

POLITECNICO DI MILANO

FACOLTÀ DI INGEGNERIA DEI PROCESSI INDUSTRIALI
Laurea Specialistica in Ingegneria Chimica



**PRODUZIONE DI ENERGIA
ED ELETTRICITÀ
DA ALGHE**

Relatore: Prof. Stefano Consonni
Correlatore: Ing. Federico Viganó

Tesi di laurea di
Antonio Mazzitelli
matr. n° 719490

Anno Accademico 2009/2010

Non vi è oramai una pubblicazione nella letteratura scientifica, si può azzardare, che non introduca il proprio lavoro facendo cenno ai due principali motori della ricerca di settore: la necessità di far fronte ad una crescente domanda di energia (accompagnata da un aumento del prezzo del petrolio, che, attraversata la recente crisi economica, pare riprendere il suo corso) e la diffusa preoccupazione verso i cambiamenti climatici ed i loro effetti[1]. A tali esigenze si sommano, inoltre, le pressioni della difficile congiuntura geopolitica, tali da spingere gli stati tradizionalmente importatori di petrolio a ridurre la propria dipendenza[2]. A fronte di queste premesse, università, centri di ricerca e compagnie (mature e start-up), affrontano la sfida volta allo sviluppo di fonti alternative per la produzione di energia. Le alghe possono essere la risposta alle esigenze di cambiamento che si stanno consolidando. Si tratta, in qualche modo, di un ritorno al passato: le prime pubblicazioni a riguardo vantano oltre mezzo secolo; gli studi più datati si sono concentrati sulle tecniche di coltivazione[3] ed ora riaffiorano grazie al rinnovato interesse interesse promosso dalla *quest for energy*. Le alghe sono organismi fotosintetici che hanno il beneficio di crescere velocemente in un molteplice range di condizioni ambientali (mostrandosi pertanto adatte ad un impiego diffuso in vaste aree del pianeta), nutrendosi, mediante il più classico dei processi biochimici, del più discusso gas serra, l'anidride carbonica. La *versatilità* è, a parere dell'autore, il fattore chiave di successo di tale risorsa: svariate sono le condizioni operative che ne consentono la crescita, innumerevoli sono le specie, ampie sono le caratteristiche, per composizione, della biomassa prodotta. Tale versatilità trova i suoi fondamenti ne:

LA VARIA NATURA DEI PRODOTTI ESTRAIBILI la biomassa è in grado di fornire carboidrati, lipidi, proteine, oltre a specifici metaboliti ed idrogeno, con una complessa distribuzione in funzione della specie impiegata. Ne consegue un ampio spettro di possibili applicazioni sia nella produzione di energia, che nella nutraceutica, nella farmaceutica, nella agricoltura. L'ampiezza e molteplicità delle specie esistenti, mediate attraverso l'ingegnerizzazione sia dei sistemi di classificazione che delle funzionalità delle famiglie algali, possono aprire la strada verso un significativo impiego della risorsa a fini produttivi ed energetici[4];

L'AMPIO SPETTRO DI TECNOLOGIE DI CONVERSIONE dell'energia applicabili in funzione dei prodotti desiderati, delle condizioni di coltivazione, delle specie utilizzate: è possibile, infatti, ricorrere a diverse tecniche di trasformazione della biomassa e dei suoi componenti nelle varie forme di energia.

Alla luce delle motivazioni sopra elencate, la singola specie algale si presenta come una sorta di *micro-bioraffineria*, capace di una produzione estremamente differenziata se rapportata alla semplicità della sua struttura. Non può, quindi, che risultare ovvio che i processi di estrazione e conversione dei prodotti richiedano, con il dovuto scale-up, lo sviluppo di bioraffinerie capaci di valorizzare la poliedricità di tali organismi vegetali. L'attenzione di questo lavoro si è concentrata a lungo sulle microalghe proprio in virtù della loro più ampia versatilità. Le microalghe, possiedono, infatti, la peculiare capacità di produrre lipidi, invece fortemente ridotta nelle più comuni macroalghe. Ciò offre importanti opportunità per la produzione di energia nella forma di biocarburanti, spiegando le ragioni che hanno guidato la ricerca di settore verso le specie micro[5]. Non è, tuttavia, trascurabile il potenziale insito nelle alghe di grandi dimensioni di costituire una risorsa sostenibile di energia, cui già in passato è stata dedicata attenzione[6]. Per tali ragioni questo lavoro dedica una sezione ad esse, indagandone tecniche di coltivazione, prodotti estraibili e tecnologie di conversione al pari delle microalghe.

Se la versatilità rappresenta l'elemento vincente tra le proprietà delle alghe, introduce, d'altra parte, una estrema complessità e variabilità di processi e tecniche applicabili per la loro valorizzazione. Tale complessità risulta, allo stato dell'arte, amplificata dalla ancora ridotta conoscenza della disciplina della conversione dell'energia, unitamente alle incertezze circa la coltivazione ed i risultati di questa in termini di produttività e stabilità. Ne deriva una grande dispersione di dati in letteratura scientifica, nonché una grande diluizione degli sforzi dei gruppi di ricerca nella direzione di molteplici idee di impiego. Altrettanto incerte, data l'assenza di test almeno a livello pilota (salvo alcuni rari casi, tuttavia intrappolati nella inevitabile riservatezza che distingue la ricerca di imprese di iniziativa privata) sono le soluzioni di processo che, per effetto delle caratteristiche finora menzionate, presentano elevata variabilità. L'incertezza dovuta alle tecniche di conversione, sia biochimica, che termochimica, anche se più o meno mature se applicate ad altre risorse, risulta aggravata dalla attuale dispersione di prove di laboratorio, non sistematiche, ma effettuate su specie puntuali per testarne l'applicabilità ed i prodotti. Il presente lavoro persegue l'obiettivo di orientarsi all'interno del dedalo di informazioni e risultati presenti in letteratura. Consta di due parti: la prima affronta lo

STATO DELL'ARTE DELLE TECNOLOGIE DELLE ALGHE , ovvero della loro coltivazione e conversione in energia; si propone di indagare le direzioni percorse finora dalla ricerca, i suoi risultati, le criticità e le linee di prossimo sviluppo per il consolidamento delle conoscenze finì all'impiego industriale, con particolare attenzione agli usi energetici, di microalghe. Una apposita sezione è, altresì, dedicata alle macroalghe, con riguardo alle loro specificità qualitative e quantitative. La seconda parte tratta, invece, la

SIMULAZIONE ED ANALISI DI SISTEMI DI PRODUZIONE DELL'ENERGIA

da microalghe, ovvero calcola, sulla base di dati estratti dalla letteratura, bilanci di energia e materia, per diverse opzioni di coltivazione, approvvigionamento di nutrienti e risorse, raccolto e separazione, tecniche di conversione. L'obiettivo è quello di valutare gli output di processo, con particolare attenzione alla capacità di produrre energia netta, prodotti ad alto valore aggiunto, nonché di fornire una misura della sostenibilità ambientale delle differenti varianti di processo. Tali simulazioni vengono effettuate mediante un opportuno modello che consente, pertanto, di approcciare in maniera organica, ma sintetica e razionale, le molteplici idee di processo proposte in letteratura. Nella sezione dedicata alla analisi sarà, quindi, possibile individuare opportunità e criticità per ciascuna delle soluzioni analizzate.

Chiude il lavoro una riflessione dedicata alla competitività della biomassa algale sull'attuale mercato in relazione alla sua capacità di tradursi, mediante opportuni schemi di conversione, in energia ed elettricità.

