

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

**MODELADO EN ASPEN PLUS DE UNA
BIORREFINERÍA DE 3ª GENERACIÓN
BASADA EN LA *ULVA RIGIDA***

**(Aspen Plus Modelling of a 3rd generation
biorefinery based on *Ulva rigida*)**

Para acceder al Título de

Graduado/a en Ingeniería Química

Autor: Ana Perales García

TÍTULO	Modelado en Aspen Plus de una biorrefinería de 3ª generación basada en <i>Ulva rigida</i>.		
AUTOR	Ana Perales García		
DIRECTOR/CODIRECTOR	Tamara Llano Astuy		
TITULACIÓN	Grado en Ingeniería Química	FECHA	22/07/2020

PALABRAS CLAVE

Acetona-butanol-etanol, análisis tecno-económico, Aspen plus, biobutanol, biocombustible, biorrefinería, macroalgas, *Ulva rigida*.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La producción de macroalgas a nivel mundial alcanzó los 32,9 millones en el 2017, prevaleciendo la producción antropogénica respecto a la producción silvestre, las macroalgas frente a las microalgas, y la utilización de algas pardas frente a las demás. A pesar de su uso en la alimentación humana, debido a su alto contenido en proteínas y minerales; en medicina, o en cosmética debido a los polisacáridos que poseen, los cuales confieren a este tipo de biomasa marina propiedades antitumorales, bioactivas, antiinflamatorias, gelificantes, dispersantes, antioxidantes, inmunomoduladores, antitrombóticos, antivirales, e incluso antitumorales, el futuro de las algas está condicionado a la investigación de la producción de biocombustibles como alternativa a los métodos tradicionales de obtención de energía. Su carácter innovador y sus importantes propiedades están haciendo que investigadores de todo el mundo apuesten por su estudio. Su futuro parece esperanzador, Europa apuesta por la diversificación y potencialización de este campo mediante el desarrollo de tecnologías y estrategias para la producción en masa de algas de uso industrial, el examen de los beneficios ambientales de la expansión de la acuicultura marina de macroalgas en los mares que rodean a Europa y el estudio de las granjas para combinar su cultivo.

El objetivo general del trabajo es la producción de un combustible de tercera generación llamado butanol. Para ello, se caracterizó una macroalga verde rica en carbohidratos y proteínas denominada *Ulva rigida* para su posterior uso como biocombustible. A partir de estos datos, se simuló un proceso de obtención de butanol a partir de la fermentación de la EBA mediante el software Aspen plus.

Se llevaron a cabo varios ensayos para la caracterización del alga en cuestión: molienda y tamizado, análisis de humedad, cenizas, extractivos, holocelulosa, alfa-celulosa y

celulosa Seifert y la ruptura de polisacáridos para el estudio de los azúcares presentes en el alga. Para simular la planta de butanol, se modelaron las principales etapas del proceso: extracción de ulvano, hidrólisis ácida, fermentación ABE y purificación de butanol. Finalmente, se validaron las etapas de hidrólisis y fermentación del proceso.

RESULTADOS

La composición química del alga analizada está conformada por: humedad (93 %), cenizas (18,8-17,9 %), extractivos (3,4 %), celulosa (10,2 %), hemicelulosa (17,8 %). Los monosacáridos detectados fueron la ramnosa (8 %), glucosa (6,8 %), xilosa (3,8 %) y los ácidos glucurónicos (2,4 %) e idurónicos (4,32 %). Asimismo se calculó la cantidad de ulvano (24,02 %) y xiloglucano (5,24 %) que contiene la *U.rigida*.

En el modelo de planta obtenido se obtuvieron 2666, 678 y 41 kg/h de butanol, acetona, etanol y ulvano al 99,8, 82 y 98,5 % de pureza y una corriente de agua y ulvano de 50.200 kg/h a partir de 50.000 kg/h de alga seca *Ulva rigida*. Se obtuvo un coste de capital, de operación, de materiales, de equipo y de instalación de 13, 59,34, 23 y 57 millones de €.

CONCLUSIONES

Los análisis realizados experimentalmente concluyeron los principales componentes que conforman el alga, así como los azúcares y los polisacáridos presentes en ella. El mayor producto producido fue el butanol seguido de la acetona, etanol y, por último, el ulvano. La etapa más costosa es la hidrólisis, debido a la cantidad de flujo a procesar y a las altas temperaturas. Para poder afrontar los costes de capital, instalación y de equipos en ocho años junto con los de operación y materiales, los productos se deberían vender a 0,97, 0,92, 1, y 38 €/ kg de butanol, etanol, acetona y ulvano respectivamente.

BIBLIOGRAFÍA

- FERDOUSE, F., HOLDT, S.L., SMITH, R., MURÚA, P. y YANG, Z., 2018. *The global status of seaweed production, trade and utilization*. Rome: s.n. ISBN 978-92-5-130870-7.
- ASHANI, P.N., SHAFIEI, M. y KARIMI, K., 2020. Biobutanol production from municipal solid waste: Technical and economic analysis. *Bioresource Technology*, vol. 308, pp. 1-9. ISSN 18732976. DOI 10.1016/j.biortech.2020.123267.

TÍTULO	Aspen Plus Modelling of a 3rd generation biorefinery based on <i>Ulva rigida</i>		
AUTOR	Ana Perales García		
DIRECTOR/CODIRECTOR	Tamara Llano Astuy		
TITULACIÓN	<i>Degree in Chemical Engineering</i>	FECHA	22/07/2020

KEYWORDS

Acetone-butanol-ethanol, Aspen plus, biobutanol, biofuel, biorefinery, macroalgae, techno-economic análisis, *Ulva rigida*.

SCOPE

Global macroalgae production reached 32.9 million in 2017, with anthropogenic production prevailing over wild production, macroalgae over microalgae, and brown algae over others. Despite its use in human food due to its high content of protein and minerals, in medicine, or in cosmetics due to the polysaccharides they possess, which give this type of marine biomass anti-tumor properties, bioactive, anti-inflammatory, gelling, dispersants, antioxidants, immunomodulators, antithrombotic, antiviral, and even anti-tumor. The future of algae is conditioned by research into the production of biofuels as an alternative to traditional methods of obtaining energy. Its innovative character and important properties are making researchers from all over the world bet on its study. Its future looks promising. Europe is committed to the diversification and enhancement of this field by developing technologies and strategies for the mass production of algae for industrial use, examining the environmental benefits of the expansion of marine macro-algae aquaculture in the seas surrounding Europe and studying farms to combine their cultivation.

The overall objective of the work is the production of a third generation fuel called butanol. For this purpose, a green macroalgae rich in carbohydrates and proteins called *Ulva rigida* was characterized for its subsequent use as a biofuel. Based on this data, a process for obtaining butanol from ABE fermentation was simulated using Aspen plus software.

Several tests were carried out for the characterization of the algae in question: grinding and sieving, analysis of moisture, ash, extracts, holocellulose, alpha-cellulose and Seifert cellulose, and the breaking down of polysaccharides for the study of the sugars present in the algae. To simulate the butanol plant, the main stages of the process were

modeled: ulvan extraction, acid hydrolysis, ABE fermentation and butanol purification. Finally, the hydrolysis and fermentation stages of the process were validated.

RESULTS

The chemical composition of the algae analysed is made up of moisture (93 %), ash (18.8-17.9 %), extracts (3.4 %), cellulose (10.2 %) and hemicellulose (17.8 %). The monosaccharides detected were rhamnose (8 %), glucose (6.8 %), xylose (3.8 %) and glucuronic (2.4 %) and iduronic (4.32 %) acids. In addition, ulvan (24.02 %) and xyloglucan (5.24 %) contents were also calculated.

In the simulation, 2666, 678 and 41 kg/h of butanol, acetone, ethanol at 99.8, 82 and 98.5 % of purity and a stream of water and ulvan (50,200 kg/h) at 0.006 % were obtained from 50,000 kg/h of dry *Ulva rigida* macroalgae. Capital, operating, material, equipment, and installation costs were obtained: 13, 59, 34, 23 and 57 € millions, respectively.

CONCLUSIONS

The laboratory experimental analysis carried out concluded the main components that make up the algae, as well as the sugars and polysaccharides forming part of the *U.rigida* matrix.

The largest product produced was butanol followed by acetone, ethanol and finally ulvan. The most expensive stage is hydrolysis due to the amount of flow and the temperatures involved. In order to meet the capital, installation and equipment costs in eight years together with the operating and material costs, the products should be sold at 0.97, 0.92, 1, and 38 €/kg of butanol, ethanol, acetone and ulvan respectively.

REFERENCES

- FERDOUSE, F., HOLDT, S.L., SMITH, R., MURÚA, P. y YANG, Z., 2018. *The global status of seaweed production, trade and utilization*. Rome: s.n. ISBN 978-92-5-130870-7.
- ASHANI, P.N., SHAFIEI, M. y KARIMI, K., 2020. Biobutanol production from municipal solid waste: Technical and economic analysis. *Bioresource Technology*, vol. 308, pp. 1-9. ISSN 18732976. DOI 10.1016/j.biortech.2020.123267.

Contenido

INTRODUCCIÓN	1
1. MACROALGAS MARINAS	1
1.1. <i>Ulva rigida</i>	3
2. Producción de macroalgas silvestres y antropogénicas	5
2.1. Algas silvestres	6
2.2. Algas antropogénicas	7
2.3. Pronóstico producción algas	11
3. COMPOSICIÓN QUÍMICA MACROALGAS	12
4. APLICACIONES MACROALGAS	14
4.1. Aplicaciones en su uso como filocoloide	15
4.2. Situación actual en Europa	16
OBJETIVO	17
METODOLOGÍA	18
1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	18
1.1. Molienda y tamizado	18
1.2. Análisis de humedad, cenizas y extractivos	19
1.3. Análisis de holocelulosa	21
1.4. Análisis de celulosa total y alfa-celulosa	22
1.5. Análisis de azúcares por HPLC	23
1.6. Determinación de polisacáridos	24
2. METODOLOGÍA BÚSQUEDA BIBLIOGRÁFICA	26
3. METODOLOGÍA SIMULACIÓN	27
3.1. Método y componentes introducidos	29
3.3. Sección de extracción	29
3.4. Sección de pretratamiento	30

3.5. Sección de fermentación	32
3.6. Sección de separación y purificación	33
RESULTADOS	35
1. CARACTERIZACIÓN DE LA <i>ULVA RIGIDA</i>.....	35
1.1. Componentes principales	35
1.1. Polisacáridos y azúcares	36
2. RESULTADOS DE SIMULACIÓN	38
2.1. Productos principales y subproductos.....	38
2.2. Estudio de la viabilidad económica del proceso.	40
3. VALIDACIÓN DEL PROCESO	43
CONCLUSIONES	44
REFERENCIAS.....	46

Lista de figuras

Figura 1. Estructuras de los polisacáridos sulfatados de cada tipo de macroalga (Ali Ahmed Bakrudeeen et al., 2014; Kariduraganavar, Kittur y Kamble, 2014; Robic et al., 2009). Gráfico adaptado.....	2
Figura 2. Ulva rigida (Menéndez Valderrey, 2004; Xunta de Galicia, 2008).	3
Figura 3. Localización Ulva rigida en España (GBIF, 2019; Menoyo, Gallardo García y Pérez Ruzafa, 1998). Gráfico de elaboración propia.	4
Figura 4. A la izquierda: productores de algas mediante acuicultura; a la derecha: productores de algas silvestres (Ferdouse et al., 2018). Gráfico de elaboración propia.	6
Figura 5. Producción mundial de macroalgas silvestres hasta 2015 (Ferdouse et al., 2018). Gráfico de elaboración propia.....	7
Figura 6. Producción mundial de macroalgas cultivadas hasta 2017 (FAO, 2019a). Gráfico de elaboración propia.....	8
Figura 7. Producción mundial de acuicultura en 2017, por especies (APROMAR, 2019). Gráfico de elaboración propia.....	9
Figura 8. Diferencia entre nearshore y offshore (Davidson-Arnott y Greenwood, 2003).	10
Figura 9. Distribución producción macroalgas Europa (EMODnet, 2018). Gráfico de elaboración propia.....	11
Figura 10. Número de organizaciones dedicada a las algas en Europa según (AIN, 2020). Gráfico de elaboración propia.....	16
Figura 11. Etapas de la metodología experimental.....	18
Figura 12. Tamizadora (izquierda) y tamices (derecha).	19
Figura 13. Cenizas.	20
Figura 14. Análisis de extractivos. 24 h y 72 h.....	21
Figura 15. Análisis de holocelulosa.....	22
Figura 16. Análisis celulosa Seifert.	23
Figura 17. Esquema etapas del proceso para la obtención de biobutanol.	27
Figura 18. Flowsheet de la simulación.	28
Figura 19. Sección de extracción.	30
Figura 20. Sección de pretratamiento.	30

Figura 21. Sección de fermentación.....	32
Figura 22. Etapa de separación y purificación del producto.....	33

Lista de tablas

Tabla 1. Previsión del escenario para algas y crustáceos (escenario moderado). (Fundación Observatorio Español de Acuicultura, 2013).....	12
Tabla 2. Composición química de los principales tipos de alga. (Barbot, Al-Ghaili y Benz, 2016; Bruton et al., 2009; Jung et al., 2013; Sudhakar et al., 2018).	13
Tabla 3. Principales polisacáridos y azúcares (monosacáridos) de los tres tipos de alga. (Barbot, Al-Ghaili y Benz, 2016; Bruton et al., 2009; Jung et al., 2013; Sudhakar et al., 2018).....	13
<i>Tabla 4. Reacciones que se producen en el pretratamiento ácido (Rajendran et al., 2014).</i>	31
Tabla 5. Reacciones que se producen en el reactor de fermentación (Liu, Wu y Wang, 2009; Haigh et al., 2018; Procentese et al., 2015).	33
Tabla 6. Composición química del alga <i>Ulva rigida</i> . Resumen de componentes principales.....	35
Tabla 7. Composición química del alga <i>Ulva rigida</i> . Polisacáridos y monosacáridos.....	37
Tabla 8. Resumen costes.	40
Tabla 9. Coste de cada etapa expresado en €/kg de corriente de entrada de cada etapa.	42
Tabla 10. Validación de la etapa de hidrólisis.	43
Tabla 11. Validación de la etapa de fermentación.....	43

INTRODUCCIÓN

1. MACROALGAS MARINAS

Las macroalgas marinas son las algas más comunes. Son organismos pluricelulares y macroscópicos. Fundamentalmente se pueden clasificar en tres grandes grupos: pardas, rojas y verdes. Estos tres tipos de alga se diferencian principalmente por el pigmento y el polisacárido sulfatado que presentan.

Las **algas pardas** presentan fucoxantina, pigmento que les proporciona ese color amarronado (García García, Otero Gomez y Tordesillas Gómez, 2010). Pertenecen a la división *Phaeophyceae*. Suelen ser grandes, aunque sus longitudes pueden variar desde los 20 m hasta los 30-60 cm en especies menores. Este tipo de algas comprende unas 1500-2000 especies (*Saccharina japónica, Undaria pinnatifida, Sargassum fusiforme...*) (FAO, 2004) y suelen encontrarse en aguas frías (Murphy et al., 2013). El polisacárido sulfatado principal que poseen es el fucoidano (Figura 1).

Las **algas rojas** pertenecen a la división *Rhodophyta*. Se caracterizan por un color rojizo debido a su pigmento característico: ficoeritrina (García García, Otero Gomez y Tordesillas Gómez, 2010). Existen unas 8000 especies (*Porphyra spp., Eucheama spp., Gracilaria spp., Kappaphycus alvarezii...*) y suelen ser de menor tamaño que las pardas: desde 1 m hasta unos pocos centímetros (Menéndez Valderrey, 2004). El carragenano es el polisacárido sulfatado que presentan (Figura 1).

Las algas pertenecientes a la división *Chlorophyta* son las denominadas **algas verdes** y su pigmento principal es la clorofila. Existen unas 7000 especies (*Caulerpa spp., Ulva spp., Monostroma nitridium, Enteromorpha clathrata...*). Son capaces de tolerar variaciones de salinidad y ambientes variables en condiciones muy adversas (Menéndez Valderrey, 2004). Su polisacárido sulfatado principal es el ulvano (Figura 1). Este trabajo se centra en una macroalga marina verde denominada *Ulva rigida*.

