

Título: “Concentración de miscelas de aceite de microalgas/solvente utilizando membranas de nanofiltración”

Firman, Leticia R. ^a; Campo Mengoni, Camila P. ^a, Torres Juan J. ^a, Ochoa Nelio A. ^b, Pagliero Cecilia L. ^a

^a GTAP- IITEMA – CONICET – UNRC - Ruta 36 Km 601. 5800, Río Cuarto, Cba. Argentina.

^b INFAP- CONICET – UNSL, Chacabuco y Pedernera, 5700 San Luis, Argentina.

lfirman@ing.unrc.edu.ar

Resumen

El biodiesel ofrece ventajas sobre los combustibles fósiles al ser renovable, menos contaminante y compatible con motores diésel. Este biocombustible se obtiene a partir de recursos naturales, principalmente aceites vegetales y grasas animales. Este trabajo presenta los resultados preliminares de la investigación sobre el potencial del aceite de microalgas, como triglicéridos alternativos para la producción de biodiesel. Las microalgas pueden cultivarse en diversos medios y condiciones, con alta productividad y adaptabilidad, pero el elevado costo para la obtención del aceite de las mismas para la producción de biodiesel es un desafío. La tecnología de membranas es un método prometedor que puede ser usado para la concentración de mezclas aceite/solvente. Este proceso es respetuoso con el medio ambiente, la técnica es simple, es fácilmente escalable y aunque los costos de inversión de capital inicial son elevados, los costos operativos son relativamente bajos. Además, esta tecnología permite trabajar en forma continua o discontinua y a temperatura ambiente.

Se presentan los resultados de dos membranas de nanofiltración (NF) usadas para estas miscelas: una membrana compuesta, preparada en nuestros laboratorios (M1) y una comercial (Puramen 280) (M2). Se estudió la permeabilidad en distintos solventes (etanol, metanol) y la permeación de miscelas (aceite de microalgas/solvente) utilizando aceite comercial (Thrive) y etanol en diferentes concentraciones (2-10 g/L). Los resultados preliminares muestran que la membrana preparada en nuestros laboratorios presenta mejores características permeoselectivas ($J^* \sim 35-44 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$, $\%R=55-59 \%$ a $\Delta p=20 \text{ bar}$ y $T=20^\circ\text{C}$).

Palabras clave: Tecnología de Membranas, Nanofiltración, Microalgas, Biodiesel

INTRODUCCIÓN

El uso de combustibles fósiles ha generado preocupaciones sobre la sostenibilidad ambiental y la seguridad energética. En este contexto, el biodiesel se destaca como una alternativa prometedora por ser renovable, producir menos emisiones de gases de efecto invernadero, ser biodegradable, menos tóxico y poder utilizarse en motores diésel existentes. Sin embargo, su adopción enfrenta desafíos relacionados con los costos de producción, influenciados por el precio de la materia prima y los gastos operativos.

Tradicionalmente, el biodiesel se ha producido a partir de aceites vegetales y grasas animales [6],[7]. Sin embargo, la disponibilidad limitada de estos recursos cuestiona su capacidad para satisfacer la demanda creciente de combustibles. En respuesta a esta limitación, las microalgas han surgido como una fuente superior de lípidos para la producción de biodiesel, debido a su rápido crecimiento, alto contenido lipídico y capacidad para ser cultivadas en ambientes diversos,

como aguas residuales o salinas, sin competir con tierras agrícolas [1],[2],[5],[8].

A pesar de estas ventajas, la producción comercial de biodiesel de microalgas enfrenta desafíos técnicos y económicos. Los métodos tradicionales de extracción de lípidos son costosos y demandan mucha energía. La nanofiltración (NF) resulta una tecnología prometedora para la concentración de aceite de microalgas. Las membranas de NF tienen la capacidad de retener selectivamente los lípidos, permitiendo una separación eficiente del solvente y la concentración del aceite en un solo paso, lo que podría reducir los costos y mejorar la eficiencia energética [3],[4].

Este estudio se enfoca en la aplicación de membranas poliméricas de nanofiltración para la concentración de aceite de microalgas a partir de mezclas de aceite/etanol, con el objetivo de evaluar su potencial para la producción de biodiesel. A través de la comparación del rendimiento de membranas comerciales y desarrollada en laboratorio, buscamos

identificar las mejores condiciones para optimizar el proceso de concentración de aceite y hacer más viable la producción de biodiesel a partir de microalgas. Este enfoque no solo puede contribuir a la reducción de costos y a la mejora de la eficiencia en la producción de biodiesel, sino que también tiene el potencial de impulsar el desarrollo de soluciones energéticas más sostenibles y respetuosas con el medio ambiente.