Il lavoro si sviluppa lungo i seguenti capitoli:

CAPITOLO PRIMO *Introduzione alle alghe*: si articola in due sezioni dedicate alle specie micro e macro; fornisce un quadro rappresentativo delle caratteristiche delle alghe quali potenziali fonti di energia e della loro competitività rispetto ad altre biomasse;

CAPITOLO SECONDO *Ficologia e tecniche di coltivazione*: tratta elementi di classificazione e biologia algale, identificando le specie più adatte all'impiego a fini energetici; mostra, inoltre, le possibili tecniche di coltivazione e evidenzia le variabili significative per massimizzarne la produttività;

CAPITOLO TERZO *Tecniche di conversione dell'energia*: affronta i metodi di conversione biochimica e termochimica applicabili alle microalghe, mostrandone le caratteristiche ed i prodotti; evidenzia inoltre il know-how consolidato circa la digestione anaerobica di macroalghe ed estende ad essa i processi di conversione introdotte per le specie micro;

CAPITOLO QUARTO *Strategie per sostenere lo sviluppo della tecnologia* spiega le possibili soluzioni di integrazione della coltivazione di alghe in impianti pre-esistenti, quali quelli destinati alla produzione di energia elettrica, al trattamento delle acque, all'allevamento intensivo on-shore ed in mare aperto. Viene, inoltre, introdotta la visione di bioraffineria quale strategia di impiego ottimale di biomasse microalgali, mostrandone l'ampiezza di prodotti ottenibili;

CAPITOLO QUINTO *Modelli di valutazione delle configurazioni di processo per la produzione di energia ed elettricità*: illustra la simulazione della combinazione di diverse opzioni di processo, fornendo i risultati di bilanci di materia ed energia utili alla valutazioni di tali configurazioni;

CAPITOLO SESTO *Analisi dei risultati*: affronta l'analisi delle simulazioni di processo effettuate, segnalando opportunità e criticità inerenti la coltivazione, gli schemi di conversione dell'energia ed produzione di energia e l'impatto di essi sull'ambiente; alla luce dei risultati emersi viene analizzata la competitività della biomassa algale stimando il costo massimo ammissibile di tale risorsa per ciascuna soluzione di conversione proposta.

INDICE

1	INTRODUZIONE ALLE ALGHE	13
2	FICOLOGIA E TECNICHE DI COLTIVAZIONE	18
2.1	Biologia e classificazione	18
2.1.1	Microalghe	18
2.1.2	Macroalghe	22
2.2	Sistemi di coltivazione di massa	23
2.2.1	I vivai circolari all'aperto	26
2.2.2	Fotobioreattori	26
2.2.3	Coltivazione in mare di macroalghe	27
2.2.4	Barriere allo scale-up	33
3	TECNICHE DI CONVERSIONE DELL'ENERGIA DA ALGHE	35
3.1	Downstream processing per microalghe: raccolta, essiccamento, frazionamento	35
3.1.1	Metodi per la raccolta	36
3.1.2	Essiccamento ed estrazione di biofuel e dei metaboliti	38
3.2	Conversione termochimica	39
3.2.1	Gassificazione	39
3.2.2	Liquefazione	41
3.2.3	Pirolisi	43
3.3	Conversione Biochimica	44
3.4	Produzione di energia da Macroalghe	49
3.4.1	Uno schema di produzione di elettricità	50
3.4.2	Produzione di elettricità da biogas	50
3.4.3	Estrazione di biocarburanti	52
3.4.4	Note sulla composizione ed il comportamento termochimico delle macroalghe	52
4	STRATEGIE PER LO SVILUPPO DELLA TECNOLOGIA	54
4.1	Integrazione con altri impianti	54
4.1.1	Integrazione con impianti di produzione di energia elettrica per Carbon Capture	54
4.1.2	Integrazione con impianti di trattamento acque	56
4.1.3	Integrazione con impianti di allevamento intensivo	58
4.1.4	Integrazione della coltivazione di macroalghe in impianti marini	59
4.2	Il concetto di Bioraffineria	60
4.2.1	Prodotti estraibili	60
5	MODELLO DI VALUTAZIONE DELLE CONFIGURAZIONI DI PROCESSO POSSIBILI	65
5.1	Simulazione della produzione di microalghe in Raceway Open Ponds	65
5.2	Simulazione della coltivazione in fotobioreattori	72

5.3	Simulazione di un impianto di coltivazione di macroal- ghe in mare	76
5.4	Raccolto e dewatering	78
5.5	Estrazione di lipidi e transesterificazione	80
5.6	Simulazione della digestione anaerobica di micro e macroalghe e produzione di elettricità	82
5.7	Simulazione di processi di conversione termochim- ica di alghe	84
6	ANALISI DEI RISULTATI	87
6.1	Coltivazione	87
6.2	Produzione di energia ed elettricità	90
6.3	Un prezzo ragionevole per la biomassa algale	98

ELENCO DELLE TABELLE

Tabella 1	Confronto della produttività di lipidi tra microalghe ed alcune fonti tradizionali	14
Tabella 2	Produttività della coltivazione di biomasse e rese energetiche per ettaro	15
Tabella 3	Contenuto di lipidi di alcune specie di microalghe[7]	15
Tabella 4	Classificazione delle microalghe	19
Tabella 5	Caratteristiche desiderabili per la coltivazione di microalghe	20
Tabella 6	Effetto della tecnica di <i>Nitrogen starvation</i> sulla produttività di lipidi e biomassa microalgale per diverse concentrazioni di nutriente	23
Tabella 7	Prodotti di elevato valore estraibili dalle macroalghe[8]	24
Tabella 8	Confronto qualitativo tra vivai all'aperto e fotobioreattori[9]	24
Tabella 9	Confronto quantitativo per 100t di biomassa algale prodotta[7]	25
Tabella 10	Produttività riscontrate in alcune esperienze di coltivazione in funzione della tecnica di coltivazione[10]	25
32table.caption.28		
Tabella 12	Sintesi dei metodi di raccolta della biomassa dal brodo di coltivazione	37
Tabella 13	Gassificazione a bassa temperatura di <i>Chlorella vulgaris</i> [11]	40
Tabella 14	Bilanci energetici (MJ/Kg _{secco}) nel caso di riciclo di azoto[11]	40
Tabella 15	Tecniche di gassificazione applicate a microalghe	41
Tabella 16	Composizione di bio-oli e loro rese nella liquefazione di <i>Microcystis viridis</i> (Yang)[12]	41
Tabella 17	Recupero di olio ed energia consumata nella produzione di olio da biomassa e rifiuti mediante liquefazione[13]	42
Tabella 18	Energia consumata per la produzione di olio da alghe mediante liquefazione[13]	42
Tabella 19	Risultati della liquefazione di microalghe	43
Tabella 20	Confronto di proprietà tipiche di oli combustibili di origine fossile e da pirolisi di biomasse[14]	44
Tabella 21	Risultati da prove sperimentali di pirolisi di microalghe	44
Tabella 22	Tecniche di conversione biochimica dell'energia da microalghe	45
Tabella 23	Composizione di alcune microalghe e rese teoriche in N – NH ₃ dopo la digestione anaerobica[15]	47
Tabella 24	Digestione anaerobica di alcune microalghe[15]	48

Tabella 25	Contenuto energetico di microalghe digerite anaerobicamente, pre e post estrazione di lipidi[16]	49
Tabella 26	Biodegradabilità mediante digestione anaerobica di macroalghe marine[6]	51
Tabella 27	Produttività di biomassa e lipidi per alcune microalghe coltivate con 10% di CO ₂ per 14 giorni[17]	55
Tabella 28	Risultati della produzione di alghe da reflui zootecnici e municipali	58
Tabella 29	Composizione di diverse alghe in percentuale sul secco[18]	60
Tabella 30	Prodotti estraibili con applicazioni biotecnologiche[19]	62
Tabella 31	Prodotti sintetizzati dalle microalghe attualmente commercializzati[20]	63
Tabella 32	Produttività e contenuto lipidico sperimentali impiegati per le simulazioni[21][22]	66
Tabella 33	Composizione e potere calorifico calcolato di alcune specie microalgali	67
Tabella 34	Proprietà significative e loro variazioni per <i>Neochloris oleoabundans</i> in funzione della concentrazione di azoto	67
Tabella 35	Dimensione di un vivaio circolare all'aperto e produttività di una microalga standard	70
Tabella 36	Bilanci di massa ed energia per la coltivazione di una microalga standard	70
Tabella 37	Efficienze energetiche e materiali e bilancio di CO ₂ per la coltivazione in vivai all'aperto di una microalga standard	71
Tabella 38	Bilanci di massa ed energia per la coltivazione di una microalga standard in <i>Nitrogen Starvation</i>	71
Tabella 39	Efficienze energetiche e materiali e bilancio di CO ₂ per la coltivazione in vivai all'aperto di una microalga standard in <i>Nitrogen Starvation</i>	71
Tabella 40	Sensibilità di variabili di processo al diametro dei tubi di coltivazione per <i>Chlorella vulgaris</i>	72
Tabella 41	Dimensione di un sistema di fotobioreattori e produttività di una microalga standard	74
Tabella 42	Bilanci di massa ed energia per la coltivazione in PBRs di una microalga standard	75
Tabella 43	Efficienze energetiche e materiali e bilancio di CO ₂ per la coltivazione in PBRs di una microalga standard	75
Tabella 44	Bilanci di massa ed energia per la coltivazione in PBRs di una microalga standard in <i>Nitrogen Starvation</i>	75