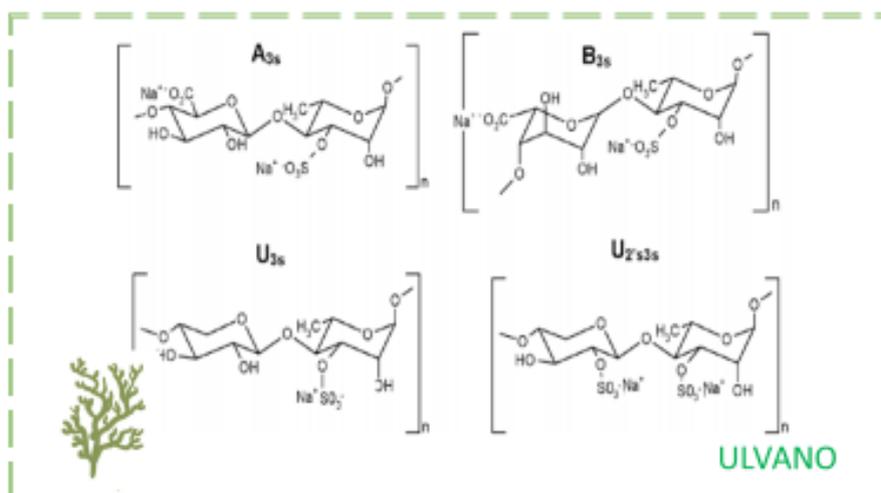
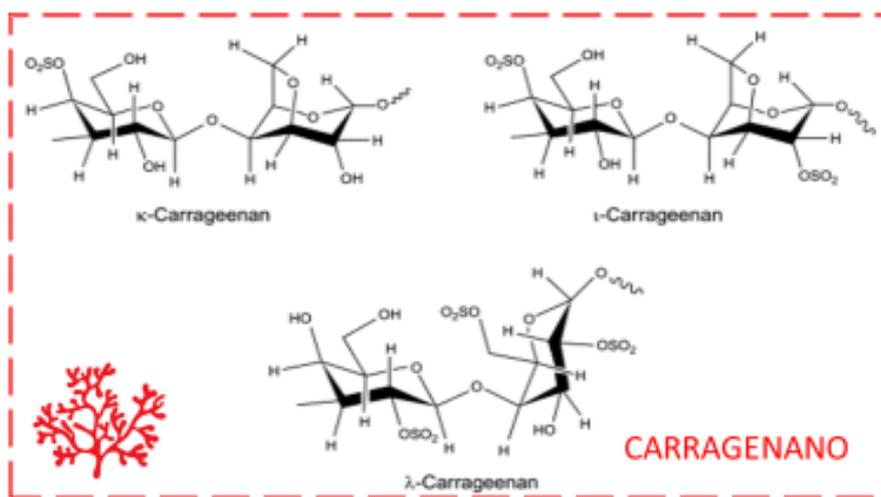
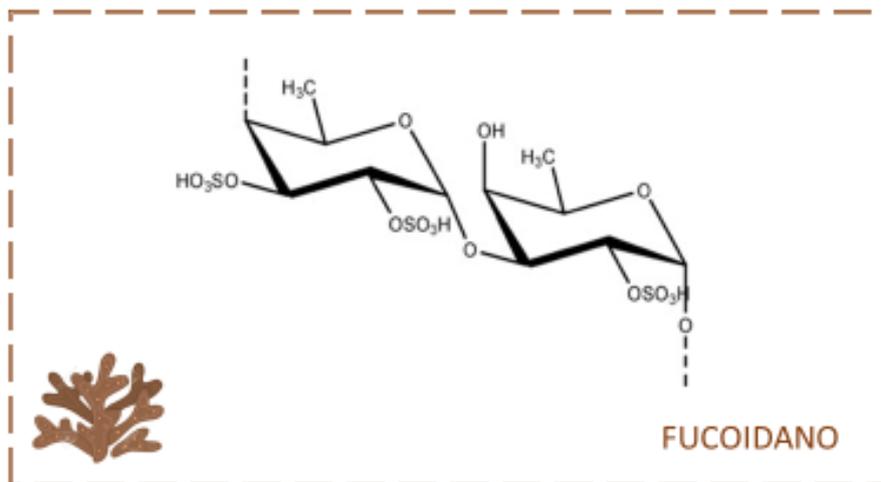


Figura 1. Estructuras de los polisacáridos sulfatados de cada tipo de macroalga (Ali Ahmed Bakrudeen et al., 2014; Kariduraganavar, Kittur y Kamble, 2014; Robic et al., 2009). Gráfico adaptado.

1.1. *Ulva rigida*

La macroalga marina objeto de estudio en este proyecto es la *Ulva rigida*, que será utilizada como materia prima para la producción de biocombustibles. Dicha macroalga marina de color verde pertenece a la familia *Ulvaceae* (Figura 2). Esta especie presenta un talo laminar erecto y lobulado que se fija al sustrato por rizoides pudiendo llegar a los 20 cm de altura. Se suelen encontrar sobre rocas, piedras o conchas de moluscos tanto de costas rocosas expuestas como de lugares calmados de la zona litoral e infra litoral en casi todos los mares y océanos durante todo el año (Muñoz Zamora, 2017).

Crece enormemente en lugares con aporte de materia orgánica, formando un manto verde que lo cubre todo. De hecho, cuando muere, la contribución de biomasa es tal que puede generar en determinados lugares con baja renovación del agua, problemas de anoxia o falta de oxígeno (García García, Otero Gomez y Tordesillas Gómez, 2010).

En cuanto a su composición, la *Ulva rigida* contiene altos valores de carbohidratos y de proteína, entorno al 50 % y 21 % respectivamente. El contenido de minerales aproximadamente es de 19,5 % y de lípidos es de 4,1 % (Pezoa-Conte et al., 2015).



Figura 2. *Ulva rigida* (Menéndez Valderrey, 2004; Xunta de Galicia, 2008).

1.1.1. Distribución

En la Figura 3 se muestra la distribución de este alga por todo el territorio nacional (GBIF, 2019; Menoyo, Gallardo García y Pérez Ruzafa, 1998). Las zonas que se han marcado son

lugares donde se ha corroborado la existencia de este alga. Cabe destacar que la zona donde más se ha observado esta especie es en la costa valenciana, más concretamente en Alicante (130 observaciones) junto con las Islas Canarias (80 observaciones).

La comunidad autónoma donde la actividad de producción de algas es más intensa es Galicia, produciendo en 2013, 713 toneladas distribuidas entre 19 especies, de esa cantidad recolectada el 64,7% fueron empleadas para la producción de filocoloides y un 35,3% para consumo humano. Dentro de este porcentaje destinado a la alimentación humana se incluyen las especies de *Ulva*, representando el 2,3 % de la producción de macroalgas marinas en Galicia en 2013. Según empresas gallegas, las especies de *Ulva* son las que mayor valor monetario poseen por kilogramo (60 €/kilogramo de alga seca) (Xunta de Galicia, 2008). Además, la Universidad de Vigo es una de las pioneras en investigación sobre algas que incluyen a la *Ulva rigida*.

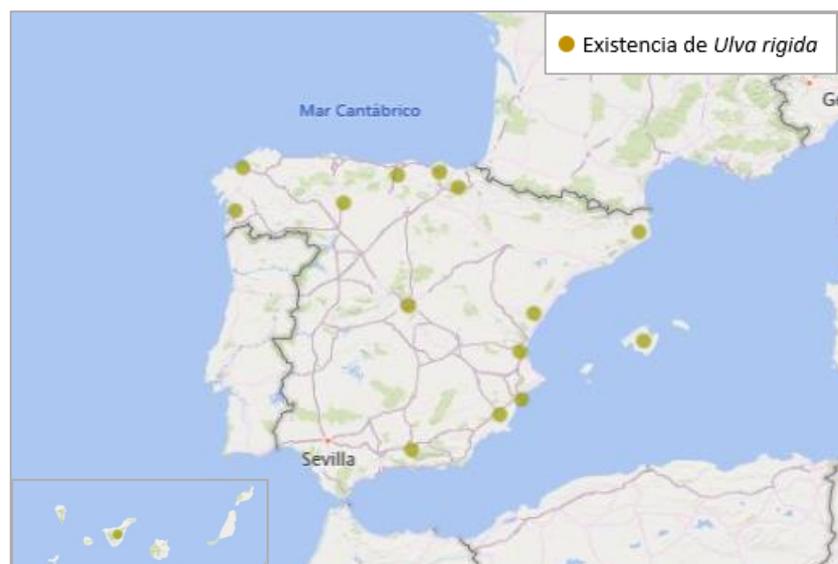


Figura 3. Localización *Ulva rigida* en España (GBIF, 2019; Menoyo, Gallardo García y Pérez Ruzafa, 1998). Gráfico de elaboración propia.

Cantabria es una comunidad autónoma donde tradicionalmente la explotación de macroalgas se ha centrado en una única especie: *Gelidium sesquipedale* comúnmente conocida como caloca (macroalga roja), ampliamente utilizada en el sector farmacéutico o en la producción de agar para el sector alimentario y también utilizado en microbiología como medio de cultivo.

Actualmente, nuevos estudios se han centrado en otras variedades como los del género *Ulva* o *Codium* para una posible explotación autorizada como ocurre como con la caloca.

Se han encontrado localizaciones de *Ulva rigida* en Langre, Playa del Ris y punta de Mesa en Noja, marisma de Quejo, ría Tina Menor, Lastras de Pechón, ría de Oriñón y en el estuario del Río Agüera (Menoyo, Gallardo García y Pérez Ruzafa, 1998; Martínez-Gil et al., 2007; Fernández-Montero et al., 1998). De las propias investigaciones en las que ha estado involucrada la Universidad de Cantabria, se ha localizado *Ulva* también en las marismas de Joyel. También existe una planta experimental en la empresa INVESTALGA AHTI S.L. donde se cultiva *Ulva rigida* con fines de investigación.

2. Producción de macroalgas silvestres y antropogénicas

Alrededor de 221 especies de macroalgas tienen valor comercial. En 2005, la producción mundial de macroalgas de origen antropogénico era de 14,7 millones de toneladas mientras que la producción de macroalgas silvestres era de 1,2 millones. Diez años después, en 2015, la producción de algas fue el doble, siendo 29,4 y 1,1 millones de toneladas de algas antropogénicas y silvestres respectivamente (Ferdouse et al., 2018). El último dato recogido sobre la producción de algas fue en 2017, alcanzando los 32,9 millones de toneladas, de los cuales 31,8 millones de toneladas fueron producto de cultivo (FAO, 2019b).

Tal y como se indica en la Figura 4, los principales productores son Chile, China, Noruega y Japón para especies silvestres; y China, Indonesia, Corea del Sur y Filipinas para especies cultivadas (Ferdouse et al., 2018).

Sigue prevaleciendo la producción de macroalgas frente a la de microalgas. Frente a los 30 millones de toneladas de macroalgas producidas, solo se produjeron 89,000 toneladas de microalgas en 2016 (FAO, 2018). A nivel nacional, el último dato reportado fue en 2017, con 8.000 kg de microalgas cultivadas frente a las 8,5 toneladas de macroalgas producidas en ese mismo año (APROMAR, 2019).

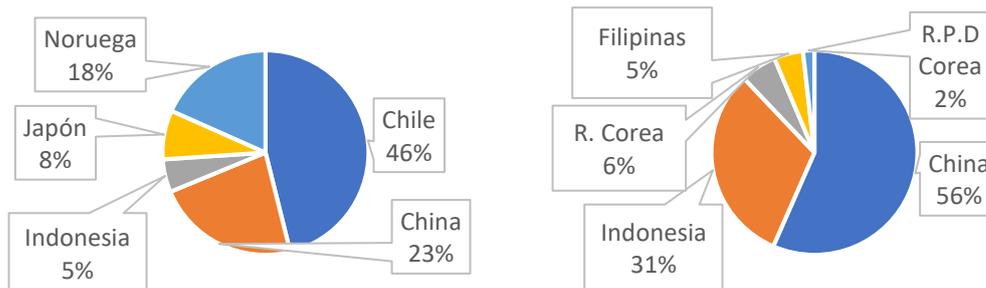


Figura 4. A la izquierda: productores de algas mediante acuicultura; a la derecha: productores de algas silvestres (Ferdouse et al., 2018). Gráfico de elaboración propia.

2.1. Algas silvestres

La producción de macroalgas silvestres se ha mantenido más o menos constante desde los últimos años. En 2015 la producción era de 1,09 millones de toneladas en peso húmedo siendo las especies más producidas la *Lessonia nigrescens*, *Lessonia trabeculata* y *Gracilaria spp.* (Ferdouse et al., 2018). En 2017 la recolección de algas silvestres fue un poco mayor: 1,1 millones de toneladas en peso húmedo. España cosechó 3.415 toneladas (FAO, 2019b).

Tradicionalmente la recolección de algas se ha realizado a mano, pero actualmente este trabajo se está reemplazando por sistemas mecanizados. La recolección de poblaciones naturales en entornos cercanos a la costa ha generado controversia debido a sus consecuencias ambientales por la naturaleza destructiva los métodos utilizados (Bruton et al., 2009).

En la Figura 5 se grafica la producción de algas silvestres hasta 2015. Como se observa, la producción de algas pardas es mucho mayor con respecto a las otras dos. Las algas verdes son las menos producidas.

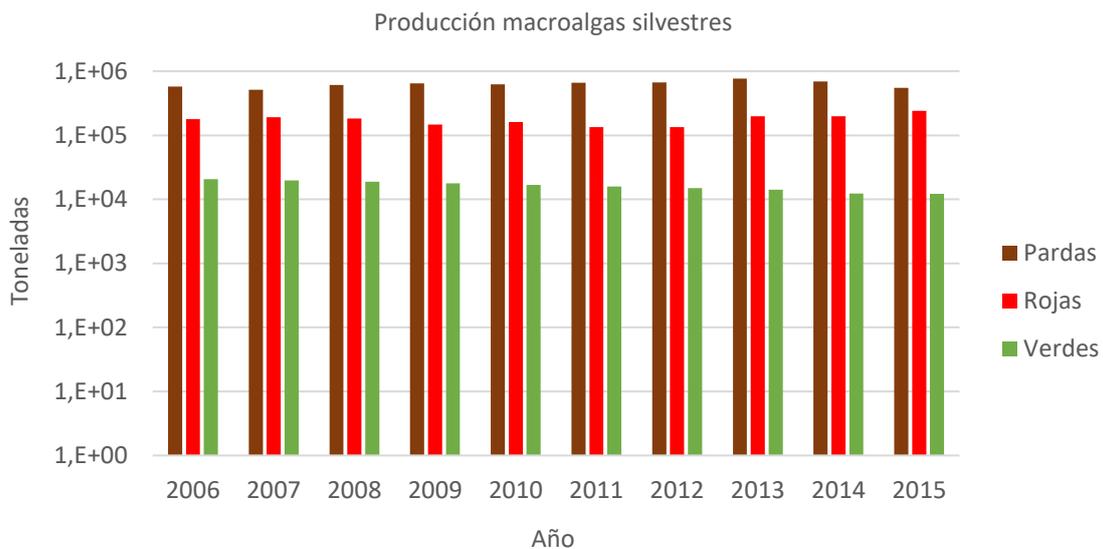


Figura 5. Producción mundial de macroalgas silvestres hasta 2015 (Ferdouse et al., 2018). Gráfico de elaboración propia.

2.2. Algas antropogénicas

Hasta hace poco la recolección de poblaciones naturales ha sido la norma. Con el advenimiento de la acuicultura de algas, las algas silvestres han pasado a segundo plano.

Aunque sólo una docena de algas se cultivan comercialmente entre más de 20.000 especies registradas en todo el mundo, el cultivo de las macroalgas no ha parado de crecer durante los últimos 10 años, alrededor de un 8 %. Casi el 90 % de las algas marinas para uso humano procede del cultivo (Roesijadi, Jones y Zhu, 2010). En 2017, la cosecha mundial de algas representó el 28,4 % (31,8 millones de toneladas) de toneladas producidas de la acuicultura, por encima de la producción de moluscos y crustáceos, suponiendo así un valor de 9,475 millones de euros a la economía mundial (4,7 % del total) (APROMAR, 2019).

A continuación, se muestra en la Figura 6, los valores de producción mundial de cada tipo de alga (pardas, rojas y verdes) mediante acuicultura en el 2017. Los datos muestran un aumento constante de alrededor del 8% anual en los últimos 10 años, específicamente en el caso de las algas rojas mientras que las algas pardas muestran una producción estable, aunque como se ve, en los últimos años esta producción ha aumentado. Las algas verdes, al igual que en el caso de las algas silvestres, siguen siendo las menos cultivadas.

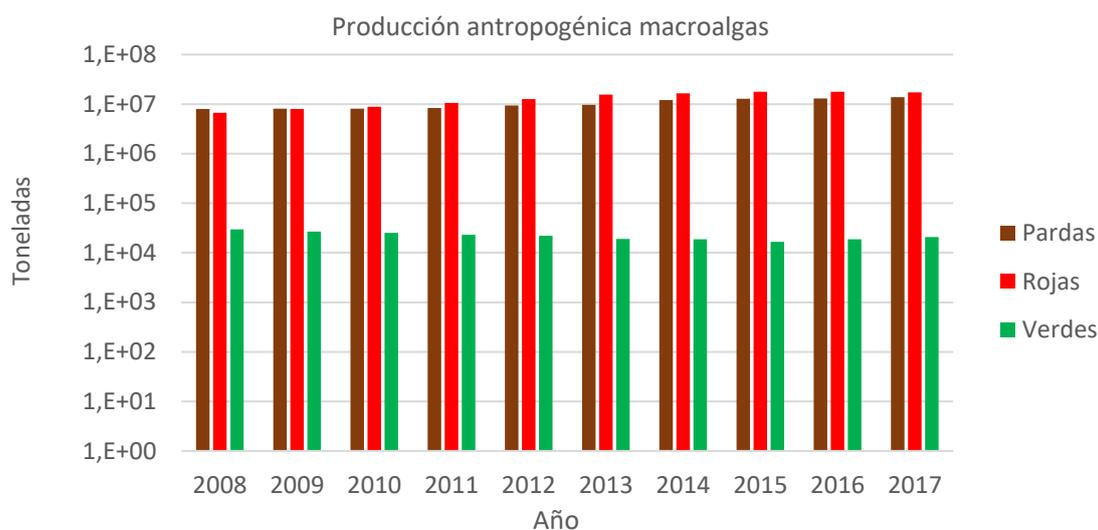


Figura 6. Producción mundial de macroalgas cultivadas hasta 2017 (FAO, 2019a). Gráfico de elaboración propia.

