Singh, *Production of liquid biofuels from renewable resources*. Progress in Energy and Combustion Science 2011. **37**: p. 52-68.
55. Suárez, A.M.-D., B; Alfonso, Y, *Macroalgas marinas de Cuba*. 2015.
56. Martínez-Daranas, B., *Inventario de la flora marina del archipiélago Sabana-Camagüey, Cuba*. Botánica Complutensis, 2008. **32**: p. 49-62.
57. *Estadísticas energéticas en la Revolución. La Habana: Oficina Nacional de Estadísticas* 2009.
58. Soloni, F., *Ficocoloides de algas cubanas*. 1954. **4**: p. 1-14.
59. Díaz Piferrer, M., *Taxonomía, Ecología y Valor Nutricional de algas marinas cubanas: III Algas productoras de agar. Cuba*. Serie de Estudios sobre Trabajos de Investigación, 1961. **17**: p. 5-82.
60. Díaz Piferrer, M., *Adiciones a la flora marina de Cuba*. Carib. J. Sci, 1964. **4**: p. 353-371.
61. Díaz Piferrer, M.S.L.C., *Taxonomía, ecología y valor nutricional de algas marinas cubanas II: Utilización de algas en alimentación de aves. Cuba*. Serie de Estudios sobre Trabajos de Investigación, 1961. **6**: p. 1-50.
62. Díaz Piferrer, M.y.H.L., *Taxonomía, ecología y valor nutricional de algas marinas cubanas I. Cuba*. Serie de Estudios sobre Trabajos de Investigación, 1959. **6**: p. 1-50.
63. Díaz-Piferrer, M., *Las algas marinas y su evaluación nutricional. Cuba*. ICIT Bol. Infor, 1957: p. 5- 11.
64. de la C. Cano, M., *Bases biológicas de Ulva fasciata Delile, para su posible explotación*, in *Facultad de Biología*. 2008, Universidad de la Habana: La Habana. p. 1-150.
65. Alfonso Lorenzo, M.C., R. Caro Sanabria, and M. Duarte Vasallo, *Situación mundial de la producción de Biodiesel: desarrollo actual en Cuba.*, in *Programa de Desarrollo Energético Sostenible. CITMA*. 2007.
66. Moreira, A., *VII Congreso Latinoamericano y del Caribe de Ficología y V Reunión Iberoamericana de Ficología, La Habana*. 2005: p. 40.
67. Perdomo, M.E., *Monitoreo ecológico del pedraplén a cayo Santa María en el fitobentos marino*. 1998, Centro de Investigaciones Marinas, Universidad de La Habana. p. 63.
68. Perdomo, M.E.Q., A y Arias, B. R, *Zonación ecológica del fitobentos marino en el noreste de Villaclara, Cuba*. VII Congreso Latinoamericano y del Caribe de Ficología y V Reunión Iberoamericana de Ficología, La Habana, 2005: p. 86.

69. Guardia, E., *Características generales de los arrecifes coralinos en la zona de buceo de cayo Levisa, archipiélago de los Colorados, Cuba*. Rev. Invest. Mar., 2005. **26**: p. 37-44.
70. Hernández, R., *Especies del género Ulva como bioindicadoras de contaminación en zonas del litoral norte de Ciudad de La Habana*. VII Congreso Latinoamericano y del Caribe de Ficología y V Reunión Iberoamericana de Ficología, La Habana, 2005: p. 119.
71. Castellanos M. E; León A. R; Moreira, A., *Seaweeds as bio-remedation of heavy metal contamination in Cienfuegos bay, Cuba: a proposed solution for the local management authority*. VII Congreso Latinoamericano y del Caribe de Ficología y V Reunión Iberoamericana de Ficología, La Habana, 2005: p. 113.
72. González, M.E.S., L; Moreira, A; Maya, A; Pérez, S; León R. A y Gómez, M *Concentración de arsénico en microalgas de la bahía de Cienfuegos, Cuba*. Rev. Invest. Mar., 2005. **26**: p. 21-26.
73. Fraga, I.S., A. M; Muñoz, L y Rosquete, C *Alimentación natural de juveniles de cobo*. V Foro Científico del Centro de Investigaciones Pesqueras, Ministerio de Industria Pesquera,, 1986: p. 62.
74. Suárez, A.M.F., I; Muñoz, L; Mirabal, A y Brito, M, *Estudio de la alimentación del cobo (Strombus gigas L.) en la costa norte de Matanzas*. Rev. Invest. Mar., 1990. **11**: p. 27-34.