Tabella 45	Efficienze energetiche e materiali e bilancio di CO ₂ per la coltivazione in PBRs di una microalga standard in <i>Nitrogen Starvation</i> 76
Tabella 46	Dati salienti di alcune macroalghe per la simulazione della coltivazione in mare aperto (tab1) 76
Tabella 47	Dati salienti di alcune macroalghe per la simulazione della coltivazione in mare aperto (tab2) 77
Tabella 48	Requirements dimensionali e materiali, produttività di un sistema di coltivazione di <i>standard macroalga</i> 78
Tabella 49	Energia richiesta e produttività per la coltivazione di <i>standard macroalga</i> 78
Tabella 50	Operazioni di Harvesting&Dewatering per <i>standard microalga</i> : bilanci di materia ed energia 79
Tabella 51	Inputs materiali ed energetici per l'estrazione e la transesterificazione di olio di semi di soia[23] 81
Tabella 52	Prodotti calcolati dell'estrazione e transesterificazione di oli da microalghe (per un impianto da 100ha) 81
Tabella 53	Resa in metano (Nm ³ /Kg _{VS}) dalla digestione anaerobica di alcune macroalghe[6] 82
Tabella 54	Output materiali ed energetici a valle della digestione di <i>standard micro e macroalga</i> da coltivazione di 100ha 83
Tabella 55	Produzione di elettricità da <i>standard micro e macroalga</i> da coltivazione di 100ha ed emissioni di CO ₂ 83
Tabella 56	Output materiali ed energetici della digestione e produzione di elettricità da una <i>standard microalga</i> coltivata su 100ha in vivai circolari all'aperto 84
Tabella 57	Input e output materiali ed energetici della liquefazione di <i>standard micro e macroalga</i> coltivate su una superficie di 100ha 85
Tabella 58	Input e output materiali ed energetici della gassificazione WET, lowT di <i>standard micro e macroalga</i> coltivate su una superficie di 100ha 86

ELENCO DELLE FIGURE

Figura 1	Alcune comuni specie microalgali in una tradizionale rappresentazione[24]	18
Figura 2	Fattori che influenzano la crescita di microalghe[25]	22
Figura 3	Raccolto manuale di <i>Saccharina Japonica</i> []	23
Figura 4	Schema dei vivai circolari aperti con mixing mediante pala rotante[26]	26
Figura 5	Esempi di sistemi di coltivazione chiusi	27
Figura 6	Sistema chiuso air-lift triangolare	28
Figura 7	Fotobioreattore con circolazione mediante air-lift pumping[26]	28
Figura 8	Piattaforma galleggiante con sistema di coltivazione a funi per macroalghe[27]	29
Figura 9	Farm evoluta destinata alla coltivazione di macroalghe in Giappone[6]	30
Figura 10	Sistemi di coltivazione di macroalghe su funi [28]	30
Figura 11	Sistema di coltivazione ad anello proposto da Buck et al.[28]	31
Figura 12	Raccolto da sistema ad anello mediante grua da imbarcazione[28]	31
Figura 13	Funzionamento di una <i>wave pump</i> per il trasporto di nutrienti in superficie[29]	32
Figura 14	Schema delle tecniche di conversione applicabili alle microalghe	36
Figura 15	Schema di separazione dei prodotti da liquefazione di microalghe[30]	41
Figura 16	Reazione di transesterificazione di trigliceridi in FAME mediante metanolo	46
Figura 17	Campo di coltivazione di macroalghe in mare aperto[31]	50
Figura 18	Schema del ciclo di combustione di <i>Ulva Lactuca</i> secondo Yantovski[32]	51
Figura 19	Schema del trattamento di gas di scarico nell'inceneritore di Termizo Inc. e successiva coltivazione di <i>Chlorella</i> [33]	56
Figura 20	Uso multiplo di un parco eolico off-shore per la coltivazione di alghe e l'allevamento ittico[31]	59
Figura 21	Il processo della fotosintesi converte l'energia solare in energia chimica[34]	61
Figura 22	Potenziati usi del glicerolo quale commodity[35]	64
Figura 23	Produttività di olio e biomassa per <i>Neochloris oleoabundans</i> al variare della concentrazione di azoto (mM-N)	68
Figura 24	Scostamenti dai massimi delle variabili energetiche chiave per <i>Neochloris oleoabundans</i> in funzione della concentrazione di azoto (mM-N)	69

Figura 25	Potere calorifico ed energia trasformata per <i>Neochloris oleoabundans</i> in funzione del contenuto di lipidi 69
Figura 26	Andamento di Pv e Ps per <i>Chlorella vulgaris</i> in funzione della dimensione del diametro del tubo di coltivazione 73
Figura 27	Andamento di Pv (g/L die) in funzione di D (mm) per diverse specie microalgali 73
Figura 28	Variabili di processo chiave per sistemi PBRs per diversi diametri dei tubi 74
Figura 29	Composizione dettagliata della macroalga <i>Macrocystis pyrifera</i> [6] 77
Figura 30	Resa teorica in metano per alcune microalghe sottoposte a digestione anaerobica 82
Figura 31	Consumo di energia e di acqua per diverse microalghe rispetto a <i>optimal microalga</i> 88
Figura 32	Produttività per diverse microalghe rispetto a <i>optimal microalga</i> 88
Figura 33	Variabili energetiche e materiali significative per diverse macroalghe rispetto a <i>optimal macroalga</i> 89
Figura 34	Confronto tra la coltivazione di micro e macro alghe 89
Figura 35	Confronto tra la coltivazione di micro e macro alghe 89
Figura 36	Scenario 1: digestione anaerobica e produzione di elettricità 90
Figura 37	Scenario 2: estrazione di lipidi e transesterificazione per la produzione di biodiesel 91
Figura 38	Scenario 3: liquefazione termochimica a dare biodiesel 91
Figura 39	Scenario 4: gassificazione umida a bassa temperatura e produzione di elettricità 91
92figure.caption.108	
Figura 41	Energia richiesta e prodotta in % del $PCI_{DAF\text{alga}}$ per alghe standard 93
Figura 42	Componenti del bilancio energetico per i quattro processi analizzati 93
Figura 43	Produzione di Elettricità da standard microalga coltivata in fotobioreattori: Bilanci Materiali 95
Figura 44	Produzione di Elettricità da standard microalga coltivata in fotobioreattori: Bilanci di Energia 96
Figura 45	Input ed Output materiali totali per il processo di digestione anaerobica di standard microalga 97
Figura 46	Input ed Output energetici totali per il processo di digestione anaerobica di standard microalga 97
Figura 47	Energia totale prodotta nei quattro scenari per alghe standard 97

Figura 48	Energia totale prodotta nei quattro scenari per alghe standard, escluso l'eventuale recupero di calore	98
Figura 49	Componenti del bilancio energetico per i quattro processi analizzati	98
Figura 50	Bilancio di CO ₂ e biodiesel e biomassa spenta prodotta nei quattro processi indagati	98
Figura 51	Prezzo massimo ammissibile per biomassa microalgale nei quattro processi calcolati	100