Las principales especies producidas mundialmente mediante acuicultura en 2017 fueron las macroalgas *Saccharina japonica* (Laminaria japonesa en la Figura 7, especie de macroalga parda), *Euclima* y *Kappaphycus* (especies de macroalgas verdes) (Figura 7).

China sigue siendo el líder indiscutible de la producción mundial acuícola con 64,4 millones de toneladas de producción seguido por Indonesia con un total de 15,9 millones de toneladas. Las tres especies predominantes en China fueron el macroalga japonesa (*Saccharina japonica*), carpa china y ostra japonesa, mientras que en Indonesia las principales especies fueron las macroalgas *Euclima* y *Saccharina japonica*, y la tilapia del Nilo (APROMAR, 2019).

El cultivo de algas no se ha desarrollado todavía mucho en Europa aunque las especies más cultivadas son las macroalgas pardas *Saccharina latissima* y la *Undaria pinnatifida* (Bruton et al., 2009).

En España la mayor parte de algas son obtenidas sin intervención humana. Sin embargo, también es posible su cultivo de manera independiente o vinculado a otros cultivos. En 2017 se cosecharon 8,5 toneladas de macroalgas, siendo las especies principales generadas *Saccharina* (macroalga parda) y *Gracilaria* (macroalga roja) (APROMAR, 2019).

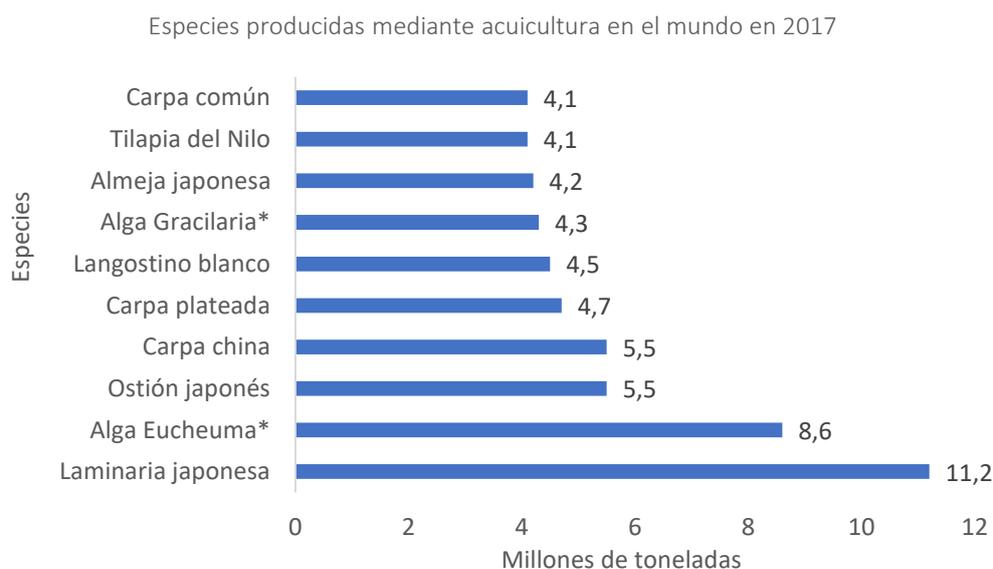


Figura 7. Producción mundial de acuicultura en 2017, por especies (APROMAR, 2019). Gráfico de elaboración propia.

* El género Eucheuma agrupa las macroalgas verdes Eucheuma y Kappaphycus. El género Gracilaria (macroalgas rojas) agrupa todas las especies Gracilaria producidas. En el eje y se presentan los nombres comunes, no científicos.

2.2.1. Granjas de macroalgas

Las semillas cultivadas en invernaderos se fijan a sustratos, luego se crían hasta el tamaño de la planta y se trasplantan a granjas costeras para que crezcan hasta un tamaño que pueda ser cosechado. Existen tres opciones de ubicación para las granjas de macroalgas que incluyen (1) granjas en alta mar (offshore), (2) granjas costeras cercanas a la costa (nearshore) y (3) estanques en tierra (Roesijadi, Jones y Zhu, 2010) (Figura 8).

El principal problema de las granjas en alta mar (1) son los costos de los sistemas los cuales son altos debidos a la alta tecnología que utilizan. El litoral (2) ya se utiliza para el cultivo de macroalgas en países como China, Japón y Chile. Los estanques (3) consisten en granjas de algas independientes o en granjas integradas. Las ventajas de los sistemas terrestres sobre los acuáticos son: (i) facilidad de gestión de las plantas; (ii) uso de plantas con o sin estructuras de sujeción; (iii) facilidad de aplicación de nutrientes sin dilución; (iv) evitar problemas en mar abierto; y (v) posibilidad de que las operaciones de cultivo estén situadas en las proximidades

de las operaciones. El cultivo de macroalgas en estanques se dirige actualmente a los mercados especializados de productos de algas marinas (Roesijadi, Jones y Zhu, 2010).

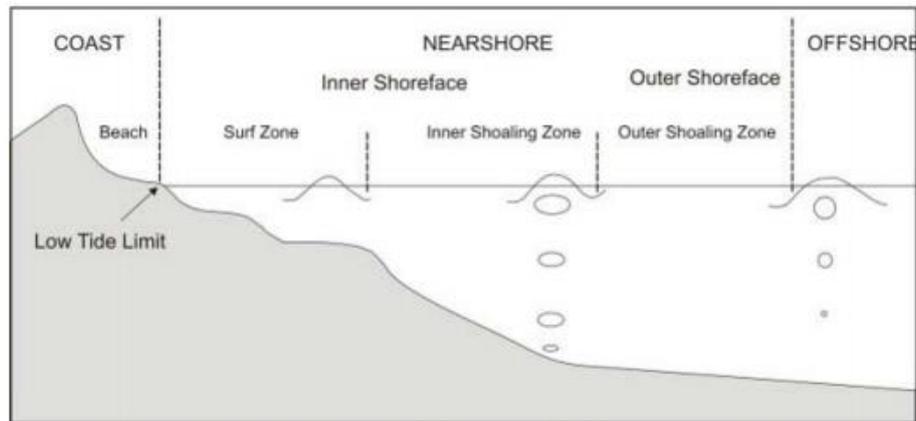


Figura 8. Diferencia entre nearshore y offshore (Davidson-Arnott y Greenwood, 2003).

Algunos de los sistemas utilizados para el cultivo de algas marinas son: explotaciones de fondo fijo y flotante intermareal y sistemas de palangres (Murphy et al., 2013).

En la Figura 9, se muestran los diferentes tipos de producción de macroalgas antropogénicas que se dan en Europa recogidas por EMODnet: *nearshore*, *offshore* y en estanques en tierra; silvestres; y plantas piloto.

Con carácter general, destaca la elevada producción de algas silvestres en países como Reino Unido, Francia, Bélgica y Estonia. También se incluyeron las plantas piloto que trabajan con macroalgas marinas en Europa, donde destaca Portugal, estado miembro con mayor grado de avance tecnológico en este ámbito.

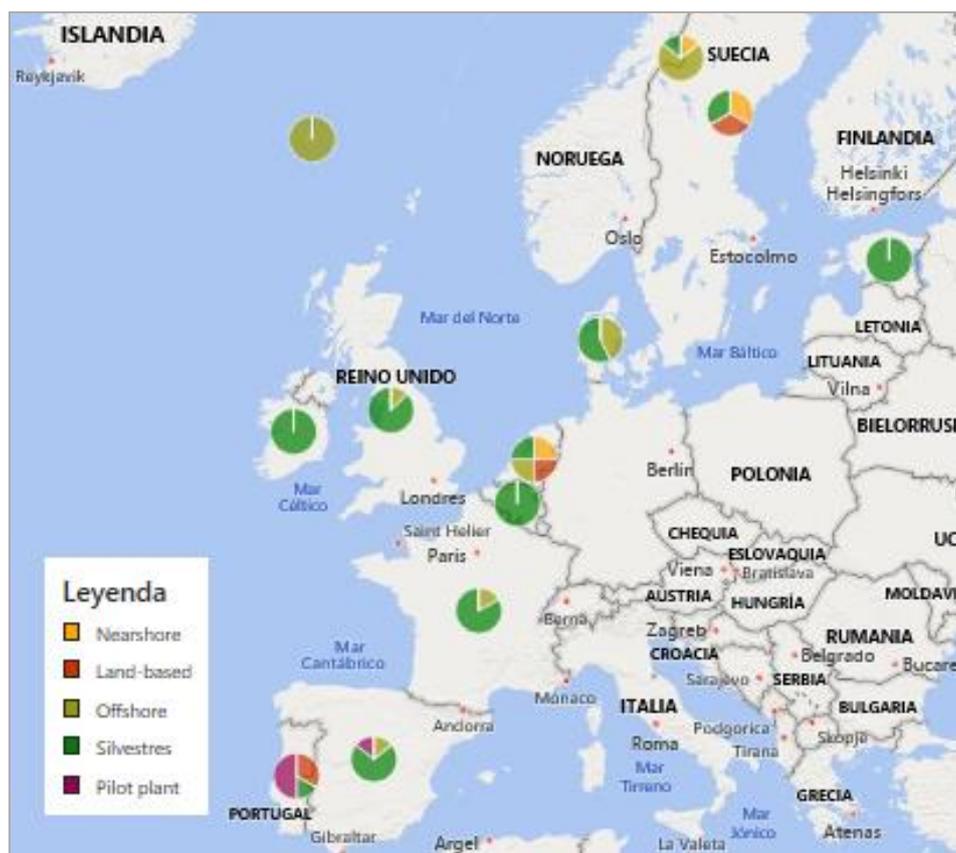


Figura 9. Distribución producción macroalgas Europa (EMODnet, 2018). Gráfico de elaboración propia.

2.3. Pronóstico producción algas

Cada año, no solo la producción de algas ha ido en aumento sino también su valor económico. Los países europeos se han hecho eco de ello y por esta razón, los estados miembros cada vez reportan mayor práctica de esta actividad.

En los objetivos planteados para el futuro de la acuicultura en Europa se incluye el desarrollo del potencial de las algas. La visión de este sector en 2030 es un aumento de producción de manera que la acuicultura no esté enfocada a un único camino, sino que se diversifique (bioenergía a partir de algas), el desarrollo de tecnologías y estrategias para la producción en masa de algas de uso industrial, el examen de los beneficios ambientales de la expansión de la acuicultura marina de macroalgas en los mares que rodean a Europa y el estudio de las granjas para combinar el cultivo conjunto de peces, macroalgas e invertebrados (cultivos multitróficos integrados) (EATiP, 2012).

A nivel nacional, se han utilizado unos indicadores para una primera valoración de la sostenibilidad de la acuicultura. La producción de algas en 2010 en España fue de 1,3 toneladas con un valor monetario de 562.500 de €, mientras que el objetivo planteado por MAGRAMA para 2030 alcanza una producción de 1.100 toneladas por un valor de 27 millones de euros (FOESA, 2013). En la Tabla 1, se muestran las previsiones de acuicultura en España para crustáceos y algas (escenario moderado), siendo las principales especies que se producirán el langostino, micro y macroalgas (Fundación Observatorio Español de Acuicultura, 2013).

Tabla 1. Previsión del escenario para algas y crustáceos (escenario moderado). (Fundación Observatorio Español de Acuicultura, 2013).

	2020	2025	2030
Escenario moderado (Tn)	246	314	441
Valor económico (miles €)	2.882	3.678	5.159
Crecimiento anual (%)	5	5	7
Empleo (personas)	624	728	832

Las principales debilidades que presenta este sector para su desarrollo son el gran aporte de financiación que se debe realizar para su investigación y la incertidumbre de su potencial. Por otro lado, su fortaleza reside en la diversidad de usos, sobre todo en el sector energético. En el apartado 4, se explicarán algunas de las aplicaciones de las macroalgas marinas.

3. COMPOSICIÓN QUÍMICA MACROALGAS

Las macroalgas tienen un alto contenido de agua, 70-90% en peso fresco, de minerales, 10-50% en peso seco, y de carbohidratos >25%, Por el contrario, tienen un contenido medio de proteínas 10-47% en peso seco, y un bajo contenido en lípidos entre 1 y 3 % en peso seco (Chen et al., 2015; Barbot, Al-Ghaili y Benz, 2016). La composición química de estas se ve afectada por las condiciones de su hábitat: luz, temperatura, salinidad, sustrato, ubicación e incluso estacionalidad. Es por eso por lo que su composición es muy heterogénea.

En la Tabla 2, se muestra de forma resumida los principales componentes que constituyen las algas tales como carbohidratos, proteínas, lípidos y minerales.

Tabla 2. Composición química de los principales tipos de alga. (Barbot, Al-Ghaili y Benz, 2016; Bruton et al., 2009; Jung et al., 2013; Sudhakar et al., 2018).

Componente	Algas verdes	Algas rojas	Algas pardas
Contenido de agua	70-85%	70-80%	79-90%
Minerales	18-53%	12-48%	15-55%
Materia orgánica	47-82%	52-74%	44-66%
Polisacáridos	25-50%	30-60%	30-50%
Proteínas	12-26%	10-47%	7-12%
Lípidos	2-3%	0-3%	0-2%

En la Tabla 3, se especifican el tipo de polisacáridos y azúcares de las tres macroalgas principales.

Tabla 3. Principales polisacáridos y azúcares (monosacáridos) de los tres tipos de alga. (Barbot, Al-Ghaili y Benz, 2016; Bruton et al., 2009; Jung et al., 2013; Sudhakar et al., 2018).

Polisacáridos	Algas verdes	Algas rojas	Algas pardas
Cristalinos	Celulosa (38-52%)	Celulosa	Celulosa
Hemicelulosas	Xiloglucano; Glucuronano; Manano;	Glucomanano; Xilano; Funorano;	-
Sulfatados	Ulvano (38-52%); Galactano;	Agar (<52%); Carragenano (<75%);	Alginato (<40%); Fucoidano;
Almacenamiento	Almidón	Glucano	Laminarina (<35%)
Monosacáridos y ácidos urónicos	Glucosa Manosa Ramnosa Xilosa Ácido idurónico Ácido glucurónico	Glucosa Galactosa Agarosa	Glucosa Galactosa Fucosa Xilosa Manitol Ácido manurónico Ácido glucurónico

En este trabajo cobra vital importancia el porcentaje de polisacáridos que contienen las algas verdes. Los polisacáridos, o carbohidratos, actúan como fuente de azúcares, punto clave para el desarrollo de la biorrefinería planteada porque a partir de esos azúcares podrán producirse los biocombustibles en cuestión.

4. APLICACIONES MACROALGAS

Cada vez se presta más atención al valor nutritivo de algas marinas debido a su alto contenido en vitaminas, minerales y proteínas vegetales. Los análisis muestran que contiene cantidades útiles de minerales, oligoelementos y vitaminas, de ahí su aplicación en **la alimentación humana**. Los oligoelementos son compuestos esenciales que necesitan los seres humanos y otros mamíferos en cantidades menores que el hierro (aproximadamente 50 mg/kg de peso corporal), e incluyen zinc, cobalto, cromo, molibdeno, níquel, estaño, vanadio, flúor y yodo. Dado que la mayoría de los carbohidratos y las proteínas no son digeribles, se ha supuesto que el valor nutritivo de las algas marinas radica en su aporte de minerales, oligoelementos y vitaminas a la dieta. Su principal mercado se encuentra en Asia y el Pacífico siendo Japón, China y la República de Corea los mayores consumidores de algas, pero el interés está creciendo en Europa y Norteamérica (Murphy et al., 2013). Las algas más consumidas son la *Saccharina japonica*, *Undaria pinnatifida* y *Nori* utilizándose con pescados, carnes, sopas y en platos de arroz (Asturnatura, 2004).

A pesar de ser la industria alimentaria su principal aplicación junto con los usos que proporcionan sus filocoloides (alrededor del 80 % de la producción total de algas marinas se destina al consumo humano directo y el 20 % restante proviene de los hidocoloides extraídos que se utilizan en diferentes sectores de la industria (Murphy et al., 2013)), actualmente se están explorando nuevas vías para su utilización. Como, por ejemplo, en el campo de la **medicina** debido a su uso eficacia frente a diferentes microorganismos patogénicos que causan problemas de salud al hombre, y a las propiedades antivirales, antioxidantes, antiinflamatorias, antitumorales y anticoagulantes que se han corroborado (Yu-Qing et al., 2016).