75. Díaz Rebollido, P.S.O.N., 2010 (Número Especial) ISSN., *Obtención de gas combustible mediante la bioconversión del alga marina Ulva lactuca*. Centro Provincial de Higiene y Epidemiología. Cienfuegos. Cuba, 2010.
76. Biofield, *Bioetanol a partir de algas*. 2010.
77. Pfeil, M., Piloto-Rodriguez, R., Diaz, Y., Sanchez-Borroto, Y., Melo-Espinosa, E.A., Denfeld, D., Pohl, S., *Data on the thermochemical potential of six cuban biomasses as bioenergy sources*. Data in Brief **29**: p. 105207.
78. Sanchez-Borroto, Y., Lapuerta, M., Melo-Espinosa, E.A., Bolonio, D., Tobio-Perez, I., Piloto-Rodriguez, R., *Green filamentous macroalgae Chaetomorpha cf. gracilis from Cuban wetlands as a feedstock to produce alternative fuel: A physicochemical characterization*. Energy Sources Part A. Recovery, Utilization and Environmental Effects 2018. **40**(10): p. 1279-1289.
79. Sanchez-Borroto, Y., Tobio-Perez, I., Romero-Lopez, T., Diaz-Dominguez, Y., Melo-Espinosa, E.A., Piloto-Rodriguez, R., *Evaluación de las condiciones experimentales básicas para la producción de biomasa a partir de la microalga Chlorella vulgaris*. Afinidad 2019. **76**(585)
80. Milledge, J.J., et al., *Review Macroalgae-Derived Biofuel: A Review of Methods of Energy Extraction from Seaweed Biomass*. Energies 2014. **7**: p. 7194-7222.
81. Neveux, N., A. Yuen, and Et.al., *Biocrude yield and productivity from the hydrothermal liquefaction of marine and freshwater green macroalgae*. Bioresource Technology, 2014.
82. Minowa, T., et al., *Oil production from algal cells of dunaliella-tertiolecta by direct thermochemical liquefaction*. . Fuel 1995.
83. Anastasakis, K. and A. Ross, *Hydrothermal liquefaction of four brown macro-algae commonly found on the UK coasts: An energetic analysis of the process and comparison with biochemical conversion methods*. Fuel, 2015. **139**: p. 546-533.
84. Anastasakis., K., et al., *Predictive fouling behaviour of seaweed ash during combustion*. Bioten Conference on Biomass Bioenergy and Biofuels Proceedings. 2010.
85. Ruiz Jorge, F., J. Mascarell, and J. Portela, *Valorización de residuos orgánicos acuosos mediante licuefacción hidrotérmica*. , in *Conference: IX Reunión de Expertos en Tecnologías Fluidos Comprimidos*. . 2018.

86. Milledge, J., et al., *Macroalgae-Derived Biofuel: A review of methods of energy extraction from seaweed biomass*. Energies, 2014. **7**: p. 7194-7222.
87. Zhou, D., et al., *Hydrothermal liquefaction of macroalgae Enteromorpha prolifera to bio-oil*. . Energy Fuels, 2010. **24**: p. 4054-61.
88. Raikova, S., et al., *Towards a marine biorefinery through the hydrothermal liquefaction of macroalgae native to the United Kingdom*. Biomass and Bioenergy 2017. **107**: p. 244-253.
89. Lozano, J. *Curso: Simulación de Procesos con Aspen Plus*. 2021.
90. Rosa, E., *Software de simulación para ingenieros químicos*. 2020.
91. Maharana, A., *An Integrated Design of Hydrothermal Liquefaction and Biogas Plant For The Conversion of Feedstock (Biomass) To Biofuel*. 2013, National Institute of Technology, Rourkela.
92. Pardo-Cardenas, Y., I. Herrera-Orozco, and Á. Gonzalez-Delgado, *Evaluación ambiental de la producción de biodiesel de microalgas en Colombia: Comparación de tres sistemas de extracción de aceite*. . Ciencia, Tecnología y Futuro, 2013. **5**: p. 85-100.
93. Santos, M., *Análise Económica da Produção de Óleo a partir de Microalgas*., in *Departamento de Engenharia Mecânica*. 2015, Instituto Superior de Engenharia do Porto.
94. Akitah, M. and H. Razif, *Simulación y optimización de la gasificación de Chlorella vulgaris usando Aspen Plus*. 2019, Universiti Putra Malaysia
95. Cabarcas, M., *Evaluación tecno-económica del proceso de producción de agar a partir de algas rojas del género gracilaria sp.* . 2014, Universidad de San Buenaventura Cartagena.