INTRODUZIONE ALLE ALGHE

La coltivazione di massa di alghe ha trovato le attenzioni della ricerca in Germania durante la II guerra mondiale, in particolare intorno alle specie micro[36]. E', tuttavia del Carnage Institution di Washington la prima e più classica pubblicazione del settore circa la sperimentazione di un impianto pilota dedicato alla coltivazione di *Chlorella*[3]. Gli sforzi della ricerca hanno trovato il loro iniziale motore nell'impiego di proteine e metaboliti estraibili, seppur delle criticità abbiano frenato una diffusione più estesa di tale risorsa, a partire dall'elevato costo di produzione della biomassa. Ne è derivata una restrizione del campo di applicazione a nicchie di mercato: la produzione di carotenoidi, quella del pigmento astaxantina, riservata all'allevamento dei salmoni per le sue proprietà di colorante, la produzione di alimenti l'acquacoltura ed, in misura minore, la produzione di acidi grassi polinsaturi e proteine. D'altro canto, le alghe macro, hanno altrettanto consolidato il loro posizionamento in alcune nicchie di mercato, prevalentemente in Asia ove è concentrata la coltivazione. La celeberrima *alga Nori* vanta una produzione di oltre 500.000t/anno in Giappone e Korea. L'interesse si è recentemente intensificato grazie alle nuove sfide energetiche ed ambientali ed alla crescente attenzione verso di queste. Sia l'emergere di tecniche di conversione dell'energia adeguate all'impiego efficiente di biomasse, sia l'attenzione verso nuove fonti di energia alternative a quelle fossili, ed ancora la caratteristica peculiare delle alghe di una crescita più celere rispetto ai ai competitors tradizionali, hanno rinnovato gli sforzi della ricerca circa l'impiego di tale risorsa. Ulteriore interesse è stato, infine, attratto dalla capacità delle alghe, in particolare micro, di produrre lipidi che, per talune specie, si mostrano adatte alla sintesi di biocarburanti del tutto compatibili con le attuali infrastrutture ed impieghi a fini energetici, ma ad emissioni di gas serra nulle. Dalla letteratura emerge un'intensificazione degli sforzi della ricerca proprio in tale direzione, anche grazie alle recentissime (Luglio 2009) indicazioni fornite da Department of Energy statunitense. Particolare attenzione verso questa nuova fonte di energia deriva, inoltre, dalla emanazione negli USA dell'EISA, *Energy Independence and Security Act* (2007). La legge, firmata dal Presidente Bush, contiene la promozione dell'uso di carburanti da fonti rinnovabili col fine di ridurre la dipendenza dalle importazioni di fonti fossili. L'atto intensifica, inoltre, l'attenzione e la rilevanza delle nuove fonti di energia non solo come essenziali per uno sviluppo economico sostenibile, ma anche quali fondamento per la sicurezza della nazione. E' tut-

Tabella 1: Confronto della produttività di lipidi tra microalghe ed alcune fonti tradizionali

Coltivazione	Resa in olio (L/ha)(% _{alghe})	Area necessaria ¹ (Mha)
Grano	172 (0.29)	1540
Semi di soia	446 (0.76)	594
Colza	1190 (2.03)	223
Jatropha	1892 (3.22)	140
Cocco	2689 (4.58)	99
Palma	5950 (10.14)	45
Microalghe ²	136.900 (233.2%)	2
Microalghe ³	58.700(100%)	4.5

tavia improbabile che gli aggressivi target fissati dal dispositivo possano compiersi mediante la sola produzione di biofuels da raccolti tradizionali[35]. Ciò sta intensificando l'attenzione negli USA verso l'impiego di alghe a scopi energetici, tuttavia orientando la ricerca principalmente verso la produzione di biodiesel. La necessità di competere direttamente con i prodotti petroliferi destinati all'autotrazione limita, tuttavia, lo sviluppo della tecnologia verso un impiego industriale (almeno nella fase pilota o dimostrativa). Occorre osservare, inoltre che, seppur al momento prevalga tale filone di ricerca, non sono da trascurare le molteplici altre destinazioni d'uso della biomassa algale, in particolare la produzione di energia elettrica. Nel recente report *National Algal Biofuel Roadmap*[5] lo stesso DoE segnala i fattori chiave di successo dell'impiego di microalghe a fini energetici. Tali elementi di competitività possono essere identificati in:

ALTA PRODUTTIVITÀ PER UNITÀ DI AREA COLTIVATA di biomassa e di lipidi convertibili a biocarburanti[7]. Mentre l'efficienza della conversione della luce solare nella fotosintesi è nelle comuni biomasse inferiore all'1%[37], nel caso delle microalghe sono sperimentati valori fino al 5%, con punte ottenibili (7%) nella coltivazione in fotobioreattori nei quali è possibile il controllo dei fenomeni inibitori della crescita (quali, ad esempio, la fotorespirazione). Ne consegue una più efficiente utilizzazione del territorio cui si somma una più intensa produzione di biofuel per superficie coltivata, dipendente dalla combinazione di superiori produttività e contenuti di lipidi rispetto alla biomassa tradizionale. Le tabelle 1 e 2 nella pagina successiva mostrano la forza delle microalghe quale soluzione energetica sotto il profilo della produttività, la tab. 3 nella pagina seguente mostra il contenuto di lipidi delle specie più studiate.

NON COMPETITIVITÀ RISPETTO AL FOOD-MARKET L'intensificazione dell'impiego di raccolti tradizionali per la conversione a bioetanolo ha recentemente provocato l'impennata dei costi delle materie prime destinate ad usi alimentari rendendo

¹Per soddisfare il 50% del fabbisogno di carburante negli U.S.

²70% p/p di olio nella biomassa

³30% p/p di olio nella biomassa

⁴Calcolata considerando un irraggiamento pari a 1200kWh/m² per anno

Tabella 2: Produttività della coltivazione di biomasse e rese energetiche per ettaro

[37]

Biomassa	Produttività (t_{dry}/ha_y)(% $_{alghePBR}$)	PCS (MJ/Kg $_{dry}$)	Eff $_{fotos}^4$ (%)
Paglia	7 (3.98)	12.3	0.2
Pioppo	10-15 (5.7-8.5)	17.3	0.4-0.6
Salice SRC	10-15 (5.7-8.5)	18.7	0.43-0.54
Panico Verga	8 (4.55)	17.4	0.32
Miscanthus	12-30 (6.8-17)	18.5	0.5-1.28
Colt. ibride di Pioppo	43 (24.43)	17.3	1.72
Eucalipto	39 (21.6)	-	1.5
Sorgo	13-25		
Microalghe OP	127 (72.1)	18-21.5	5
Microalghe PBRs	176 (100)	18-21.5	6.93
Macroalghe	30-50	21.5	1.5

Tabella 3: Contenuto di lipidi di alcune specie di microalghe[7]

Microalga	Contenuto di olio (% p/p secco)
Botryococcus braunii	25 – 75
Chlorella sp.	28 – 32
Cryptocodinium cohnii	20
Cylindrotheca sp.	16 – 37
Dunaliella primolecta	23
Isochrysis sp.	25 – 33
Monallanthus salina	20
Nannochloris sp.	20 – 35
Nannochloropsis sp.	31 – 68
Neochloris oleoabundans	35 – 54
Nitzschia sp.	45 – 47
Phaeodactylum tricornutum	20 – 30
Schizochytrium sp.	50 – 77
Tetraselmis sueica	15 – 23

tali tecniche insostenibili. Considerando, inoltre, l'impatto sugli ecosistemi della riconversione di biomi quali foreste, praterie, torbiere, savane a coltivazioni a fini energetici, è opportuno tenere conto del costo, in termini di emissioni, che questa implica: in particolare è stato calcolato un paradossale *Biofuel Carbon Debt* per le colture che prevedano la conversione dei terreni agricoli[38]. Tale preoccupante elemento di competitività rispetto alle fonti tradizionali di alimenti è ovviato dalle microalghe, organismi capaci di crescere in un ampio range di condizioni operative ed ambienti, compresi quelli inadatti alle tipiche coltivazioni agricole.