Otra de las aplicaciones que presentan es como aditivo para **piensos** a causa de su contenido en fibra y proteína. Hoy en día, la disponibilidad de algas para los piensos animales ha

aumentado con la producción de harina de algas como ocurre de forma análoga con las harinas de pescado, procedentes de residuos de pescado tales como descartes o espinas. Hay empresas que abogan por el uso de la harina de algas marinas como aditivo en los piensos para ovejas, bovinos, caballos, aves de corral, cabras, perros, gatos, etc. También tienen cabida en la piscicultura debido a que el alimento húmedo suele consistir en residuos de carne y residuos de pescado mezclados con aditivos secos que contienen nutrientes adicionales. Para la consistencia de este alimento se necesita un aglutinante, la harina de algas es utilizada para ello (FAO, 2003). También tienen uso como **fertilizante** debido a su contenido mineral y a que pueden contener compuestos que promueven la germinación, el crecimiento de las hojas o del tallo o la floración. Igualmente son utilizadas como agentes de protección biológica contra las enfermedades de las plantas (FAO, 2010). Se han encontrado usos en la industria maderera debido a su contenido de **celulosa**.

4.1. Aplicaciones en su uso como filocoloide

Los filocoloides son sustancias que se disuelven en agua y dan una solución viscosa, gelatinosa y estabilizadora. Se distinguen tres tipos de filocoloides: agar, carragenatos y alginatos.

El **agar** es extraído de algas rojas y se utiliza en alimentación se utiliza como conservante, gelificante y clarificante (cremas, gelatinas, pasteles, conservación de carne y pescado, bebidas...). También tiene uso en la industria farmacéutica (medicinas y cultivo de microorganismos) y cosmética (estabilizante de emulsiones y constituyente de cremas). Se han encontrado usos en la industria textil, en fotografía, odontología y criminología.

El **carragenano** también se extrae de algas rojas. Sus usos son parecidos a los del agar: estabilizante y conservante en la industria alimentaria, emulsivo en la industria farmacéutica o estabilizante en la industria cosmética entre otros.

Los **alginatos** se extraen de las algas pardas. Se utiliza en un amplio abanico de industrias. Por ejemplo, en la industria alimentaria se usan como estabilizantes y aditivos (lácticas, azucareras, panadera, dietética...), en la industria farmacéutica como excipientes y como emulsivos también para la producción de cápsulas y vendas. También su uso se ha utilizado en la industria de tintes y pinturas, construcción, textil, cosmética, pesticidas y herbicidas, cerámica y vidrio entre otros (Niell, 1972).

OBJETIVO

La profunda dependencia a combustibles no renovables presiona a empresas y centros de investigación de todo el mundo a explorar nuevas vías para producir energía de una manera más limpia y renovable. Aquí cobran especial importancia los biocombustibles, combustibles a partir de biomasa. Sin embargo, entre los tipos de biomasa (trigo, arroz, caña de azúcar entre otros) que pueden ser utilizados para su producción surgen críticas, ¿la utilización de campos de alimentación para producir energía es ético? Por ello las algas suponen una opción bastante interesante como materia prima para la producción de lo que se llama biocombustibles de tercera generación ya que no compiten con campos de cultivo, son ricas en carbohidratos y además carecen de lignina por lo que son más fáciles de convertir en azúcares que otros tipos de cultivo.

El objetivo global del trabajo consiste en la producción del combustible de tercera generación llamado butanol a partir de la macroalga marina verde *Ulva rigida*. Este proceso se llevará a cabo mediante el software Aspen Plus v10 que permite la simulación y modelado de procesos químicos de una forma sencilla.

El principal proceso que da lugar a la producción del biocombustible es la fermentación. En este caso se utilizó la fermentación ABE, proceso viable debido a la abundante cantidad de carbohidratos que posee el alga, los cuales serán transformados en azúcares y posteriormente en acetona, butanol y etanol mediante la utilización de un microorganismo fermentativo.

Para el logro de esta meta se han alcanzado también los siguientes objetivos secundarios:

- Caracterización del alga *Ulva rigida*, análisis de sus componentes principales.
- Análisis pormenorizado de los azúcares y polisacáridos que conforman el alga.
- Análisis bibliográfico de los diferentes parámetros a tener en cuenta en cada etapa de modelado.
- Optimización de las condiciones de operación para maximizar los rendimientos del biocombustible elegido.
- Análisis tecno-económico del proceso y viabilidad de la planta.
- Validación de la etapa de hidrólisis y fermentación del proceso.
- Consideraciones finales de la planta.

METODOLOGÍA

1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La caracterización del alga fue necesaria para su posterior uso en la producción de biobutanol.

Los pasos que se siguieron se explican a continuación (Figura 13).

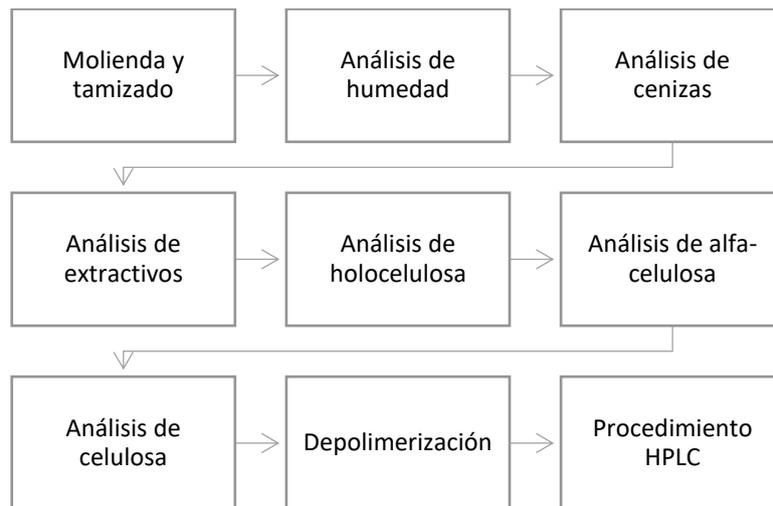


Figura 11. Etapas de la metodología experimental.

1.1. Molienda y tamizado

El objetivo de esta etapa es triturar la materia prima hasta obtener una distribución homogénea de tamaño de partícula.

Con un molinillo se tritura el alga hasta el tamaño permitido por el propio instrumento. Seguidamente, con tamices de diferentes medidas se procede a la tamización. Se utilizan tamices de 0,6, 0,5, 0,25 mm y 30 μm y un tamizador vibratorio *Retsch* (Figura 12).



Figura 12. Tamizadora (izquierda) y tamices (derecha).

1.2. Análisis de humedad, cenizas y extractivos

Para determinar la humedad de la muestra se siguió el procedimiento presentado en la norma UNE 57163-3:2002 (AEN/CTN, 2002) sobre la determinación del contenido de humedad por el método de la estufa. Se realizó el ensayo tres veces.

Se pesan $0,5 \pm 0,01$ g de la muestra húmeda del alga en la balanza analítica con la ayuda de un crisol. Posteriormente, se introduce en una estufa a $100-105$ °C durante 24 h y se mide el peso tras la eliminación de la humedad. De acuerdo con la ecuación (1) se calcula el % de humedad en la muestra.

$$\% \text{ Humedad} = \frac{\text{Masa muestra húmeda} - \text{Masa muestra seca}}{\text{Masa muestra húmeda}} \cdot 100 \quad (1)$$

El procedimiento de cenizas seguido en el laboratorio se basó en la norma TAPPI T 211 om-02 (TAPPI, 2000) “Ash in Wood and Pulp”, aunque se cambiaron algunas condiciones de operación en concordancia con la normativa ASTM sobre la determinación de cenizas en la biomasa. Al igual que en el paso anterior se realizó tres veces.

Primero se pesan los crisoles vacíos y limpios y se anota este valor (P_1) junto con el valor del peso definitivo obtenido del análisis de humedad (es decir, el peso de la muestra seca) (P_2). Posteriormente se introducen los crisoles en la mufla a 575 °C durante 12 h. Cuando se finaliza el calentamiento, se dejan enfriar. El peso que presentan una vez enfriados se anota (P_3). Los

crisoles se vuelven a introducir en la mufla, pero esta vez a 900 °C durante 12 h. Se sigue el mismo procedimiento: se enfrían y se anota el nuevo peso (P_4) (este peso corresponde a metales elementales de la muestra). Para la obtención del valor de cenizas (Figura 13) se utilizan las siguientes ecuaciones (2) y (3):

$$\% \text{ Cenizas a } 575 \text{ }^\circ\text{C} = \frac{P_3 - P_1}{P_2} \cdot 100 \quad (2)$$

$$\% \text{ Cenizas a } 900 \text{ }^\circ\text{C} = \frac{P_4 - P_1}{P_2} \cdot 100 \quad (3)$$



Figura 13. Cenizas.

Tomando como base la norma UNE-EN ISO 14453:2014 (AEN/CTN, 1999) se realizó una extracción sólido-líquido empleando el equipo Soxhlet. Este proceso se realizó para saber la cantidad de lípidos que hay en la muestra. El procedimiento consiste en pesar 10 g de la muestra, añadirlos a un matraz con acetona de manera que cuando se realice la extracción no se quede sin esta sustancia. A continuación, se hierve con la ayuda de la placa calefactora mientras se mide el tiempo. Para este ensayo, se realizó una tanda de dos réplicas en un tiempo de 24 h y otra tanda, también de dos réplicas, en un tiempo de 72 h (Figura 16).



Figura 14. Análisis de extractivos. 24 h y 72 h.

Con la ayuda de la ecuación (4) es posible obtener el contenido de extractivos en la muestra.

$$\% \text{ extractivos} = \frac{\text{masa balón lleno} - \text{masa balón vacío}}{\text{masa de la muestra seca}} \cdot 100 \quad (4)$$

1.3. Análisis de holocelulosa

Para determinar el contenido en holocelulosa (sumatorio de hemicelulosa y celulosa) se pesan 5 g de alga libre de extractivos en un Erlenmeyer, al cual se le añade 160 mL de agua. Posteriormente, se coloca en un baño de aceite a 75-80 °C y se adiciona 10 gotas de CH₃COOH glacial y 1,5 g de NaClO₂, se espera 1 h mientras se agita el recipiente. Se añade de nuevo los reactivos y se espera 1 h. Este proceso se realiza una vez más. Una vez se haya enfriado la muestra, se filtra en placas porosas del número 1 o 2 con agua fría, después con acetona y a continuación con agua otra vez. Así, en el Erlenmeyer quedará un sólido blanquecino que corresponde a la holocelulosa. Este sólido se seca a 100-105 °C en la estufa unas 24 h. Se enfría y se pesa. Este proceso se realizó tres veces (Figura 15) (Haykiri-Acma et al., 2014; Wahab et al., 2013).



Figura 15. Análisis de holocelulosa.

1.4. Análisis de celulosa total y alfa-celulosa

Puede realizarse secuencialmente, a partir de la muestra de alga rica en holocelulosa o directamente a partir del alga original. Para este análisis se llevó a cabo con el alga rica en holocelulosa. Se pesa en un Erlenmeyer 0,1 g de la holocelulosa y se añade 8 mL de NaOH al 17,5 % (v/v). Se espera unos 30 min (debe agitarse cada 10 min). Se agrega 8 mL de agua destilada y se esperan 30 min más. Con la ayuda de un filtro de microfibra de vidrio se hace pasar la mezcla, primero con agua destilada, después con 20 mL de CH₃COOH 1 M durante 5 min y de nuevo con agua. El sólido que queda en el filtro es el alfa-celulosa. Este sólido se seca a 105 °C, se enfría y se pesa. Se realizó tres veces (Cruz et al., 2018).

Para este análisis se basó en el método Seifert aplicable a biomasa maderera, herbácea... (Danielewicz et al., 2015). A continuación, se explica en qué consiste. Se pesan 2 g de alga libre de extractivos en un matraz de 50 mL y se añaden 12 mL de acetil acetona, 4 mL de 1,4-dioxano y 3 mL de HCl concentrado. Posteriormente se hierve la muestra en una placa calefactora a reflujo durante 35 min. Se deja enfriar y se filtra con 100 mL de metanol. Se lava con 300 mL de agua y 100 mL de acetona manteniéndose el filtrado a vacío. El sólido que se queda en el filtro es la celulosa. Se seca en estufa a 105 °C durante 75 min, se enfría y se pesa (Figura 16). Este análisis se realizó tres veces.



Figura 16. Análisis celulosa Seifert.

1.5. Análisis de azúcares por HPLC

Para el análisis de azúcares y ácidos presentes en el alga se procede la ruptura de polisacáridos presentes en mediante una hidrólisis ácida.

En la hidrólisis ácida se utiliza HCl 2 M disuelto en agua ultrapura. Para su realización se pesan 0,01 g de alga. Se añaden 2 mL del reactivo y se agita para una buena mezcla. Se coloca en un digestor a 100 °C durante 5 h. Se añaden 200 µL de piridina para detener la reacción y se agita. El agua se evapora y se añade 5 mL de H₂O. Se agita y se prepara el vial con la ayuda de una jeringa con un filtro acoplado de 0,22 µL (Macías Sánchez, 2019).

Para analizar los monosacáridos y los ácidos urónicos se utilizó la muestra que ha sido tratada en la hidrólisis mediante un análisis por cromatografía líquida de alta eficacia.

Se preparan disoluciones patrón mediante diluciones a partir de una disolución de 10 g/L en el caso de la ramnosa, glucosa y ácido glucurónico, y de 5 g/L en el caso de la xilosa y la arabinosa. Se pesa el soluto necesario para la disolución madre y se enrasa con la fase móvil de la columna al volumen requerido. A partir de dicha disolución, se hacen las diluciones necesarias para sacar los distintos puntos de la recta de calibrado. Para todos los componentes se escogieron las siguientes concentraciones de los patrones: 0,25-0,5-1,5-2,5-5 g/L.

Para la medición de glucosa y ácido idurónico se utilizó la columna BioRad 87H, con un flujo de fase móvil de H₂SO₄ 0,005 M en agua ultrapura de 0,15 mL/min. Para la cuantificación bde

xilosa, ramnosa, y ácido glucurónico se utilizó la columna Shodex SH1011 con una fase móvil de H₂SO₄ 0,005 M en agua ultrapura de 0,5 mL/min. En ambos casos la temperatura del horno era de 60 °C y se utilizó 20 µL de inyección de muestra con una presión de la bomba cuaternaria y de todo el sistema de 198-200 psi. Mediante el paso de las disoluciones patrón por la columna se obtienen los cromatogramas. Con ellos se puede realizar una representación gráfica de las concentraciones frente a los tiempos de retención de cada azúcar y en consecuencia se logra la recta de calibrado para cada azúcar. Haciendo pasar las muestras por las columnas y con los cromatogramas que se obtienen de ellas será posible hallar la concentración de los azúcares y ácidos.

1.6. Determinación de polisacáridos

El último análisis que se realizó fue el de polisacáridos, concretamente el xiloglucano y el ulvano presentes en la hemicelulosa del alga. El glucuronano no se calculó debido a que no se detectó este polisacárido en la pulpa, por lo que en el alga tampoco existe, de esta forma se asume que todo el glucurónico encontrado pertenece al ulvano. Sin embargo, para corroborar este hecho, se debería realizar una extracción secuencial y una purificación de la pulpa reduciendo el pH (Redouan et al., 2009).

Con los datos obtenidos del análisis de HPLC en % m/m (g del monosacárido por cada 100 g de alga seca) para la caracterización del alga se obtiene la relación estequiométrica del alga 1,93 (ramnosa, Ra): 1,00 (xilosa, Xi): 1,35 (urónicos totales, UA), relación que concuerda con el obtenido en bibliografía para el mismo alga, 1,93 (Ra):1,0 (Xi): 1,64 (UA) (Pezoa-Conte et al., 2015).