OBJETIVOS

Contribuir al avance en la producción de biodiesel de tercera generación a través del desarrollo y la aplicación de tecnologías de membranas innovadoras que mejoren la calidad del producto, optimicen la eficiencia económica del proceso y promuevan la sostenibilidad ambiental.

La hipótesis principal es que se pueden desarrollar y aplicar membranas con características adecuadas para ser utilizadas en la concentración de mezclas aceite de microalgas /solventes para la obtención de biodiesel de tercera generación.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de las membranas:

La membrana compuesta de NF consiste de una membrana asimétrica soporte (MA) de polifluoruro de divinilideno (PVDF) que fue sintetizada utilizando el proceso de inversión de fase. Luego, la superficie de la MA fue cubierta con soluciones de goma siliconada (8% w/w siloc y 2% w/w de keratina en hexano).

La membrana comercial Puramen 280 (M2) es una membrana de NF de polimida, especialmente utilizada para su aplicación con solventes orgánicos. El corte de peso molecular (MWCO) en esta membrana es de 280 g/mol.

Equipamiento experimental:

Las experiencias de permeación se realizaron con una celda de extremo cerrado (Sterlitech HP 4750, USA) de acero inoxidable, con un volumen inicial de solución de 250 ml.

Procedimiento experimental y analítico:

El flujo a través de la membrana se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$J = \frac{1}{A} \frac{\Delta V}{\Delta t} \quad \text{Ec. (1)}$$

Donde J es el flujo de permeado ($\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$), ΔV el volumen permeado recolectado en el tiempo Δt (horas) y A es el área de la membrana (m^2). La permeabilidad de solvente puro (etanol, metanol) L_h se obtuvo a partir de la pendiente de la curva que resulta de graficar el flujo volumétrico del solvente en función de la presión de transmembrana aplicada ($\Delta p = 5\text{-}20$ bar, $T \sim 20^\circ\text{C}$). Se utilizó la ecuación:

$$L_h = \frac{J}{\Delta P} \quad \text{Ec. (2)}$$

Donde L_h es la permeabilidad ($\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$) y ΔP es la diferencia de presión de transmembrana aplicada (bar).

Las mezclas fueron preparadas a partir de aceite de microalgas comercial ("Thrive") y solvente (etanol) en diferentes concentraciones (2-10 g/L), bajo las condiciones de $\Delta p = 20$ bar, $T = 20^\circ\text{C}$ y 750 rpm. La concentración de aceite en la alimentación (C_a) y permeado (C_p) se determinaron por cromatografía gaseosa (cromatógrafo de gases con detector FID, Perkin Elmer Clarus 580) bajo una modificación de la técnica ASTM D6548. El porcentaje de retención de aceite se determinó a partir de la siguiente ecuación:

$$\%R = \left(1 - \frac{C_p}{C_a}\right) \times 100 \quad \text{Ec. (3)}$$

RESULTADOS

En la Tabla 1 se muestran las permeabilidades de los solventes puros (etanol y metanol) en las membranas estudiadas (M1 y M2).

Tabla 1: Permeabilidad de los solventes [$\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$]

Solvente	M1	M2
Etanol	1	0,19
Metanol	8,45	1,05

En la Tabla 2 se muestran las características permeoselectivas obtenidas durante las experiencias realizadas, de las membranas M1 y M2.

En la Figura 1 se representa el comportamiento del flujo de permeado en función del tiempo, utilizando diferentes concentraciones de mezcla de aceite de microalgas/solvente alimentada (2, 5 y 10 [g/l]), bajo las condiciones de $\Delta p = 20$ bar, $T = 20^\circ\text{C}$ y 750 rpm, para las dos membranas en estudio.