UTILIZZO DI TERRENI ALTRIMENTI NON PRODUTTIVI e non coltivabili; unitamente all'esigenza di non risultare competitivi con il mercato alimentare, le alghe si prestano alla coltivazione in territori altrimenti desertici, deserti e/o comunque improduttivi, nonchè in mare aperto. Tale elemento, oltre che rappresentare una qualità positiva nella coltivazione intensiva di alghe a fini energetici, risulta peraltro funzionale alla sostenibilità sia ambientale, che economica di eventuali impianti dedicati. Simili unità produttive avrebbero, infatti, sia impronte sul territorio significative (nell'ordine di centinaia/migliaia di ettari), sia requisiti di investimento importanti che, possono risultare tollerabili solo ricorrendo ad aree altrimenti inutilizzate ed inutilizzabili;

UTILIZZO DI UNA AMPIA QUALITÀ DI ACQUE l'estrema variabilità delle specie algali rende la loro coltivazione possibile in molteplici ambienti acquatici, dalle acque dolci, a quelle salate, ai reflui urbani e zootecnici. Tale caratteristica semplifica il problema della gestione dell'acque (consentendone un meno complesso riciclo) e riduce l'impatto sui sistemi acquatici e sulla disponibilità di risorse idriche;

COMPATIBILITÀ CON L'ESISTENTE INFRASTRUTTURA DEI COMBUSTIBILI destinati al trasporto (raffinazione, distribuzione e utilizzo finale). Infatti, il biofuel ottenibile dalla trasformazione dei lipidi estratti dalle microalghe, presenta proprietà del tutto analoghe al tradizionale diesel di origine fossile, il che lo rende facilmente miscelabile e/o sostituibile in tutte le fasi di processamento ed impiego finora consolidate;

PRODUZIONE COMBINATA DI ENERGIA E CO-PRODUCTS ad alto valore aggiunto. L'impiego consolidato delle alghe è nell'ambito della estrazione di metaboliti ovvero nella produzione di prodotti per la nutraceutica e l'acquacoltura. Alcune particolari specie, si prestano alla produzione di tali risorse che possono trovare sempre maggiori impieghi benefici sul mercato. La biomassa algale è, ulteriormente, destinabile alla alimentazione umana ed animale ed i suoi residui possono trovare spazio quali biofertilizzanti, il che offre un ulteriore contributo alla sostenibilità dell'impiego di biomassa algale. L'estrazione di metaboliti e co-products,

per il loro elevato valore aggiunto (con prezzi fino ai 10.000\$/Kg), può costituire una via per l'abbattimento dei costi di produzione in una iniziale fase di sviluppo della tecnologia.

CONTENIMENTO DELLE EMISSIONI DI CO₂ come tutte le biomasse, anche le alghe impiegano anidride carbonica per i processi biochimici tipici della fotosintesi; il gas viene immagazzinato dalle celle algali e successivamente rilasciato nella loro conversione ad energia, con l'effetto di un ciclo ad emissioni virtualmente nulle. La CO₂ ha, inoltre, un effetto migliorativo sulla produttività della biomassa, pertanto le coltivazioni possono costituire una ragionevole soluzione di abbattimento delle emissioni prodotte da impianti a combustibili fossili;

INTEGRABILITÀ IN ALTRI PROCESSI , quali impianti di trattamento delle acque, di allevamento intensivo e di produzione di energia elettrica. L'integrazione della coltivazione in altri processi può apportare benefici in termini di efficienza energetica ed impatto ambientale sia a questi che alla coltivazione e conversione dell'energia da alghe. Soluzioni integrate possono, infine, agevolare lo sviluppo delle tecnologie e dei sistemi che ne rendano economico ed efficace l'impiego.

FICOLOGIA E TECNICHE DI COLTIVAZIONE

2.1 BIOLOGIA E CLASSIFICAZIONE

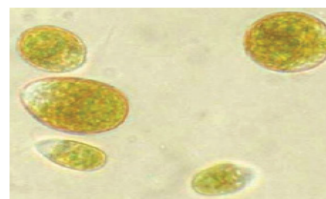
2.1.1 *Microalghe*

Le microalghe sono una pianta tallofita primitiva, priva di radici, stelo e foglie, contenenti *clorofilla a* quale pigmento fotosintetico. La loro struttura è sostanzialmente funzionale a tale processo biochimico, senza ulteriori apparati oltre la cella, il che consente loro di adattarsi facilmente in diversi ecosistemi sperimentando un ampio range di salinità, temperatura e pH. Le celle procariote (*cyanobacteria*) sono prive degli organi cellulari, al contrario le eucariote ne sono dotate. I cianobatteri non producono tipicamente interessanti quantità di lipidi, la seconda classe, invece, è oggetto di studi per l'applicazione su scala industriale. Tra queste le più note in letteratura sono *Chlamydomonas reinhardtii*, *Chlorella*, *Dunaliella Salina*, *Nannochloropsis*. Si veda una tradizionale rappresentazione di esse nella fig. 1

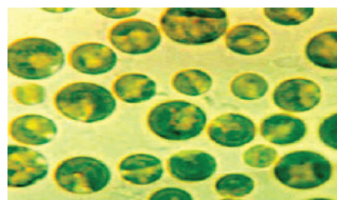
Figura 1: Alcune comuni specie microalgali in una tradizionale rappresentazione[24]



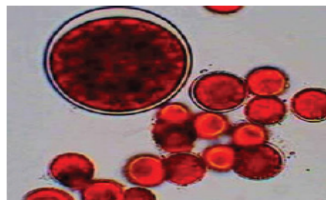
1. Spirulina (*Arthrospira platensis*)



2. *Dunaliella salina*



3. *Chlorella vulgaris*



4. *Haematococcus pluvialis*

Nelle alghe eucariote la fotosintesi ha luogo nei cloroplasti in due fasi alternate, di luce e di oscurità. La fase luminosa converte l'energia solare in ATP e NADPH (assieme alla scissione dell'acqua cui segue il rilascio di O₂) poi impiegati nella fase notturna per il fissaggio della CO₂ grazie all'azione catalizzante dell'enzima RuBisCo. Ciò vale, in verità, per le classi di microalghe dotate di metabolismo autotrofo, tuttavia esistono specie di tipo eterotrofo, capaci pertanto di crescere anche la notte se nu-

Tabella 4: Classificazione delle microalghe
[18]

Regno	Divisione	Nome comune	Classe
Prokaryota	Cyanophyta	Alghe blu-verdi	Cyanophyceae
eubacteria	Prochlorophyta	-	Prochlorophyceae
Eukaryota	Galucophyta	-	Galucophyceae
	Rhodophyta	Alghe rosse	Bangiophyceae et al.
	Heterokontophyta	Alghe oro,verdi, diatomee, marroni	Chrysophyceae at al. Eustigmatophyceae et al. Raphidophyceae et al.
	Haptophyta	Coccolitoforidi	Haptophyceae
	Cryptophyta	Cryptomonadi	Cryptophyceae
	Dinophyta	Dinoflagellati	Dinophyceae
	Euglenophyta	Euglenoidi	Euglenophyceae
	Clorophyta	Alghe verdi	Chlorophyceae et al. Ulvophyceae et al.

trienti organici sono apportati dall'esterno[39]. Esistono, ulteriormente, specie di tipo mixotrofico, ovvero capaci di mutare il loro metabolismo, mostrandosi quindi adatte ad entrambi i tipi di coltivazione. Appartengono a tale categoria i cianobatteri *Spirulina*. e l'alga verde *Chlamydomonas reinhardtii*.

La biodiversità microalgale è estremamente estesa e si stima l'esistenza di oltre 10 milioni di specie, classificate in regni (procariote ed eucariote), divisioni e classi, come segnalato dalla tab. 4. Divisioni comuni e di interesse per l'impiego a fini energetici sono quelle tipicamente indicate come alghe verdi e diatomee.

Specie di interesse energetico

Si presentano interessanti, per la produzione di energia, quelle specie caratterizzate da elevate produttività di biomassa e contenuto di lipidi. La produttività è tipicamente riportata su base volumetrica (Q_v) (g/Lperday) o sulla base dell'area coltivata Q_a (g/m²perday), mentre le velocità di crescita sono riportate come tempi di raddoppiamento (T_d) o velocità specifiche di crescita (day^{-1}). E' possibile confrontare tali grandezze considerando queste relazioni per le conversioni: $Q_v = Q_a * D/1000 = \mu X$, con $T_d = \ln(2)/\mu$, e D profondità in metri, X concentrazione in g/L. Non esiste, attualmente, una classificazione puntuale in funzione di tali proprietà, in particolare per la grande dispersione di dati, quando disponibili. La migliore e più recente raccolta di dati, in termini di produzione di biomassa e lipidi, è fornita da Griffiths et al., 2009[21]. La tab. 5 nella pagina successiva racchiude le caratteristiche desiderabili per le microalghe da destinare alla coltivazione di massa a fini energetici.