El % ulvano (ecuación (5)) consistirá en la suma de concentraciones de los monosacáridos que lo forman, es decir, ramnosa, xilosa, y ácidos urónicos:

$$\% \text{Ulvano} \left(\frac{g \text{ Ra}}{g \text{ alga seca}} \right) = C_{Ra} \left(\frac{g \text{ Ra}}{g \text{ alga}} \right) + C_{Xi} \left(\frac{g \text{ Xi}}{g \text{ alga}} \right) + C_{UA} \left(\frac{g \text{ urónicos totales}}{g \text{ alga}} \right) \quad (5)$$

El primer término corresponde a la concentración de ramnosa y el segundo y tercero a la concentración de xilosa y ácidos urónicos totales en g de ramnosa por g de alga respectivamente, por ello en estos últimos habrá que realizar una serie de cálculos para convertirlos a g de ramnosa sobre g de alga seca (6-7).

$$C_{Xi} \left(\frac{g Ra}{g alga seca} \right) = \left(\frac{C_{Xi} \left(\frac{g Xi}{g alga} \right)}{M_{Xi} \left(\frac{g Xi}{mol Xi} \right)} \cdot \frac{1,93 mol Ra}{1 mol Xi} \cdot M_{Ra} \left(\frac{g Ra}{mol Ra} \right) \right) \quad (6)$$

$$C_{UA} \left(\frac{g Ra}{g alga seca} \right) = \left(\frac{C_{UA} \left(\frac{g urónicos totales}{g alga} \right)}{M_{UA} \left(\frac{g UA}{mol UA} \right)} \cdot \frac{1,93 mol Ra}{1,35 mol UA} \cdot M_{Ra} \left(\frac{g Ra}{mol Ra} \right) \right) \quad (7)$$

Para el cálculo del % de xiloglucano se procedió de forma parecida que, para el ulvano, sin embargo, ah el xiloglucano está formado por xilosa y glucosa. Al realizar la hidrólisis ácida a la pulpa sólo se hidroliza el xiloglucano, a partir de esta asunción se obtiene la cantidad de xilosa y glucosa y posteriormente su concentración. Con la ayuda de la ecuación (8) se puede calcular el % de xiloglucano en la pulpa,

$$\% Xiloglucano \left(\frac{g Xi}{g pulpa seca} \right) = \left(\frac{C_{Glu} \left(\frac{g Glu}{g pulpa seca} \right)}{M_{Glu} \left(\frac{g Glu}{mol Glu} \right)} \cdot \frac{2,45 mol Xi}{1 mol Glu} \cdot M_{Xi} \left(\frac{g Xi}{mol Xi} \right) + C_{Xi} \left(\frac{g Xi}{g pulpa seca} \right) \right) \cdot 100 \quad (8)$$

Una vez obtenido el % de xiloglucano en la pulpa se puede calcular el % en el alga mediante el rendimiento obtenido por (Macías Sánchez, 2019) en la autohidrólisis (ecuación (9)).

$$\% Xiloglucano \left(\frac{g Xi}{g alga seca} \right) = Xiloglucano \left(\frac{g Xi}{g pulpa seca} \right) \cdot \frac{2,13 - 1,15}{2,13} \left(\frac{g pulpa seca}{g alga seca} \right) \quad (9)$$

2. METODOLOGÍA BÚSQUEDA BIBLIOGRÁFICA

La revisión bibliográfica se basó en la localización y recuperación de información relevante para dar respuesta al problema planteado: ¿cómo se produce butanol a partir del alga en cuestión? Más allá de esta pregunta se presentan otras que también deben ser respondidas.

Para ello se utilizó el catálogo online de la biblioteca de la Universidad de Cantabria, mediante el cual es fácil acceder a bases de datos de forma gratuita. En este trabajo las bases de datos más utilizada fue Scopus. Estas bases de datos proporcionan cientos de artículos y capítulos de libros de revistas científicas prestigiosas garantizando cierta calidad en el trabajo.

La búsqueda de fuentes se puede dividir en tres partes. La primera se refiere a la contextualización de las macroalgas: sus producciones y evolución temporal, ubicaciones de explotación, tipos, aplicaciones y conocimiento del alga con el que vamos a tratar. Aquí principalmente se utilizaron fuentes de organismos internacionales como la FAO (Ferdouse et al., 2018; FAO, 2018), pero también fuentes locales para conocer la situación más de cerca como los estudios de Menoyo et al. (1998), Martínez-Gil et al. (2007) o Fernández-Montero et al. (1998). Se chequearon más de 50 artículos y libros.

El modelado de Aspen Plus constituye la segunda parte. Se investigaron diferentes artículos sobre biorrefinerías productoras de butanol, así como artículos que se centran en aspectos concretos del proceso o en el propio modelado en el programa. Se revisaron más de 60 artículos (Ashani, Shafiei y Karimi, 2020; Verma et al., 2018; Zhiyou et al., 2007).

La última parte se refiere al apartado de resultados de caracterización, modelado, simulación de biorrefinerías, viabilidad tecno-económico de la planta propuesta y de artículos basados en hidrolizados de la biomasa para la validación del modelo. Resulta indispensable la comparación de los resultados obtenidos experimentalmente para la caracterización de la *Ulva* y para los resultados obtenidos con Aspen, con resultados de otros autores, ya se para la propia caracterización del alga como del resultado de la biorrefinería. Se examinaron aproximadamente unos 50 documentos (Qureshi et al., 2013; Haigh et al., 2018; Yaich et al., 2011; İrkin y Erduğan, 2015; Redouan et al., 2009).

3. METODOLOGÍA SIMULACIÓN

Primeramente, se estudiaron las principales vías para la producción de biobutanol a partir de algas: vía termoquímica y bioquímica. Se eligió la segunda opción por encontrar más información acerca de ella. Las etapas de la vía bioquímica se muestran en la Figura 17.

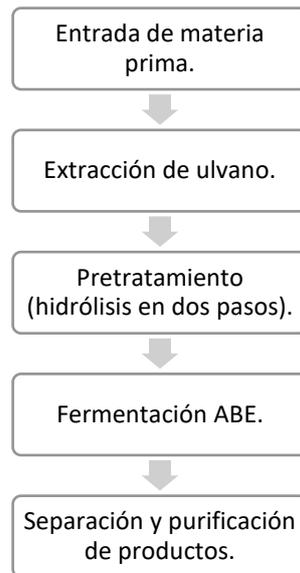


Figura 17. Esquema etapas del proceso para la obtención de biobutanol.

A continuación, se explicarán en qué consisten cada una de ellas y cómo se llevó a cabo su simulación en Aspen Plus (el flowsheet del proceso se encuentra en la Figura 18).

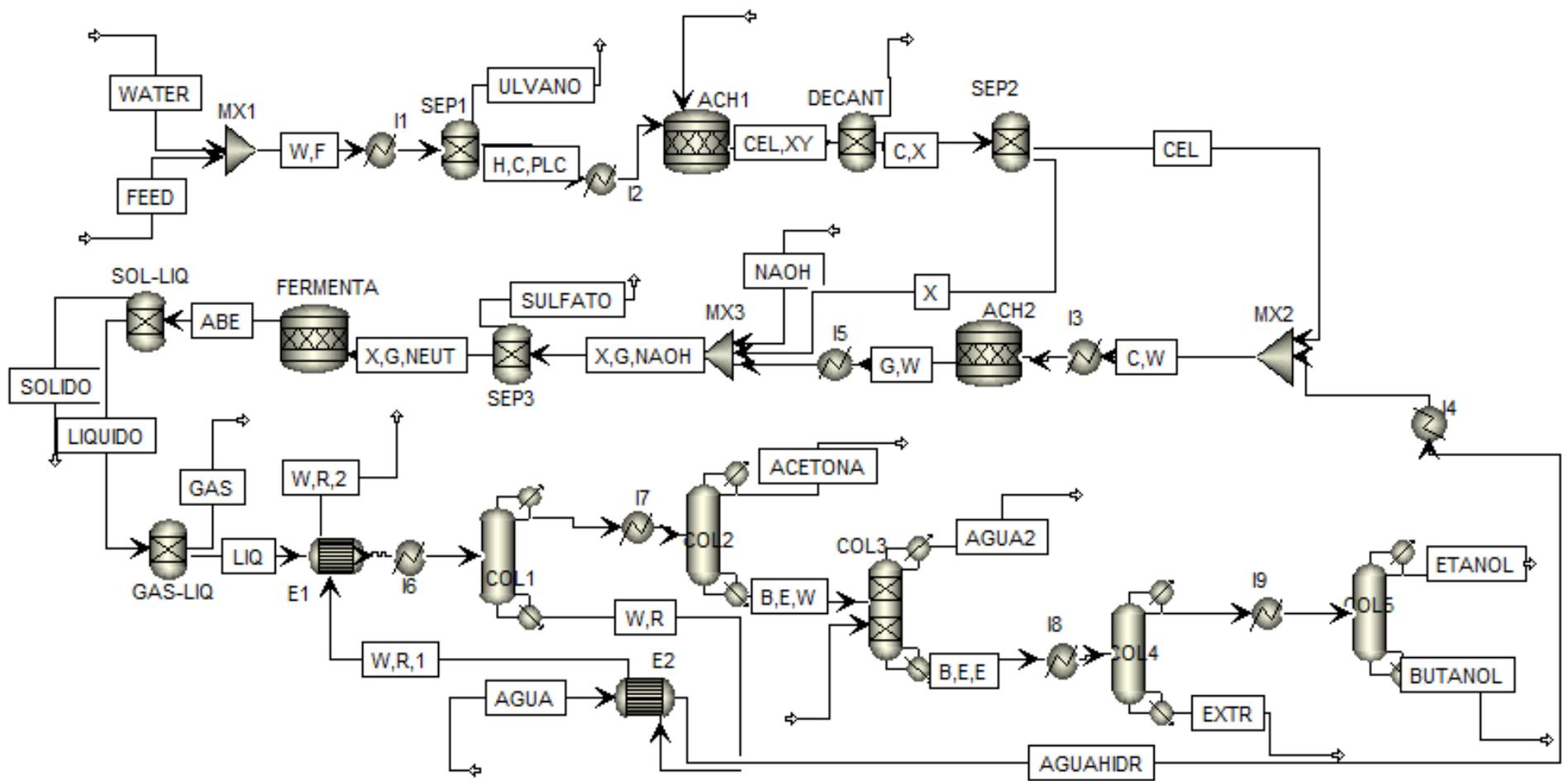


Figura 18. Flowsheet de la simulación.

3.1. Método y componentes introducidos

Se introdujeron todos los componentes necesarios para el proceso. Aunque la mayoría estaban en la base de datos de Aspen, algunos como las proteínas y cenizas se tuvieron que introducir como pseudocomponentes.

Una vez realizado este paso, se eligió el método termodinámico. En este caso fue el NRTL, modelo que correlaciona los coeficientes de actividad de un compuesto con sus fracciones molares en la fase líquida correspondiente.

3.2. Entrada de materia prima

La materia prima utilizada es el alga, la cual fue recogida, lavada, secada, molida y tamizada. Este proceso no se simuló, se partió de un alga que tiene un tamaño adecuado para la producción del biocombustible en cuestión. 2 mm de tamaño es una suposición correcta para la realización del proceso (Van der Wal et al., 2013).

El flujo de la corriente de entrada de alga se estableció en 50.000 kg/h. Dicha corriente está formada por proteínas, lípidos, celulosa, cenizas y hemicelulosa. Todas las cantidades introducidas son los resultados que se obtuvieron de la caracterización del alga en el laboratorio, excepto las proteínas que fueron buscadas en bibliografía (Pezoa-Conte et al., 2015). Todas las cantidades fueron introducidas en base seca. Además, se asumió que la hemicelulosa está compuesta principalmente por xiloglucano y ulvano. La otra corriente de entrada es agua (50.000 kg/h), necesaria para la posterior autohidrólisis. Se asume que ambas corrientes están a 25 °C.

3.3. Sección de extracción

La primera etapa consiste en la extracción de ulvano (polisacárido sulfatado hidrosoluble) de la corriente de entrada compuesta por la mezcla de agua y del alga. Se planteó esta extracción debido a sus propiedades, que le confieren un alto valor comercial.

Para la extracción de ulvano (Figura 19) se realiza una autohidrólisis (basada en el método desarrollado por Pezoa-Conte (2017) y adaptado por INVESTALGA AHTI en

colaboración con el grupo GER de la Universidad de Cantabria). Como se comentó en el apartado anterior las corrientes de entrada propuestas son dos: agua (WATER) y alga (FEED). Ambas corrientes se mezclan en un mezclador (MX1) y se llevan a un intercambiador para aumentar su temperatura hasta 50 °C. Posteriormente, se separa la fracción de hemicelulosa que corresponde al ulvano (ULVANO) (Kidgell et al., 2019) junto con el agua del resto de componentes: hemicelulosa (H), celulosa (C), proteínas (P), lípidos (L) y cenizas (C).

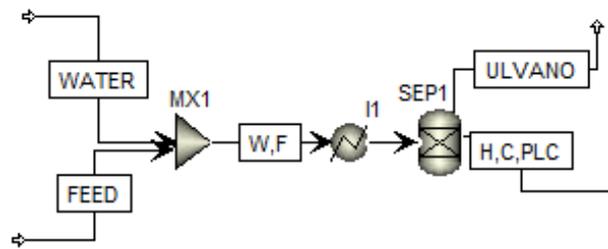


Figura 19. Sección de extracción.

3.4. Sección de pretratamiento

Para esta etapa (Figura 20) se decidió realizar una hidrólisis en dos etapas en ambas se utiliza ácido sulfúrico a diferentes concentraciones. Esta etapa es decisiva para que en la fermentación el organismo sea capaz de convertir el sustrato en el producto deseado (Llano et al., 2015; Young y Kyoung, 2010; Zhiyou et al., 2007).

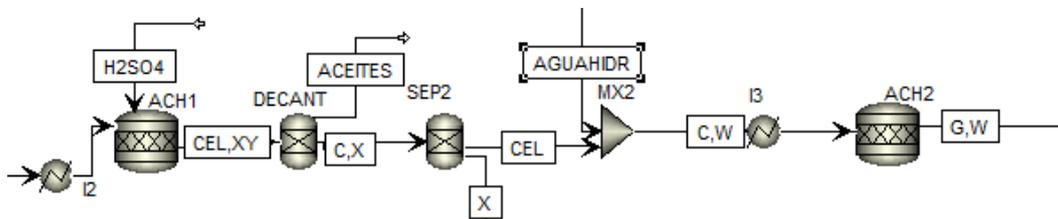


Figura 20. Sección de pretratamiento.

La corriente libre de ulvano y agua es calentada a 100 °C y mezclada con una corriente de ácido sulfúrico al 20 % m/m (49.723 kg/h, corriente H₂SO₄) produciéndose las

reacciones de hemicelulosa, lípidos y proteínas en el reactor ACH1 (1 h) (Tabla 4). A continuación, la corriente de salida de este reactor formada por celulosa y xilosa (CEL, XY) se decanta (DECANT) para liberarla de los aceites (ACEITES) producidos en la primera etapa de la hidrólisis y, posteriormente, es separada en dos corrientes, una con la xilosa (X) ya convertida y otra con la celulosa sin convertir (CEL). La corriente libre de celulosa se mezcla (MX2) con el agua suficiente (AGUAHIDR) para diluir el ácido hasta un 5 % m/m (esta corriente de agua es calentada con la ayuda de la corriente de colas de la primera columna de la etapa de purificación). Se calienta la corriente hasta 120 °C y se produce en el reactor ACH2 (1 h) la reacción de la celulosa (Tabla 4). La corriente de salida está compuesta principalmente por xilosa y glucosa (X, G).

Como la celulosa es más difícil de hidrolizar se ha supuesto que se hidroliza en el segundo reactor, mientras que en el primer reactor se convierten los demás componentes.

Cabe destacar que los reactores estequiométricos de Aspen plus no tienen en cuenta los mecanismos de inhibición de procesos biológicos, por lo que no se consideran las reacciones de formación de sustancias inhibitoras que puedan perjudicar el proceso de la fermentación.

Tabla 4. Reacciones que se producen en el pretratamiento ácido (Rajendran et al., 2014).

Reacciones	Conversión
$Hemicelulosa + H_2O \rightarrow C_5H_{10}O_5$	0,6
$Hemicelulosa + H_2O \rightarrow C_2H_4O_2$	0,4
$Proteína + 6 H_2O \rightarrow 6,5 CO_2 + 6,5 CH_4 + 3 NH_3 + H_2S$	0,9
$C_5H_{104}O_6 + 3 H_2O \rightarrow C_3H_8O_3 + 3 C_{18}H_{34}O_2$	0,9
$16 C_5H_{98}O_6 + 135 H_2O \rightarrow 64 C_3H_8O_3 + 39 C_{16}H_{34}O$	0,9
$59 C_{37}H_{70}O_5 + 245 H_2O \rightarrow 127 C_3H_8O_3 + 53 C_{16}H_{34}O + 53 C_{18}H_{34}O_2$	0,9
$28 C_{37}H_{68}O_{53} + 121 H_2O \rightarrow 62 C_3H_8O_3 + 25 C_{16}H_{34}O + 53 C_{18}H_{32}O_2$	0,9
$Celulosa + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6$	0,4

3.5. Sección de fermentación

En este proceso (Figura 21) se produce, a partir de glucosa y xilosa, acetona, butanol y etanol, además de productos secundarios. Normalmente el organismo fermentativo utilizado en este tipo de fermentaciones suele ser del género *Clostridium*, el cual tiene la capacidad de transformar de forma anaerobia hexosas y pentosas en un rango de temperatura de 30-40 °C.

La fermentación anaeróbica que realizan estos microorganismos consta de dos etapas: la primera es la fase acidogénica, en el que el pH inicial de 6-7 desciende hasta 4,5-5, existiendo un rápido crecimiento de las células y produciéndose los ácidos acético y butírico, dióxido de carbono e hidrógeno a partir de azúcares. La segunda fase es la solventogénesis, los ácidos orgánicos producidos en la fase anterior se asimilan y se convierten en acetona, butanol y etanol en una proporción generalmente de 3:6:1.

El organismo utilizado es *C. acetobutylicum* (Van der Wal et al., 2013). Según la literatura consultada, la fermentación ABE tarda entre 2 y 6 días (Khamaiseh Issa Said et al., 2013).