Tabla 2: Concentraciones de alimentación y permeado y porcentaje de retención utilizando miscela aceite/etanol

Membrana	Ca [mg/l]	Cp [mg/l]	%R
M1	2	0,820	59,05
	5	2,240	55,20
	10	4,230	57,70
M2	2	0,040	98,00
	5	0,095	98,10
	10	0,063	99,37

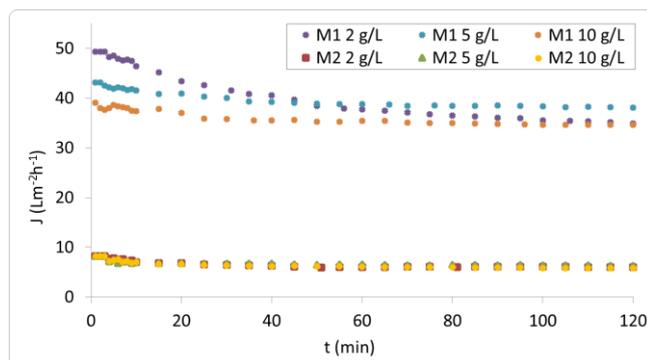


Figura 2: Flujo de permeado con el tiempo para diferentes concentraciones de miscelas (aceite/etanol), en membranas M1 y M2.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Los estudios de permeación realizados con solventes revelan que la membrana M1 exhibe una mayor permeabilidad en etanol y metanol. Durante las pruebas con miscelas, se observó un comportamiento consistente en el que el flujo de permeado disminuye suavemente a lo largo del tiempo hasta estabilizarse alrededor de los 18 minutos. Este patrón es indicativo de fenómenos de ensuciamiento de la membrana, como la polarización por concentración, el bloqueo de poros, la formación de una capa de gel, etc.

En cuanto a la retención de aceite de microalgas, ambas membranas mantienen una capacidad de retención de aceite relativamente constante, independientemente de la concentración inicial de la miscela.

Se concluye que la membrana M1 posee características permeoselectivas superiores. Con un flujo de permeado (J^*) en el rango de 35-44 $Lm^{-2}h^{-1}$ y un porcentaje de retención (%R) de 55-59% a una presión de 20 bar y una temperatura de 20°C, ya que la M1 supera a la M2 en términos de flujo de permeado, siendo entre 5 a 6 veces mayor. Aunque las retenciones de la M1 son menores que las de la M2, su capacidad para manejar un flujo considerablemente mayor la convierte en una opción más eficiente para la

separación y concentración de aceite de microalgas en aplicaciones de biodiesel.

Los resultados de este estudio demostraron que la concentración de aceite a partir de miscela aceite de microalgas/etanol, utilizando tecnología de membranas, resulta un método eficiente y prometedor para su aplicación industrial.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Agbulut, U., Sirohi, R., Lichtfouse, E., Chen, W., Len, C., Loke Show, P., Tuan Le, A., Nguyen, X.P., Hoang, A.T (2023). Microalgae bio-oil production by pyrolysis and hydrothermal liquefaction: Mechanism and characteristics. *Bioresource Technology* 376, 128860.
- [2] Dancs, G., Kakucska, G., Dobranyi, S., Ecker, J., Fülöp, L (2023). Efficient method for the determination of the neutral lipid content of oil-producing microalgae strains required for biodiesel. *Fuel* 331, 125831.
- [3] Firman, L.R., Ochoa, N.A., Marchese, J., Pagliero, C. (2017). Simultaneous improvement in solvent permeability and deacidification of soybean oil by nanofiltration. *J. Food. Sci. Technol.*, (2):398-407.
- [4] Gu, S., Li, S., Xu, Z. (2024). Organic solvent nanofiltration membranes for separation in non-polar solvent system. *Green Energy & Environment*.
- [5] Sanjurjo, C. Oulego, P., Bartolome, M., Rodríguez, E., Gonzalez, R., Hernandez Battez, A. (2024). Biodiesel production from the microalgae *Nannochloropsis gaditana*: Optimization of the transesterification reaction and physicochemical characterization. *Biomass and Bioenergy* 185, 107240.
- [6] Simsek, S., Uslu, S., Simsek, H. (2022). Proportional impact prediction model of animal waste fat-derived biodiesel by ANN and RSM technique for diesel engine *Energy*, 239, 122389.
- [7] Wang, X., Yang, K., Cai, R., ChenYang Y., Huang Z., Han, B. (2022). Optimization and kinetics of biodiesel production from soybean oil using new tetraethylammonium ionic liquids with amino acid-based anions as catalysts. *Fuel* 324, 124510.
- [8] Yang, Y., Ge, S., Pan, Y., Qian, W., Wang, S., Zhang, J., Zhuang, L. (2023). Screening of microalgae species and evaluation of algal-lipid stimulation strategies for biodiesel production. *Science of the Total Environment* 857, 159281.