Alcune fra le specie di maggiore interesse e più esplorate finora dalla ricerca sono:

BOTRYOCOCCUS BRAUNII è una microalga verde con un contenuto elevato di idrocarburi (fino all'80% della massa secca), capace di crescere anche in acque salmastre. Presenta, tuttavia, relativamente ridotte velocità di crescita, che subiscono importanti miglioramenti mediante la somministrazione di CO₂, il che rende tale specie adatta all'int-

Tabella 5: Caratteristiche desiderabili per la coltivazione di microalghe

[21]

Caratteristica	Benefici
Velocità di crescita	Vantaggio competitivo: riduce area di coltivazione richiesta
Contenuto di prodotto	Superiore valore della biomassa
Crescita in condizioni estreme	Resiste a contaminazione/predatori
Grandi celle/filamenti	Riduce i costi del downprocessing
Ampia tolleranza condizioni ambientali	Meno controllo della coltura richiesta. Crescita in tutte le stagioni e aree geografiche
Tolleranza alla CO ₂	Maggiore potenziale per CO ₂ sequestration
Tolleranza al taglio	Permette pompaggio e mixing meno costoso
Tolleranza ai contaminanti	Crescita in acque inquinate e fumi
No escrezione di autoinibitori	Riduce l'autoinibizione ad alte concentrazioni

grazione con impianti di produzione di energia per la cattura dell'anidride carbonica. La natura chimica degli idrocarburi contenuti (terpeni, terpenoidi dalla composizione elementare C₃₀₋₃₆H₄₈₋₆₄ e PM_{medio} = 408 – 496) rende inapplicabile la transesterificazione, mentre sono da preferirsi tecniche di conversione termochimica;

CHLORELLA il genere *Chlorella* è stato coltivato intensivamente in vivai con contenuti in olio dal 25 al 32%, con punte massime per *Chlorella pyrenoidosa* fino all'85% e 55% per *C. protothecoides*. I lipidi contenuti appartengono alla classe dei trigliceridi, pertanto adatti alla conversione biochimica. Si tratta di una specie mixotrofica; (dati salienti da letteratura: Chlorophyta, d'acqua dolce e marina, T_{d medio} = 20h, produttività = 15g/m²day (OP), 3.27g/Lday (PBRs));

CHAETOCEROS MUELLERI si tratta di una diatomea marina con un contenuto lipidico fino al 57%, con una prevalenza di acidi grassi liberi rispetto a trigliceridi. Mostra una velocità di crescita estremamente rapida, fino a 4 raddoppiamenti al giorno. Il contenuto di lipidi è incrementato se coltivata in condizioni di deficienza di silicio; (dati salienti: Ochrophyta, d'acqua marina, T_{d medio} = 10h, produttività = 26g/m²day (OP));

DUNALIELLA è una microalga verde coltivabile in un ampio range di salinità e contenente in prevalenza glicerolo. La *Dunaliella tertiolecta* contiene lipidi fino al 23% ed il prodotto della sua liquefazione presenta le caratteristiche standard di impiego. Nonostante il contenuto di lipidi non sia tra i massimi, la coltivazione di tale specie su larga scala e all'aperto è ben consolidata per la produzione commerciale di carotenoidi; (dati salienti: Prasynophyta, salina, T_{d medio} = 11, produttività=0.30g/Lday(OP));

NANNOCHLOROPSIS è una eustigmatofita con un contenuto di trigliceridi dal 31 al 68%, esaltabile riducendo la concentrazione di azoto nel brodo di coltivazione; (dati salienti: Eustigmatophyta, marina, T_{d medio} = 29, produttività= 25g/m²day (OP), 1.95g/Lday (PBRs));

NEOCHLORIS OLEOABUNDANS è una specie d'acqua dolce con una produzione di trigliceridi fino all'80% del contenuto di grassi, con il vantaggio di contenere acidi grassi saturi (C₁₆₋₂₀), ideali per la produzione di biodiesel;

Apporto di nutrienti e condizioni di crescita

La coltivazione isolata di una determinata specie (e quindi anche la stabilità della coltivazione) dipendono dal mantenimento di un ambiente di crescita funzionale alla specie. Ciò si traduce essenzialmente nella necessità di controllare la qualità del brodo di coltivazione e l'apporto di nutrienti. Le modifiche che intercorrono nel tempo, a seguito dell'esaurimento delle risorse con la produzione di nuova biomassa, ovvero a causa della contaminazione da agenti esterni, mettono a repentaglio l'efficacia della coltivazione. I requisiti primari sono l'apporto di fonti di carbonio, fosforo, azoto; quindi potassio, magnesio, ferro e manganese in tracce. Le alghe eterotrofe richiedono fonti esterne di carbonio, quali ad esempio il glucosio. L'assorbimento di carbonio avviene tradizionalmente dalla CO₂ in atmosfera, seppur anche fumi di combustione e carbonati di sodio possano essere fonti utilizzabili. La maggior parte delle microalghe possono tollerare concentrazioni di CO₂ fino a 150.000ppmv (contro i 360ppmv in aria). Uno studio recente[40] ha analizzato, sulla base di un nutrito campione, la combinazione ottimale di azoto ed anidride carbonica per la coltivazione di microalghe concludendo che:

- le alghe di acqua dolce presentano massimi di produttività in corrispondenza di concentrazioni di azoto nel range 285 – 427mg/L e CO₂ fino al 15% (con casi tolleranti fino al 70%);
- le microalghe marine crescono sotto qualsiasi concentrazione di azoto (da 4 a 20mg/L, ottimo 4mg/L) e CO₂ (da 400 a 150.000ppmv, ottimo 3% per Chlorella, fino a 15% per altre alghe marine col risultato di una produttività superiore). Sono veicoli efficaci di azoto sali di ammonio, nitrati ed urea, mentre gli NO_x e l'N₂ dell'aria non sono biodisponibili. Il fosforo può essere introdotto nella forma di sali di fosfato in eccesso rispetto allo stechiometrico dal momento che gli ioni di P tendono a legare con gli ioni metallici. L'importanza del silicio è, invece, ristretta a ristretti gruppi di microalghe, tra le quali le diatomee.

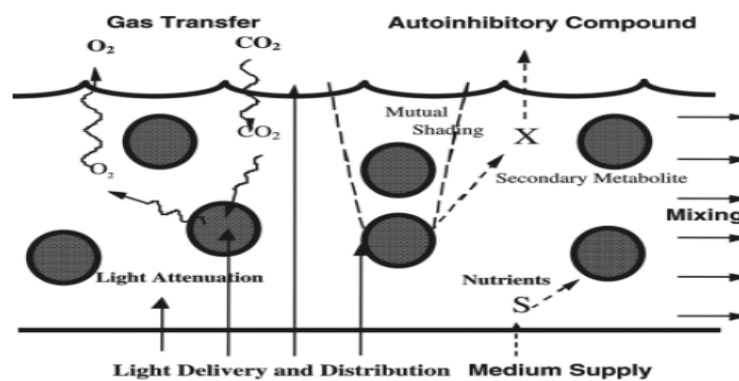
Ulteriori fattori condizionano la crescita e sono evidenziati schematicamente nella fig. 2 nella pagina seguente e di seguito[25]:

- l'approvvigionamento di energia luminosa: la quantità di biomassa che può essere prodotta cresce con l'intensità della luce fino ad un punto, detto di saturazione, oltre il quale la crescita crolla (fotoinibizione o fotosaturazione o foto-ossidazione);
- miscelazione: una leggera turbolenza mantiene le microalghe in sospensione, migliorando l'efficienza di utilizzazione

della luce, lo scambio dei gas e la distribuzione dei nutrienti, quindi eliminando la stratificazione termica;

- rimozione di ossigeno: molte specie non tollerano l'esposizione a livelli di concentrazione di O_2 (prodotto dalla respirazione durante la notte o nelle regioni oscure) superiori alla saturazione a condizioni atmosferiche (7.5mg/L); lo stripping con aria è una soluzione applicabile ai fotobioreattori;
- il controllo di temperatura: l'evaporazione naturale consente di controllare la temperatura all'interno dei vivavi, tuttavia nei PBRs sono necessari sistemi di mantenimento della temperatura che può essere dai 10 ai 30°C superiore a quella ambiente nelle stagioni calde.