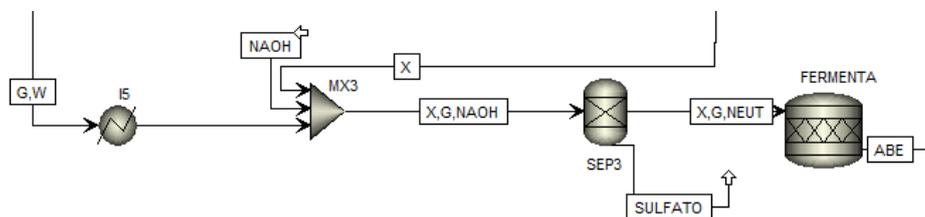


Figura 21. Sección de fermentación.

Esta sección consta de un intercambiador que enfría la corriente de glucosa (G) y agua (W) procedente de la hidrólisis hasta 35 °C. A esta corriente se le añade (MX3) una cantidad de hidróxido de calcio (NAOH) para ajustar su pH a 6-7 y que sea viable el proceso fermentativo, así como la corriente de xilosa previamente separada (X). Este hidróxido precipitará en forma de sulfato de sodio y será separado mediante un separador (SEP2) del resto de la corriente (SULFATO). Las reacciones que se dan en el reactor aparecen en la Tabla 5.

Tabla 5. Reacciones que se producen en el reactor de fermentación (Liu, Wu y Wang, 2009; Haigh et al., 2018; Procentese et al., 2015).

Reacciones	Conversión
$C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_4H_{10}O + 2CO_2 + H_2O$	0,629
$C_6H_{12}O_6 + H_2O \rightarrow C_3H_6O + 3CO_2 + 4H_2$	0,322
$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 C_2H_6O + 2CO_2 + H_2$	0,014
$C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 2 H_2$	0,018
$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 3C_2H_4O_2$	0,014
$\frac{6}{5} C_5H_{10}O_5 \rightarrow C_4H_{10}O + 2 CO_2 + H_2O$	0,629
$\frac{3}{5} C_5H_{10}O_5 \rightarrow 2 C_2H_5O + CO_2$	0,014
$\frac{3}{5} C_5H_{10}O_5 \rightarrow C_4H_8O_2 + 2 CO_2 + 2 H_2$	0,018
$\frac{3}{5} C_5H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow C_2H_4O_2 + CO_2 + H_2$	0,014

3.6. Sección de separación y purificación

Esta es la última etapa del proceso (Figura 22). La separación de los productos de la fermentación ABE se llevó a cabo mediante una separación sólido-líquido, un flash y una serie de cinco columnas de destilación siendo la tercera columna la responsable de la separación del agua de la mezcla, separación necesaria debido al azeótropo existente (58% butanol y 42% agua, en masa).

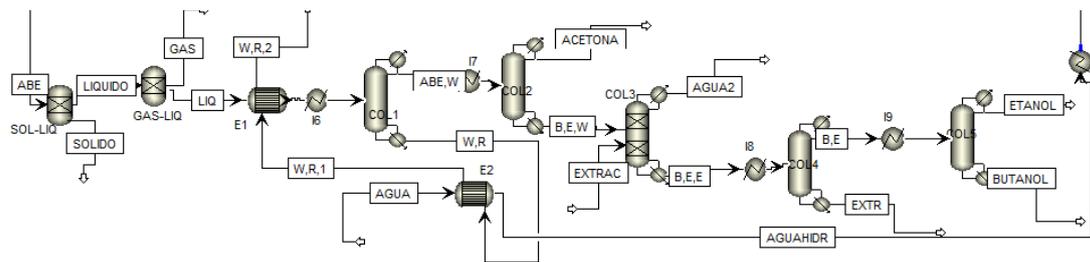


Figura 22. Etapa de separación y purificación del producto.

La corriente procedente de la fermentación (ABE) es introducida en un separador con el propósito de separar los sólidos (SÓLIDA), hemicelulosa y celulosa que no ha sido hidrolizada, de la corriente líquida (LÍQUIDA). Posteriormente, la corriente es introducida en un flash (diseñado como un separador) para separar los gases (GAS) del

resto de la corriente. La corriente resultante (LÍQ) es calentada hasta los 97 °C e introducida en la primera columna de destilación en la cual se separan por colas (W, R) la xilosa, glucosa y demás alcoholes junto a una gran cantidad de agua, esta corriente de colas es utilizada para el calentamiento de la corriente de agua que entra en la segunda etapa de hidrólisis y para la propia corriente de entrada de la columna. Por cabeza (ABE, W) se destilan agua, butanol, etanol y acetona. La corriente (ABE, W) sigue su recorrido hacia una segunda columna (siendo enfriada previamente), la cual separa por cabeza la acetona a un 82 % (ACETONA) de pureza junto con cierta cantidad de etanol y por colas (B, E, W) principalmente butanol, agua, etanol y componentes minoritarios. Esta corriente es llevada a una tercera columna de separación líquido- líquido (Verma et al., 2018; Haigh et al., 2018), diseñada como un separador con dos corrientes de entrada y dos de salida, en la cual se introduce una corriente de alcohol oleico que actúa como líquido extractante (EXTRAC). Como corrientes de salida existen dos, una de agua pura y otra formada principalmente por butanol y etanol. Esta corriente de etanol y butanol es enfriada e introducida en una última columna que separará por cabeza el etanol a un 98 % y el butanol por colas al 99,8 %, pureza suficiente para la comercialización de último producto como biocombustible (Mansur, Rehmann y Zohaib, 2010).

RESULTADOS

1. CARACTERIZACIÓN DE LA *ULVA RIGIDA*

1.1. Componentes principales

A continuación, se muestran los resultados obtenidos (en % m/m) de los componentes que forman la *Ulva rigida* (Tabla 6), alga utilizada como materia prima en el modelo de biorrefinería de tercera generación planteada en este Trabajo de Fin de Grado.

Tabla 6. Composición química del alga *Ulva rigida*. Resumen de componentes principales.

Composición química <i>Ulva rigida</i> (% m/m)	
Humedad	93,0 ± 0,0
Cenizas (575 °C)	18,8 ± 0,93
Cenizas (900 °C)	17,9 ± 0,43
Extractivos	3,4 ± 0,83
Celulosa Seifert	10,2 ± 0,25
Alpha-celulosa	8,3 ± 1,1
Holocelulosa	28,0 ± 1,0
Hemicelulosa	17,8 ± 1,2
Proteínas*	15 - 22
Sulfatos*	4-12

*Todos los valores fueron obtenidos experimentalmente excepto tres: hemicelulosa, proteínas y sulfatos. El valor de hemicelulosas no fue medido en el laboratorio, sino que fue la resta de la holocelulosa menos la celulosa total (Seifert). El valor de las proteínas y sulfatos fueron encontrados en bibliografía (Burtin, 2003; Bruton et al., 2009) debido a que no se pudo realizar el análisis a estas.

Como se comentó en apartados anteriores, la composición de las algas depende de las condiciones en que proliferen y en el momento que sean recogidas. Por ello, existen amplios rangos de valores de las diferentes partes que las constituyen.

El grado de humedad obtenido es un poco mayor que el en el estudio presentado por Macías Sánchez (2019) en la caracterización que se realizó experimentalmente a la *Ulva*

compressa húmeda ($90,8 \pm 0,8$ %). En el género *Ulva* el valor de humedad suele encontrarse en un rango de 78-90 % de masa seca (Bruton et al., 2009).

Los niveles de cenizas de las algas suelen ser mayores a las que presentan las plantas terrestres. En los estudios consultados para el mismo alga, los valores de cenizas se encontraban entre el 11 y el 33 %, rango en el que se encuentra el valor de cenizas obtenidas experimentalmente (İrkin y Erduğan, 2015) (Tabla 6). Investigaciones realizadas a las algas *Ulva lactuca* y a la *Ulva fasciata* (otras especies de algas verdes, del género *Ulva*), los valores recogidos se encontraban entre 12,54-13,23 % y 17,75-20,61 % respectivamente (De Pádua, Growoski Fontoura y Mathias, 2004). Por otro lado, el contenido de lípidos que ha sido reportado se encuentra entre 0,6 y 4,3 % (İrkin y Erduğan, 2015), resultados que coinciden con el análisis realizado en el laboratorio (3,4 %).

En cuanto a la celulosa, se encontró un valor de 7,5 % de este componente en la *Ulva rigida* (Siddhanta et al., 2011). Otros análisis que analizaron el alga *Ulva Lactuca*, alga de características similares a la *Ulva rigida*, muestran valores de 7,79 y 9 % (Castro-González et al., 1996; Yaich et al., 2011). Respecto al alfa-celulosa, índice que muestra la fracción de celulosa no degradada, la mayoría de los autores no discrepan en que es esta es la más abundante, Siddhanta et al. (2011) reporta un valor algo más pequeño que el obtenido experimentalmente 5,75 % en materia seca para la *Ulva rigida*. Por otra parte, el % de hemicelulosa que se obtuvo, 17,8 %, fue un poco menor que los valores obtenidos (20,6 %) para *Ulva lactuca* en (Yaich et al., 2011).

1.1. Polisacáridos y azúcares

En la Tabla 7 se presentan las cantidades obtenidas de polisacáridos y monosacáridos del alga estudiada.

Los valores reportados en Pezoa-Conte et al. (2015) de glucosa, ramnosa, xilosa y ácido glucurónico fueron 18,3, 8,12, 6,23 y 3,85 % (porcentaje en peso). Mientras que en otros estudios analizados el porcentaje de glucosa, ramnosa y xilosa fue de 9,69, 18,25 y 1,70 % respectivamente (Olasehinde et al., 2019). En el alga *Ulva lactuca* los valores obtenidos para ramnosa, glucosa y xilosa fueron 9, 11,3, y 2,9 % en peso de alga seca

(Bikker et al., 2016). En el ensayo realizado por el laboratorio se obtuvo un valor de ramnosa semejante al primer autor: un 8 %. En el caso de la glucosa, se obtuvo un valor bastante más bajo que el obtenido por otros autores, un 6,8 %. El % de xilosa obtenido fue de 3,8, resultado mayor que los autores mencionados, excepto el primero que es bastante mayor. Se encontraron valores mayores para los ácidos urónicos totales (para *Ulva ohnoi* y *Ulva meridionalis* (Tsubaki et al., 2013)), valores lógicos ya que aquí sólo se midieron el ácido glucurónico e idurónico.

El porcentaje de almidón que posee el alga no fue medido, sin embargo, suele constituir un porcentaje bastante amplio, por ejemplo, para la *Ulva ohnoi* se encontraron valores de 4,5 % (Prabhu et al., 2019) mientras que para la *Ulva pertusa* se encontró un valor mucho mayor 20,1 % de almidón (Choi, Kang y Lee, 2013). Aunque, en general, el género *Ulva* nunca suelen superar el valor de 21 % (Korzen, Abelson y Israel, 2016).

Tabla 7. Composición química del alga *Ulva rigida*. Polisacáridos y monosacáridos.

Monosacáridos	
Ramnosa (g de azúcar por 100 g de alga seca)	8,0 ± 0,20
Xilosa (g de azúcar por 100 g de alga seca)	3,8 ± 0,10
Glucosa (g de azúcar por 100 g de alga seca)	6,8 ± 0,10
Ácido glucurónico (g de azúcar por 100 g de alga seca)	2,30 ± 0,06
Ácido idurónico (g de azúcar por 100 g de alga seca)	4,32 ± 0,17
Polisacáridos	
Xiloglucano* (g de xilosa por 100 g de alga seca)	5,52
Ulvano* (g de ramnosa por 100 g de alga seca)	24,02
Almidón* (%m/m)	4-20

*El xiloglucano y el ulvano no fueron obtenidos de manera directa de los análisis experimentales. El almidón fue encontrado en bibliografía.

Como se comentó en el apartado de metodología, las cantidades de xiloglucano y ulvano fueron calculadas de forma manual a partir de los azúcares medidos. El valor obtenido concuerda con el propuesto por otros autores. Según Kidgell et al. (2009) el % de ulvano que contribuye al alga es entorno 9-36 % (masa seca).

La cantidad obtenida de xiloglucano es entorno al 5 %, otros autores evidencian la presencia de xiloglucano en la pulpa del alga *Enteromorpha Compressa* debido a las extracciones alcalinas que realizaron (Chattopadhyay et al., 2007; Ray, 2006). Estas extracciones realizadas suponen un rendimiento del 7 y del 17 % respecto al alga despigmentada, en estas extracciones la glucosa y la xilosa suman más del 70 % de los carbohidratos lo que indica la presencia de xiloglucano en la pulpa, y por ello también su existencia en el alga. Estudios más desarrollados sobre la presencia de xiloglucano en plantas afirman la existencia de xiloglucano en la pared celular de estas, pudiendo adquirir valores de hasta un 20 % y como mínimo de un 2 % (Reid Grant, 1997).

Como se comentó en el apartado de metodología, no se calculó la cantidad de glucuronano presente en el alga porque no se detectó dicho polisacárido. Para poder cuantificarlo se debería realizar una extracción secuencial y una purificación a la pulpa reduciendo el pH. Hay autores que exponen que el contenido de glucuronano en el alga es de 2,5 % (Redouan et al., 2009). En este caso se asume que todo el glucuronano corresponde al ulvano.

2. RESULTADOS DE SIMULACIÓN

2.1. Productos principales y subproductos

El producto principal que se quiere producir es el biobutanol, esto se ha realizado a partir de la llamada fermentación acetona-butanol-etanol (ABE), proceso por el cual se producen simultáneamente estos productos a partir de azúcares mediante el uso de un microorganismo fermentativo (normalmente *C.acetobutylicum*) en un ratio molar de 3:6:1. La fermentación ABE ha experimentado un interés considerando al butanol como un posible biocombustible renovable. De ahí que se estén realizando numerosos estudios para la posible aplicación a nivel industrial.

El requisito necesario para que este producto pueda ser utilizado como biocombustible es que posea una pureza de más del 99,5 % (Mansur, Rehmann y Zohaib, 2010). El butanol obtenido es de 99,8 % de pureza.

Como subproducto se obtiene acetona al 82 % y etanol al 98 %. El ulvano también fue extraído de la planta junto con agua al 0,006 %. Existen otros productos como el acético

o el butírico, pero no se purificaron ni se exploraron su valor comercial porque no eran el objetivo del proyecto.

Un estudio que partía de arroz para la obtención de glucosa analizó tres tipos de pretratamiento para su máxima producción. Concluyó que el mejor pretratamiento fue la hidrólisis enzimática seguido del pretratamiento con ácido diluido, y por último la explosión a vapor. Y de la misma manera comparó a partir de los resultados obtenidos del pretratamiento el valor de glucosa utilizado en la fermentación, la materia prima que es pretratada enzimáticamente utiliza el 82 %, la pretratada con ácido un 78 % mientras que con la explosión a vapor es prácticamente nula. Concluyendo que el mejor pretratamiento era el de ácido diluido seguido de la hidrólisis enzimática, alrededor de un 100 % (Ranjan y Moholkar, 2013). No obstante, hay que tener en cuenta que industrialmente una hidrólisis enzimática no es una opción viable debido a su alto coste, por ello, en el presente trabajo se utilizó una hidrólisis ácida en dos pasos resultando en un 95 y un 68 % de utilización de glucosa y xilosa en la fermentación.

Van der Wall et al. (2013) realizó este proceso a partir del alga *Ulva Lactuca* utilizando dos microorganismos fermentativos diferentes, *C. acetobutylicum* y *C. beijerinckii*, siendo esta última la que producía más rendimiento de butanol. Sin embargo, se utilizó la primera de ellas debido a que la mayor cantidad que produce el microorganismo *C. beijerinckii* es debido al consumo de ramnosa, azúcar que no se ha tenido en cuenta como materia prima que entra en la fermentación puesto que se trata del principal componente del ulvano, componente que es extraído en la primera etapa del proceso y por ello, no se sometió a la etapa de fermentación.

Como producto final se producen 2.667 kg/h de butanol al 99,8 % de pureza, 678 kg/h de acetona al 82 %, 41 kg/h de etanol al 98 % y una corriente de agua y ulvano al 0,006 %. Por la vía termoquímica a partir del alga *Ulva lactuca*, (Okoli et al., 2016) obtuvo 4.572 kg/h de butanol al 96 % a partir de 45.631 kg/h. Es decir, 5.000 kg/h si partiese de la misma cantidad que se hizo en este trabajo (50.000 kg/h) de alga, valor dos veces mayor al obtenido en este trabajo, sin embargo, de menor pureza. Este valor puede ser debido al propio proceso termoquímico que no hace necesario la etapa de fermentación ABE.

Mediante la vía bioquímica, se obtuvo un valor parecido en lo que se refiere a butanol, pero bastante mayor en la producción de etanol y acetona, aproximadamente 1.638 kg/h de butanol puro, 634 kg/h de acetona pura y 312 kg/h de etanol al 92 % a partir de 36.529 kg/h de tallo de sorgo dulce, es decir, 2.242, 867 y 427 kg/h de butanol, acetona y etanol respectivamente a partir de tallo de sorgo dulce (Dehghanzad, Shafiei y Karimi, 2020). Haigh et al. (2018) obtuvo una producción de 7.097,4, 5.870 y 8.007 kg/h de butanol y 2.216, 198 y 3.368 kg/h de acetona a partir de 125.000 kg/h de yuca, maíz y paja de trigo, es decir, 2.838, 2.348 y 3.202 kg/h de butanol y 886, 79,2 y 1.347 kg/h de acetona a partir de 50.000 kg/h de yuca, maíz y paja de trigo en un proceso de pretratamiento, fermentación y purificación del producto. Como se observa estos últimos valores se acercan más al obtenido, sin embargo, todo depende de la materia prima y específicamente de todos los parámetros tenidos en cuenta durante el proceso, pero todos los autores coinciden en que este tipo de fermentación ABE, el principal producto que se obtiene es el butanol seguido de la acetona y por último el etanol.