Figura 2: Fattori che influenzano la crescita di microalghe[25]



Nitrogen Starvation per aumentare la produzione di bio-olio

E' ben noto, a seguito di numerose pratiche sperimentali[24][41][42][43], che la condizione di scarso approvvigionamento di azoto fra i nutrienti induce una superiore produzione di lipidi nelle microalghe. Le ragioni biochimiche di tale effetto sono oggetto di indagine, seppur la produzione di olio in condizioni di stress nutritivo sia spiegabile come una azione difensiva attuata dalla cella algale[20]. La limitazione di fonti di azoto può pertanto massimizzare la produttività di bio-olio, tuttavia a discapito della produzione di biomassa[44]. Si veda a tal proposito il caso della microalga *Neochloris oleoabundans* nella tab. 6 nella pagina successiva. La produzione di biomassa massima è ottenuta per $NaNO_3 > 10mM$, mentre $NaNO_3 = 5mM$ ottimizza la produzione di lipidi.

2.1.2 Macroalghe

Le macroalghe, dette anche alghe marine, sono piante multicellulari che crescono velocemente fino a lunghezze pari a 60m. Sono classificabili entro tre ampi gruppi sulla base dei pigmenti contenuti: Phaeophyceae (alghe marroni), Rhodophyceae (alghe rosse) e Chlorophyceae (alghe verdi). Tali alghe sono state sinora impiegate per la produzione di nutrienti (di destinazione umana

Tabella 6: Effetto della tecnica di *Nitrogen starvation* sulla produttività di lipidi e biomassa microalgale per diverse concentrazioni di nutriente

	[44]				
	3mM	5mM	10mM	15mM	20mM
NaNO ₃ iniziale (mM)	3.23	4.96	10.29	15.58	20.94
NaNO ₃ residuo (mM)	0	0	0	0.10	4.97
C _{biomassamax} (g/l)	1.85	2.37	3.15	2.91	2.70
P _{biomassa} (gDW/lday)	0.31	0.40	0.63	0.58	0.54
Resa in biomassa (gDW/gN)	40.91	34.13	21.87	13.43	12.08
Produttività lipidi (g/l day)	0.125	0.133	0.098	0.044	0.038
Contenuto olio (% biomassa)	40.3	33.3	15.6	7.6	7

o animale) ed idrocolloidi, quali la carragenina e gli alginati. Fin dall'inizio degli anni '80 i Cinesi ed i Giapponesi hanno coltivato e raccolto macroalghe per un controvalore di mercato stimato 1 miliardo di dollari l'anno a partire da oltre 60.000 ha di superficie marina. La produzione è stata di 16Mton nel 2007 (di cui 10Mton in Cina)[45]. La specie *Laminaria japonica* è la più coltivata con 4.2 Mton prodotte prevalentemente in Cina[46]. Un'ampia fetta di mercato è rappresentata dalle alghe Nori (tipicamente *Porphyra yezoensis*, 550.000 tonnellate prodotte in Giappone e Korea nel 1994) con un valore della produzione stimato in 1.5 miliardi di dollari. La maggior parte della restante produzione è destinata alla produzione dei polisaccaridi estraibili dalle macroalghe: alginati (dalle alghe marroni), carragenina e agar (dalle alghe rosse). Il dettaglio dei prodotti più noti estratti è fornito nella tab. 7 nella pagina seguente, mentre la fig. 3 mostra la specie *Saccharina Japonica*. Altre specie comuni sono *Macrocystis pyrifera*, *Laminaria saccharina*, *Laminaria japonica*, *Gracilaria*, *Sargassum*, *Ulva lactuca*: a titolo di esempio si veda la composizione della prima nella fig. ?? a pagina ??.

Figura 3: Raccolto manuale di *Saccharina Japonica*[]



2.2 SISTEMI DI COLTIVAZIONE DI MASSA

Seppur con varianti inerenti configurazioni e design di processo, sono sostanzialmente due le tecniche di coltivazione possibili per

Tabella 7: Prodotti di elevato valore estraibili dalle macroalghe[8]

Prodotto	Produzione (t/y)	Valore (M\$)	Specie
Carragenina	33000	240	Euchema, Kappaphycus
Alginati	30000	213	Laminaria, Macrocystis, Lessonia
Agar	7630	137	Gelidium, Gracilaria
Nori	40000	1500	Porphyra

Tabella 8: Confronto qualitativo tra vivai all'aperto e fotobioreattori[9]

Caratteristica	sistema aperto	sistema chiuso
rapporto S/V	alto (4-10 volte il s. chiuso)	ridotto
specie algali	ristretto	flessibile
criterio selezione specie	competizione di altre	resistenza
densità della popolazione	contenuta	concentrata ¹
efficienza della raccolta	bassa	facilitata
periodo coltivazione	limitato	esteso
contaminazione	possibile	improbabile
efficienza uso N/P	bassa	regolabile
perdite di acqua	evaporazione costante	prevenute
utilizzo luce	povera	ottimizzabile
gas transfer	povero	controllabile
controllo Temperatura	per evaporazione	da implementare
costi importanti	mixing e controllo O ₂	controllo T
scalabilità	facile	onerosa ²
investimento	ridotto	capital intensive

microalghe: quella in ambiente aperto (in cosiddetti *raceway ponds*, vale a dire vivai all'aperto circolari) e chiuso, ovvero all'interno di fotobioreattori (PBRs). Un raffronto qualitativo e quantitativo è dato dalle tab. 8 e tab. 9 nella pagina seguente. Vi è, tuttavia, incertezza in letteratura circa le direzioni che prenderanno le coltivazioni su larga scala. In alcuni casi[47] i sistemi chiusi, con preferenza verso alcune varianti (ad esempio i sistemi elicoidali) sono indicati come ideali, sia per la movimentazione del brodo di coltivazione, sia per la loro intrinseca capacità di offrire un sistema facilmente controllabile e soprattutto protetto da agenti (in particolare organismi predatori o contaminatori) esterni. Nonostante queste argomentazioni a favore, l'esperienza[48] ha mostrato sistemi di fotobioreattori del tutto fallimentari lasciando spazio all'affermazione della produzione a fini commerciali per soli sistemi aperti. Alcuni dati circa la produttività di alcuni sistemi sperimentali sono riportati nella tab. 10 nella pagina successiva.

¹ fino a 30 volte superiore rispetto ai fotobioreattori, seppur limitata da autoinibizione ed oscuramento della biomassa all'interno del tubo; la concentrazione tipica è 0.5Kg/m³ nei vivai e 2Kg/m³ nei PBRs

² particolarmente importante può risultare l'impatto dell'energia richiesta per il mixing ed il rinnovo dei gas, ovvero la rimozione di O₂ appannaggio di CO₂

Tabella 9: Confronto quantitativo per 100t di biomassa algale prodotta[7]

Variabile	sistema chiuso	sistema aperto
Produttività volumetrica ($\text{kg m}^{-3} \text{d}^{-1}$)	1,535	0,117
Produttività superficiale ($\text{kg m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	0,048	0,035
Concentrazione biomassa (kg m^{-3})	4	0,14
Area richiesta (m^2)	5.681	7.828
Consumo CO_2 (t)	185	185
Geometria del sistema	132 tubi/unità $L_{\text{tubi}} = 80\text{m}$ $D_{\text{tubi}} = 0.06$	978 m^2 /vivaio Larghezza = 12m Profondità = 0.3m
Numero di unità	6	8

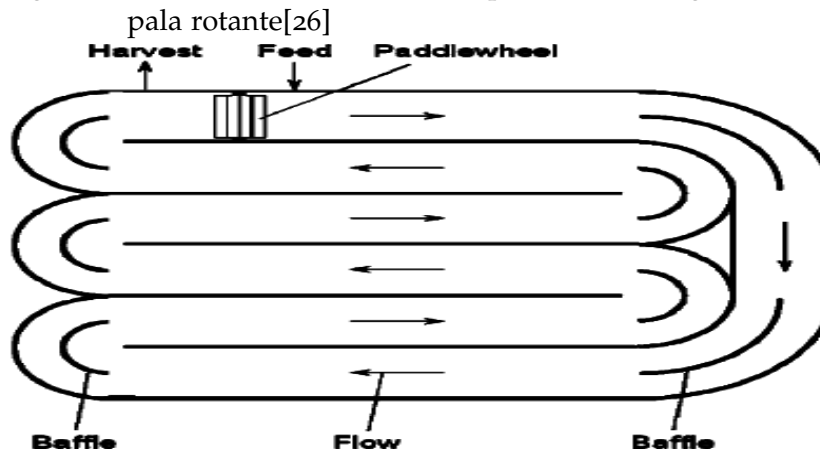
Tabella 10: Produttività riscontrate in alcune esperienze di coltivazione in funzione della tecnica di coltivazione[10]