2.2. Estudio de la viabilidad económica del proceso.

Se realizó una estimación económica de la planta de producción para el estudio de su viabilidad económica. En la Tabla 8 se recoge los principales costes de la planta.

Tabla 8. Resumen costes.

Resumen	
Coste de capital [millones €]	13
Coste de operación [millones €/año]	59
Coste de equipo [millones €]	23
Coste de instalación [millones €]	57
Costes materia prima (H₂SO₄, NaOH, alga, agua) [millones €/año]*	34

*Calculado según los precios obtenidos en (ECHEMI, 2020; ECHEMI.com, 2020; Roesijadi, Jones y Zhu, 2010; AEAS-AGA, 2013).

Como se observa en la Tabla 8, los costes de operación son los que presentan el valor más alto, esto es debido al coste de suministros (53 millones, casi el 90 % de los costes de operación). Los suministros abarcan la electricidad, agua refrigerante y vapor utilizado en la instalación para la producción del biocombustible, según los cálculos proporcionados por Aspen Economic Analyzer (AEA), el vapor de agua utilizado es el que más suma a esta cantidad. Los causantes de esto son las corrientes calentadas en la etapa de hidrólisis y de autohidrólisis, corrientes de gran cantidad de caudal que tienen que ser calentadas a grandes temperaturas, resultado coherente con los presentados por otros autores en los que la mitad de los costes son debidos a la utilización de suministros en la sección de pretratamiento (Carmona-García, Ortiz-Sánchez y Cardona Alzate, 2019).

Son variados los costes que presenta cada autor, un estudio llevado a cabo recientemente presentó un valor para el coste de capital en torno a 69 millones de € mientras que para los costes de operación y de suministros obtuvieron 110 y 100 millones de € al año para una planta de producción de ABE a partir de residuo sólido municipal, así mismo expuso que, de los costes de suministros era el vapor de agua el que aumentaba más este valor económico, mientras que el coste de materiales solo supuso 7 millones de €, el ratio de conversión producido es parecido al que se produce en este trabajo (Ashani, Shafiei y Karimi, 2020). Haigh et al. (2018) presenta valores mucho más altos (entorno a los 195 millones de €) en lo que se refiere al capital que debe ser invertido. Una biorrefinería planteada para la producción ABE y otros productos como biogás e hidrógeno en la que no se presenta la etapa de pretratamiento de la materia prima obtuvo un coste de capital de 230 millones, además de costes de materia de 26 millones, de operación 32 millones y de equipo 73 millones de € a partir de 50.000 kg/h de paja (Sanchez et al., 2017).

En cuanto a los costes de materia prima se consideraron los costes de ácido sulfúrico, hidróxido de sodio, el alga y los flujos de agua entrante, siendo el hidróxido el que más aporta a esta cantidad. Por último, Qureshi et al. (2013) presenta sus costes de capital, de operación, material, suministros, instalación y equipo en torno a 102, 100, 21, 45, 4 y 15 millones de € respectivamente. Hay que tener en cuenta que, en ninguno de estos artículos al no proceder a partir del alga, no realizan ninguna etapa de autohidrólisis.

La etapa más cara es la hidrólisis tanto en los costes de equipo como de suministros según los €/kg que se muestran en la Tabla 9. Esto es debido a que la etapa de hidrólisis concentra el mayor flujo junto con las mayores temperaturas del proceso, de ahí que se necesiten equipos más grandes y, por ejemplo, en el caso de los intercambiadores, más vapor de agua para calentar. De hecho, son los intercambiadores previos a los dos reactores de pretratamiento y la primera columna de destilación los equipos más caros, factor que queda reflejado en el coste de suministros (donde destaca la hidrólisis en primer lugar, seguido de la autohidrólisis y purificación). Los costes de instalación son importantes en la etapa de la etapa de purificación mientras que la etapa de fermentación presenta los costes más baratos en todas las clases.

Tabla 9. Coste de cada etapa expresado en €/kg de corriente de entrada de cada etapa.

ETAPA	Coste de equipo	Coste de instalación	Coste utilities
Autohidrólisis	0,16	1,01	0,007
Hidrólisis	0,45	1,06	0,03
Fermentación	0,03	0,06	0,0007
Purificación	0,38	1,08	0,003

Según los costes obtenidos de la planta se modelaron los beneficios. El precio de venta del butanol, etanol y acetona se comercializan según el valor del mercado actual mientras que será el ulvano el producto al que se le proponga un precio mínimo para cubrir gastos. Además de estos cuatro productos principales también se podrían comercializar otros productos como aceites o ácidos, pero no se tuvieron en cuenta. Para cubrir los costes de operación y de material (€/año) de la planta el ulvano se debería vender a 32 €/kg, valor menor al que lo venden en (Elicityl, 2020), mientras que los precios de butanol, etanol y acetona serían de 0,803, 0,750, 1,107 €/kg.

Habría que aumentar estos costes en un 0,17 más para poder afrontar los costes de capital, instalación y de equipos en diez años, es decir, 0,96, 0,9, 1,32 y 38 €/ kg de butanol, etanol, acetona y ulvano. Hay que tener en cuenta que el ulvano, aunque tenga un alto valor comercial, todavía no se vende a nivel industrial, por lo que no hay referencias claras a las que uno se pueda atener.

3. VALIDACIÓN DEL PROCESO

Este apartado de centrará concretamente en la validación de etapas de hidrólisis y fermentación.

La etapa de hidrólisis fue modelada según un trabajo que propone una hidrólisis en dos etapas, pero esta vez la conforman una explosión a vapor con ácido diluido y una posterior hidrólisis enzimática. Como materia prima utiliza bagazo de cerveza que, a diferencia del alga posee lignina y arabinano (Fraile Ramos, 2017). En la Tabla 10 se indican los resultados obtenidos por el autor y la desviación que se obtuvo respecto a esta modelándolos con la etapa de hidrólisis propuesta en este trabajo.

Tabla 10. Validación de la etapa de hidrólisis.

Caudal (kg/h)	Resultado obtenido por Fraile Ramos (2017)	Resultado obtenido con el modelo	Desviación (%)
Xilosa	3,542	3,57	0,7
Glucosa	10,773	10,63	1,3

La etapa de fermentación también fue validada a partir del trabajo publicado por Fraile Ramos (2017), pero al no tener datos suficientes sobre las conversiones que le corresponden a la xilosa y glucosa para la formación de butanol, acetona y butírico, se asumió que la corriente de entrada al fermentador está compuesta por glucosa solamente (se sumaron los caudales máxicos de xilosa y glucosa y se tomó como uno). En la Tabla 11, se muestra los resultados obtenidos por Fraile Ramos (2017), en el modelado y la desviación.

Tabla 11. Validación de la etapa de fermentación.

Caudal (kg/h)	Resultado obtenido por Fraile Ramos (2017)	Resultado obtenido con el modelo	Desviación (%)
Butanol	1,596	1,588	0,5
Acetona	0,587	0,578	1,5
Á. butírico	0,470	0,430	8

CONCLUSIONES

Los análisis realizados experimentalmente concluyeron que los principales componentes que forman parte de la estructura del alga en base seca son: cenizas (18,8-17,9 %), extractivos (3,4 %), celulosa (10,2 %) y hemicelulosa (17,8 %). Los monosacáridos detectados fueron la ramnosa (8 %), glucosa (6,8 %), xilosa (3,8 %) y los ácidos glucurónicos (2,4 %) e idurónicos (4,32 %). Así mismo de forma indirecta se concluyó la cantidad de los polisacáridos, ulvano (24,02 % en gramos de ramnosa por gramo de alga seca) y xiloglucano (5,24 % en gramos de xilosa por gramos de alga seca) que conforman el alga.

Se simuló una planta de producción de butanol cuyo alcance comprende desde la ruptura de los polisacáridos a azúcares fermentables hasta las etapas finales de purificación del biocombustible. La planta simulada se puede dividir en 4 grandes secciones: una extracción de ulvano, una hidrólisis ácida en dos pasos, una fermentación ABE utilizando el microorganismo *C. acetobutylicum* y una última etapa de purificación. Se obtuvieron 2.667, 678 y 41 kg/h de butanol, acetona y etanol al 99,8, 82 y 98 % respectivamente, a partir de 50.000 kg/h de alga seca *Ulva rigida*. Asimismo, se obtuvo una corriente de ulvano disuelto en agua de 50.200 kg/h. Otros componentes minoritarios que se obtuvieron a lo largo del modelo fueron ácido acético, butírico y otros alcoholes. Se obtuvo un coste de capital, operación, materiales, equipos e instalación de 13, 59, 34, 23, y 57 millones de €. Las etapas más caras del proceso son la autohidrólisis e hidrólisis debido a la cantidad de flujo y las temperaturas que manejan lo que produce un aumento de consumo de suministros, más concretamente de vapor de agua. Para cubrir los costes de operación y de material (€/año) de la planta el ulvano se debería vender a 32 €/kg, mientras que los precios de butanol, etanol y acetona serían de 0,803, 0,750, 1,107 €/kg.

Habría que aumentar estos costes en un 0,17 más para poder afrontar los costes de capital, instalación y de equipos en ocho años junto con los de operación y materiales, es decir, 0,97, 0,92, 1, y 38 €/kg de butanol, etanol, acetona y ulvano.

Se validaron las etapas de fermentación e hidrólisis con el empleo de una materia prima diferente al alga que realizó otro autor para verificar la utilidad del modelo realizado con otras corrientes de alimentación.

Como trabajo futuro se deberán realizar ensayos a escala laboratorio y en planta piloto para ajustar el ratio sólido-líquido necesarias en las etapas de autohidrólisis e hidrólisis, así como para mejorar la eficacia de las condiciones de las dos etapas ácidas de la hidrólisis (temperatura y acidez) para mejorar el rendimiento y la eficacia económica del proceso. Por otro lado, se debería estudiar en detalle la etapa de purificación para encontrar una solución que se comprometa con la calidad y el coste del producto para una buena optimización de la planta. A nivel de caracterización, se deberán realizar estudios para el análisis de glucuronano, almidón y proteínas del alga *Ulva rigida*.

REFERENCIAS

- AEAS-AGA, 2013. *Estudio de tarifas 2012*. 2013. S.l.: s.n.
- AEN/CTN, 1999. UNE-EN ISO 14453. Determinación de materias solubles en acetona. , no. Junio, pp. 9.
- AEN/CTN, 2002. UNE 57163-3. Parte tres: Determinación del contenido en humedad por el método de la estufa. No. Septiembre, pp. 4.
- AIN, 2020. European Algae Database. [en línea]. [Consulta: 22 abril 2020]. Disponible en: http://www.algae-network.eu/cms/?page_id=155.
- ALI AHMED BAKRUDEEEN, A., ADEL, M., KARIMIR, P. y PEIDAYESH, M., 2014. Pharmaceutical, cosmeceutical and traditional applications of marine carbohydrates. En: K. SE-KWON (ed.), *Advances in Food and Nutrition Research*. S.l.: s.n., pp. 197-220.
- APROMAR, 2019. La acuicultura en España. [en línea]. S.l.: Disponible en: <http://www.apomar.es/content/aquaculture-spain-2019>.
- ASHANI, P.N., SHAFIEI, M. y KARIMI, K., 2020. Biobutanol production from municipal solid waste: Technical and economic analysis. *Bioresource Technology*, vol. 308, pp. 1-9. ISSN 18732976. DOI 10.1016/j.biortech.2020.123267.
- ASTURNATURA, 2004. Usos y aplicaciones de las algas. [en línea]. [Consulta: 20 abril 2020]. Disponible en: <https://www.asturnatura.com/algas/usos-propiedades-algas.html>.
- BARBOT, Y.N., AL-GHAILI, H. y BENZ, R., 2016. A review on the valorization of macroalgal wastes for biomethane production. *Marine Drugs*, vol. 14, pp. 1-27. ISSN 16603397. DOI 10.3390/md14060120.
- BIKKER, P., VAN KRIMPEN, M.M., VAN WIKSELAAR, P., HOUWELING-TAN, B., SCACCIA, N., VAN HAL, J.W., HUIJGEN, W.J.J., CONE, J.W. y LÓPEZ-CONTRERAS, A.M., 2016. Biorefinery of the green seaweed *Ulva lactuca* to produce animal feed, chemicals and biofuels. *Journal of Applied Phycology*, vol. 28, pp. 3511-3525. ISSN 15735176. DOI 10.1007/s10811-016-0842-3.

BRUTON, T., LYONS, H., LERAT, Y., STANLEY, M. y RASMUSSEN, M.B., 2009. A Review of the Potential of Marine Algae as a Source of Biofuel in Ireland. *Sustainable Energy Ireland Dublin*. S.l.:

BURTIN, P., 2003. Nutritional Value of Seaweeds. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, pp. 498-503. ISSN 1579-4377.

CARMONA-GARCIA, E., ORTIZ-SÁNCHEZ, M. y CARDONA ALZATE, C.A., 2019. Analysis of the Coffee Cut Stems as Raw Material for the Production of Sugars for Acetone–Butanol–Ethanol (ABE) Fermentation: Techno-Economic Analysis. *Waste and Biomass Valorization*, vol. 10, pp. 3793-3803. ISSN 1877265X. DOI 10.1007/s12649-019-00632-x.

CASTRO-GONZÁLEZ, M.I., ROMO, F.P., PÉREZ-ESTRELLA, S. y CARRILLO-DOMÍNGUEZ, S., 1996. COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ALGA VERDE (*Ulva lactuca*). *Ciencias Marinas*, vol. 22, pp. 205-214. DOI <http://dx.doi.org/10.7773/cm.v22i2.853>.

CHATTOPADHYAY, K., MANDAL, P., LEROUGE, P., DRIOUICH, A., GHOSAL, P. y RAY, B., 2007. Sulphated polysaccharides from Indian samples of *Enteromorpha compressa* (Ulvales, Chlorophyta): Isolation and structural features. *Food Chemistry*, vol. 104, pp. 928-935. ISSN 03088146. DOI 10.1016/j.foodchem.2006.12.048.

CHEN, H., ZHOU, D., LUO, G., ZHANG, S. y CHEN, J., 2015. Macroalgae for biofuels production: Progress and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 47, pp. 427-437. ISSN 18790690. DOI 10.1016/j.rser.2015.03.086.

CHOI, W.Y., KANG, D.H. y LEE, H.Y., 2013. Enhancement of the saccharification yields of *Ulva pertusa* kjellmann and rape stems by the high-pressure steam pretreatment process. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, vol. 18, pp. 728-735. ISSN 12268372. DOI 10.1007/s12257-013-0033-x.

CRUZ, N., BUSTOS, C., AGUAYO, M.G., CLOUTIER, A. y CASTILLO, R., 2018. Impact of the chemical composition of *pinus radiata* wood on its physical and mechanical properties following thermo-hygro-mechanical densification. *BioResources*, vol. 13, no. 2, pp. 2268-2282. ISSN 19302126. DOI 10.15376/biores.13.2.2268-2282.

DANIELEWICZ, D., SURMA-ŚLUSARSKA, B., ŻUREK, G. y MARTYNIAK, D., 2015. Selected Grass Plants as Biomass Fuels and Raw Materials for Papermaking. Part I. Calorific Value

and Chemical Composition. *BioResources*, vol. 10, no. 4, pp. 8539-8551. ISSN 1930-2126. DOI 10.15376/biores.10.4.8539-8551.

DAVIDSON-ARNOTT, R.G.D. y GREENWOOD, B., 2003. Waves and sediment transport in the nearshore zone. *Coastal Zones and Estuaries*. S.l.: s.n., pp. 18.

DE PÁDUA, M., GROWOSKI FONTOURA, P.S. y MATHIAS, A.L., 2004. Chemical composition of *Ulvaria oxysperma* (Kützinger) bliding, *Ulva lactuca* (Linnaeus) and *Ulva fasciata* (Delile). *Brazilian Archives of Biology and Technology*, vol. 47, no. 1, pp. 49-55. ISSN 15168913. DOI 10.1590/s1516-89132004000100007.

DEHGHANZAD, M., SHAFIEI, M. y KARIMI, K., 2020. Whole sweet sorghum plant as a promising feedstock for biobutanol production via biorefinery approaches: Techno-economic analysis. *Renewable Energy*, vol. 158, pp. 332-342. ISSN 18790682. DOI 10.1016/j.renene.2020.05.037.

EATIP, 2012. El Futuro de la Acuicultura Europea. . S.l.:

ECHEMI.COM, 2020. Sulfuric acid price analysis. [en línea]. [Consulta: 4 julio 2020]. Disponible en: https://www.echemi.com/productsInformation/pid_Rock19440-sulfuric-acid.html.

ECHEMI, 2020. Caustic soda price analysis. [en línea]. [Consulta: 4 julio 2020]. Disponible en: <https://www.echemi.com/productsInformation/pd20150901041-caustic-soda-pearls.html>.

ELICITYL, 2020. Ulvan polysaccharides from *Ulva* sp. Fine grade. [en línea]. [Consulta: 6 julio 2020]. Disponible en: <https://www.elicityl-oligotech.com/604-ulvan-polysaccharides-from-ulva-sp--fine-grade.html>.

EMODNET, 2018. Macroalgae (seaweeds). [en línea]. [Consulta: 12 abril 2020]. Disponible en: <https://www.emodnet-humanactivities.eu/view-data.php>.

FAO, 2003. *A guide to the seaweed industry*. S.l.: s.n. ISBN 9251049580.

FAO, 2004. Alcance de la industria de las alga. [en línea]. [Consulta: 26 marzo 2020]. Disponible en: <http://www.fao.org/3/y5600s/y5600s07.htm>.

FAO, 2010. *Algae-based biofuels: applications and co-products*. S.l.: s.n. ISBN 978-92-5-106623-2.

FAO, 2018. *The state of world fisheries and aquaculture- Meeting the sustainable goals*. Rome: SOFIA. ISBN 978-92-5-130562-1.

FAO, 2019a. *Estadísticas de pesca y acuicultura*. S.l.: s.n.

FAO, 2019b. *Estadísticas de pesca y acuicultura 2017*. S.l.: s.n. ISBN 978-92-5-131669-6.

FERDOUSE, F., HOLDT, S.L., SMITH, R., MURÚA, P. y YANG, Z., 2018. *The global status of seaweed production, trade and utilization*. Rome: s.n. ISBN 978-92-5-130870-7.

FERNÁNDEZ-MONTERO, L., CUBERO, J., GALLARDO GARCÍA, T. y PÉREZ RUZAFÁ, I., 1998. Catálogo de la flora bentónica marina de la Ría Tina Menor y costa de Pechón (Cantabria). *Botanica Complutensis*, no. 22, pp. 83-100. ISSN 0214-4565. DOI 10.5209/BOCM.7283.

FOESA, 2013. Estrategia para el desarrollo sostenible de la acuicultura española. . S.l.:

FRAILE RAMOS, H.J., 2017. *Evaluación técnica de alternativas de pretratamiento y sacarificación de bagazo de cerveza*. S.l.: Universidad de Valladolid.

FUNDACIÓN OBSERVATORIO ESPAÑOL DE ACUICULTURA, 2013. Plan estratégico plurianual de la acuicultura Española 2014-2020.

GARCÍA GARCÍA, A.I., OTERO GOMEZ, S. y TORDESILLAS GÓMEZ, E., 2010. Patrimonio litoral de Cantabria. Guía del intermareal. Algas-invertebrados. . Santander:

GBIF, 2019. *Ulva rigida* C.Agardh dataset. [en línea]. [Consulta: 20 marzo 2020]. Disponible en: [https://www.gbif.org/search?q=ulva rigida](https://www.gbif.org/search?q=ulva+rigida).

HAIGH, K.F., PETERSEN, A.M., GOTTUMUKKALA, L., MANDEGARI, M., NALELI, K. y GÖRGENS, J.F., 2018. Simulation and comparison of processes for biobutanol production from lignocellulose via ABE fermentation. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol. 12, pp. 1023-1036. ISSN 1932104X. DOI 10.1002/bbb.

HAYKIRI-ACMA, H., YAMAN, S., ALKAN, M. y KUCUKBAYRAK, S., 2014. Mineralogical characterization of chemically isolated ingredients from biomass. *Energy Conversion and*

Management, vol. 77, pp. 221-226. ISSN 01968904. DOI 10.1016/j.enconman.2013.09.024.

İRKIN, L.C. y ERDUĞAN, H., 2015. Chemical composition of *Ulva rigida* C. Agardh from the Çanakale Strait (Dardanelles), Turkey. *Journal of Black Sea / Mediterranean Environment*, vol. 20, no. 2, pp. 114-121. ISSN 1304-9550.

JUNG, K.A., LIM, S.R., KIM, Y. y PARK, J.M., 2013. Potentials of macroalgae as feedstocks for biorefinery. *Bioresource Technology*, vol. 135, pp. 182-190. ISSN 18732976. DOI 10.1016/j.biortech.2012.10.025.

KARIDURAGANAVAR, M.Y., KITTUR, A.A. y KAMBLE, R.R., 2014. Polymer Synthesis and Processing. *Natural and Synthetic Biomedical Polymers*. 1. S.l.: Elsevier Inc., pp. 1-31. ISBN 9780123969835.

KHAMAISEH ISSA SAID, E., HAMID ABDUL, A., YUSOFF WAN MOHTAR, W. y KALIL SAHAID, M., 2013. Effect of some environment parameters on biobutanol production by *C acetobutylicum* in date fruit medium. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, vol. 16, no. 20, pp. 1145-1151. ISSN 1028-8880. DOI 10.3923/pjbs.2013.1145.1151.

KIDGELL, J.T., MAGNUSSON, M., DE NYS, R. y GLASSON, C.R.K., 2019. Ulvan: A systematic review of extraction, composition and function. *Algal Research*, vol. 39, pp. 1-15. ISSN 22119264. DOI 10.1016/j.algal.2019.101422.

KORZEN, L., ABELSON, A. y ISRAEL, A., 2016. Growth, protein and carbohydrate contents in *Ulva rigida* and *Gracilaria bursa-pastoris* integrated with an offshore fish farm. *Journal of Applied Phycology*, vol. 28. ISSN 15735176. DOI 10.1007/s10811-015-0691-5.

LIU, J., WU, M. y WANG, M., 2009. Simulation of the process for producing butanol from corn fermentation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 48, no. 11, pp. 5551-5557. ISSN 08885885. DOI 10.1021/ie900274z.

LLANO, T., GARCÍA-QUEVEDO, N., QUIJORNA, N., VIGURI, J.R. y COZ, A., 2015. Evolution of lignocellulosic macrocomponents in the wastewater streams of a sulfite pulp mill: A preliminary biorefining approach. *Journal of Chemistry*, vol. 2015, pp. 1-10. ISSN 20909071. DOI 10.1155/2015/102534.

MACÍAS SÁNCHEZ, C., 2019. *Depolimerización de extractos de macroalgas marinas para el análisis de polisacáridos sulfatados mediante HPLC*. S.l.: Universidad de Cantabria.

MANSUR, M.C., REHMANN, M.S. y ZOHAIB, M., 2010. ABE Fermentation of Sugar in Brazil. *Pumps*, vol. 4, pp. 17.

MARTÍNEZ-GIL, M., GALLARDO, T., DÍAZ, P. y BÁRBARA, I., 2007. Aportación al conocimiento de las algas marinas bentónicas del litoral comprendido entre el estuario del río Quejo y Punta de la Mesa, Noja, Cantabria, España. *Botanica Complutensis*, vol. 31, pp. 41-53. ISSN 02144565.

MENÉNDEZ VALDERREY, J.L. et al., 2004. *Ulva rígida*. [en línea]. [Consulta: 30 marzo 2020]. Disponible en: <https://www.asturnatura.com/especie/ulva-rigida.html>.

MENOYO, D., GALLARDO GARCÍA, T. y PÉREZ RUZAFÁ, I., 1998. Catálogo de la flora bentónica marina de Punta Sonabia a Punta Cotoño (Cantabria). *Botanica complutensis*, no. 22, pp. 101-112. ISSN 0214-4565. DOI 10.5209/BOCM.7284.

MUÑOZ ZAMORA, C. et al., 2017. Litoral de Granada. [en línea]. [Consulta: 20 marzo 2020]. Disponible en: <https://litoraldegranada.ugr.es/el-litoral/el-litoral-sumergido/flora/macroalgas/algas-verdes/ulva-rigida/>.

MURPHY, F., DEVLIN, G., DEVERELL, R. y MCDONNELL, K., 2013. Biofuel production in ireland-an approach to 2020 targets with a focus on algal biomass. *Energies*, vol. 6, pp. 6391-6412. ISSN 19961073. DOI 10.3390/en6126391.

NIELL, F.X., 1972. Situación actual y perspectivas del aprovechamiento de las algas marinas en españa. *Publicaciones Técnicas de la Dirección General de Pesca*, vol. 10, pp. 365-396.

OKOLI, C.O., ADAMS, T.A., BRIGLJEVIĆ, B. y LIU, J.J., 2016. Design and economic analysis of a macroalgae-to-butanol process via a thermochemical route. *Energy Conversion and Management*, vol. 123, pp. 410-422. ISSN 01968904. DOI 10.1016/j.enconman.2016.06.054.

OLASEHINDE, T.A., MABINYA, L. V., OLANIRAN, A.O. y OKOH, A.I., 2019. Chemical characterization, antioxidant properties, cholinesterase inhibitory and anti-

amyloidogenic activities of sulfated polysaccharides from some seaweeds. *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre*, vol. 18, pp. 1-10. ISSN 22126198. DOI 10.1016/j.bcdf.2019.100182.

PEZOA-CONTE, R., LEYTON, A., ANUGWOM, I., VON SCHOULTZ, S., PARANKO, J., MÄKI-ARVELA, P., WILLFÖR, S., MUSZYŃSKI, M., NOWICKI, J., LIENQUEO, M.E. y MIKKOLA, J.P., 2015. Deconstruction of the green alga *Ulva rigida* in ionic liquids: Closing the mass balance. *Algal Research*, vol. 12, pp. 262-273. ISSN 22119264. DOI 10.1016/j.algal.2015.09.011.

PRABHU, M., CHEMODANOV, A., GOTTLIEB, R., KAZIR, M., NAHOR, O., GOZIN, M., ISRAEL, A., LIVNEY, Y.D. y GOLBERG, A., 2019. Starch from the sea: The green macroalga *Ulva ohnoi* as a potential source for sustainable starch production in the marine biorefinery. *Algal Research*, vol. 37, no. 37, pp. 215-227. ISSN 22119264. DOI 10.1016/j.algal.2018.11.007.

PROCENTESE, A., RAGANATI, F., OLIVIERI, G., RUSSO, M.E., SALATINO, P. y MARZOCHELLA, A., 2015. Continuous xylose fermentation by *Clostridium acetobutylicum* - Assessment of solventogenic kinetics. *Bioresource Technology*, vol. 192, pp. 142-148. ISSN 18732976. DOI 10.1016/j.biortech.2015.05.041.

QURESHI, N., SAHA, B.C., COTTA, M.A. y SINGH, V., 2013. An economic evaluation of biological conversion of wheat straw to butanol: A biofuel. *Energy Conversion and Management*, vol. 65, pp. 456-462. ISSN 01968904. DOI 10.1016/j.enconman.2012.09.015.

RAJENDRAN, K., KANKANALA, H.R., LUNDIN, M. y TAHERZADEH, M.J., 2014. A novel process simulation model (PSM) for anaerobic digestion using Aspen Plus. *Bioresource Technology*, vol. 168, pp. 7-13. ISSN 18732976. DOI 10.1016/j.biortech.2014.01.051.

RANJAN, A. y MOHOLKAR, V.S., 2013. Comparative study of various pretreatment techniques for rice straw saccharification for the production of alcoholic biofuels. *Fuel*, vol. 112, pp. 567-571. ISSN 00162361. DOI 10.1016/j.fuel.2011.03.030.

RAY, B., 2006. Polysaccharides from *Enteromorpha compressa*: Isolation, purification and structural features. *Carbohydrate Polymers*, vol. 66, pp. 408-416. ISSN 01448617. DOI 10.1016/j.carbpol.2006.03.027.

REDOUAN, E., CEDRIC, D., EMMANUEL, P., MOHAMED, E.G., BERNARD, C., PHILIPPE, M., CHERKAOUI, E.M. y JOSIANE, C., 2009. Improved isolation of glucuronan from algae and the production of glucuronic acid oligosaccharides using a glucuronan lyase. *Carbohydrate Research*, vol. 344, pp. 1670-1675. ISSN 00086215. DOI 10.1016/j.carres.2009.05.031.

REID GRANT, J., 1997. *Plant biochemistry*. S.I.: Academic Press. ISBN 978-0-12-214674-9.

ROBIC, A., RONDEAU-MOURO, C., SASSI, J.F., LERAT, Y. y LAHAYE, M., 2009. Structure and interactions of ulvan in the cell wall of the marine green algae *Ulva rotundata* (Ulvales, Chlorophyceae). *Carbohydrate Polymers*, vol. 77, no. 2, pp. 206-216. ISSN 01448617. DOI 10.1016/j.carbpol.2008.12.023.

ROESIYADI, G., JONES, S.B. y ZHU, Y., 2010. Macroalgae as a Biomass Feedstock : A Preliminary Analysis. . S.I.:

SANCHEZ, A., VALDEZ-VAZQUEZ, I., SOTO, A., SÁNCHEZ, S. y TAVAREZ, D., 2017. Lignocellulosic n-butanol co-production in an advanced biorefinery using mixed cultures. *Biomass and Bioenergy*, vol. 102, pp. 1-12. ISSN 18732909. DOI 10.1016/j.biombioe.2017.03.023.

SIDDHANTA, A.K., CHHATBAR, M.U., MEHTA, G.K., SANANDIYA, N.D., KUMAR, S., OZA, M.D., PRASAD, K. y MEENA, R., 2011. The cellulose contents of Indian seaweeds. *Journal of Applied Phycology*, vol. 23, pp. 919-923. ISSN 09218971. DOI 10.1007/s10811-010-9599-2.

SUDHAKAR, K., MAMAT, R., SAMYKANO, M., AZMI, W.H., ISHAK, W.F.W. y YUSAF, T., 2018. An overview of marine macroalgae as bioresource. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 91, pp. 165-179. ISSN 18790690. DOI 10.1016/j.rser.2018.03.100.

TAPPI, 2000. Fibrous Materials and Pulp Testing T 1-200 Series. Test Method T 249 cm-00 Carbohydrate composition of extractive-free wood and wood pulp by gas-liquid chromatography.

TSUBAKI, S., OONO, K., HIRAOKA, M., UEDA, T., ONDA, A., YANAGISAWA, K. y AZUMA, J.I., 2013. Hydrolysis of green-tide forming *Ulva* spp. by microwave irradiation with polyoxometalate clusters. *The Royal Society of Chemistry*, pp. 1-7. ISSN 14639270. DOI 10.1039/c3gc42027b.

VAN DER WAL, H., SPERBER, B.L.H.M., HOUWELING-TAN, B., BAKKER, R.R.C., BRANDENBURG, W. y LÓPEZ-CONTRERAS, A.M., 2013. Production of acetone, butanol, and ethanol from biomass of the green seaweed *Ulva lactuca*. *Bioresource Technology*, vol. 125, pp. 431-437. ISSN 18732976. DOI 10.1016/j.biortech.2012.10.094.

VERMA, R., DEHURY, P., BHARTI, A. y BANERJEE, T., 2018. Liquid-liquid extraction, COSMO-SAC predictions and process flow sheeting of 1-butanol enhancement using mesitylene and oleyl alcohol. *Journal of Molecular Liquids*, vol. 265, pp. 824-839. ISSN 01677322. DOI 10.1016/j.molliq.2018.06.088.

WAHAB, R., MUSTAFA, M.T., SALAM, M.A., SUDIN, M., SAMSI, H.W. y RASAT, M.S.M., 2013. Chemical Composition of Four Cultivated Tropical Bamboo in Genus *Gigantochloa*. *Journal of Agricultural Science*, vol. 5, no. 8, pp. 66-75. ISSN 1916-9752. DOI 10.5539/jas.v5n8p66.

XUNTA DE GALICIA, 2008. *Ulva rígida*. [en línea]. [Consulta: 31 marzo 2020]. Disponible en: <https://deondenon.xunta.gal/en/pescaderias-products/which-products-do-this-mark-offers-me/algas/especie?id=569>.

YAICH, H., GARNA, H., BESBES, S., PAQUOT, M., BLECKER, C. y ATTIA, H., 2011. Chemical composition and functional properties of *Ulva lactuca* seaweed collected in Tunisia. *Food Chemistry*, vol. 128, no. 4, pp. 895-901. ISSN 03088146. DOI 10.1016/j.foodchem.2011.03.114.

YOUNG, J.H. y KYOUNG, K.H., 2010. Acidic pretreatment. *Pretreatment of biomass*. Korea: Elsevier Inc., pp. 27-50. ISBN 978012800396.

YU-QING, T., MAHMOOD, K., SHEHZADI, R. y ASHRAF, M.F., 2016. Ulva Lactuca and its Polysaccharides: Food and Biomedical Aspects. *Journal of Biology*, vol. 6, no. 1, pp. 140-151.

ZHIYOU, W., SCHULIN, C., WEI, L. y LIU, C., 2007. Value-Added products from animal manure. En: S.-T. YANG (ed.), *Bioprocessing for value-added products from renewable resources*. USA: Elsevier Science, pp. 629-651. ISBN 978-0-444-52114-9.