Tecnica	Luogo	Alga	Prod_{max} ($\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$)	Prod_{max} ($\text{g}/\text{L}/\text{day}$)
Open pond (prof. 15 cm)	Israele	Spirulina pl.	27.0	0.18
(prof. 1cm)	Rep. Ceca	Chlorella sp.	25.0	2.50
(prof. 20cm)	Israele	-	20	-
(prof. 15cm)	Italia	-	32	-[49]
Tubi or.(d 12.3cm)	Italia	Spirulina max.	25.0	0.25
(d 2.6cm)	Italia	Spirulina sp.	27.8	-
(d 2.5cm)	Israele	Spirulina pl.	27.0	1.60
(d 2.6cm)	Spagna	Isochrysis galb.	-	0.32
(d 6.0cm)	Spagna	Phaeodactylum	-	2.02
(d 3.0cm)	Spagna	Phaeodactylum	-	2.76
(d 6.0cm)	Francia	Porphyridium cr.	25.0	0.36
Tubi incl. (d 2.5cm)	Singapore	Chlorella pyr.	72.5	2.90
(d 1.2cm)	Singapore	Chlorella pyr.	130.0	3.64
Serpentino vert. (d 2.4cm)	Australia	Tetraselmis chuii	-	1.20
Colonna vert. (d 20cm)	Spagna	Phaeodactylum	-	0.69
(d 2.6cm)	Israele	Isochrysis galb.	-	1.60
Flat plate incl. (d 10.4cm)	Israele	Spirulina pl.	33.0	0.30
(d 1.3cm)	Israele	Spirulina pl.	51.0	4.30
(d 3.2cm)	Italia	Spirulina pl.	24.0	0.80

2.2.1 I vivai circolari all'aperto

Si tratta di canali circolari dove il brodo di coltivazione è riflusato e miscelato mediante una pala rotante in prossimità della quale è di continuo alimentata la specie di coltivazione. Una rappresentazione sintetica è mostrata nella fig. 4.

Figura 4: Schema dei vivai circolari aperti con mixing mediante



Le potenze necessarie alla movimentazione sono stimabili in 6kW per vivai della dimensione di 1000m², anche se una opportuna combinazione di pompe e pendenze delle vasche possono ridurre tale richiesta a 2kW[18]. La profondità è contenuta, tipicamente 0.3m, per limitare l'anaerobiosi con perdita di biomassa. E' possibile costruire vasche in cemento, oppure predisporne in plastica. Il controllo di T è possibile mediante la naturale evaporazione dell'acqua, tuttavia l'efficacia di tale metodo è subordinata al mutare delle stagioni e condizionata alla reimmissione di acqua nel vivaio. La produttività è inoltre affetta, trattandosi di un sistema aperto, dalla contaminazione da parte di specie parassite e dalla sostanziale impossibilità di regolare il contenuto di CO₂ ($H_{CO_2} = 1.64 * 10^3 L * atm/mol$). Esiste ampia sperimentazione citata in letteratura e la tecnica è apprezzata per i bassi costi operativi e di costruzione.

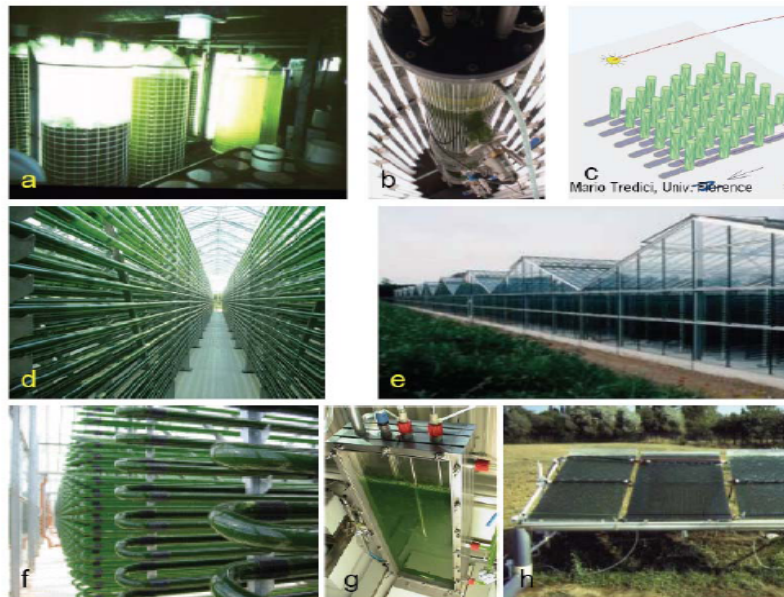
2.2.2 Fotobioreattori

I Fotobioreattori consistono essenzialmente di un set di tubi di plastica o vetro dal diametro contenuto (0.1 – 0.2m) per limitare le zone oscure al suo interno. La fig. 5 nella pagina successiva³ ne offre alcuni esempi.

I collettori solari saranno orientati N/S e possibilmente inclinati[10] per massimizzare la cattura delle radiazioni solari, ma sono possibili generalmente diverse configurazioni, orizzontali, verticali ed elicoidali. La biomassa è movimentata da pompe meccaniche o meglio da *airlift pumps*, pompe ad aria compressa, meno versatili, ma più delicate verso la biomassa stessa. Esistono metodi

³(a) Coltivazione di microalghe in sacche; (b) Reattore bubble column; (c) Campo di reattori bubble column; (d-f) Sistema di reattori tubolari; (g) Fotobioreattore flat sperimentale; (h) Fotobioreattore a pannello alveolare sperimentale

Figura 5: Esempi di sistemi di coltivazione chiusi



per la pulitura automatica dei tubi quando periodicamente necessaria. L'ossigeno generato dalla fotosintesi ($10\text{g m}^{-3} \text{min}^{-1}$ nei picchi di irradiazione)[7] deve essere rimosso o causa fotoossidazione compromettendo la produttività: è pertanto necessario implementare un degassificatore per effettuare lo stripping con aria; si ritiene ragionevole un percorso max di 80m prima che la biomassa torni a questa zona di rimozione di O_2 [50]. Un sistema di *airlift pumping* è adeguato a tale scopo: l'aria è immessa alla base del tubo di risalita lungo il quale si ha lo stripping dell'ossigeno prodotto dalla fotosintesi. I gas sono liberati in testa al riser, in corrispondenza del quale avviene, generalmente, il prelievo della biomassa prodotta[26]. Alla base del tubo di discesa del brodo di coltivazione viene immessa la CO_2 in controcorrente utile alla crescita algale, con una efficienza di utilizzazione attorno all'80%[18]. Uno schema sintetico di tale sistema è mostrato nella fig. 7 nella pagina seguente. Uno schema triangolare, che ha mostrato elevate produttività per via dell'inclinazione dei tubi, è mostrato nella fig. 6 nella pagina successiva⁴.

2.2.3 Coltivazione in mare di macroalghe

Durante la crisi petrolifera all'inizio degli anni '70 vi è stato un grande sforzo per ottimizzare la crescita macroalgale e definire il design ingegneristico di *facilities* off-shore dedicate alla produzione massiva, quindi destinare il prodotto alla conversione ad energia mediante digestione anaerobica a metano. Tale approccio si è mostrato valido seppur inficiato da una forte instabilità (sia in termini di mantenimento delle cultivar che delle cinetiche di bioconversione) e dall'inadeguatezza delle piattaforme

⁴(A) schema di funzionamento, le frecce interne segnalano il moto dei gas (CO_2 controcorrente lungo l'ipotenusa ed aria di sollevamento lungo il cateto maggiore), le rimanenti il moto del fluido; (B) un sistema triangolare air-lift (ALR) sperimentato dal MIT, inclinazione 42° , ipotenusa 3.3m

Figura 6: Sistema chiuso air-lift triangolare
[51]

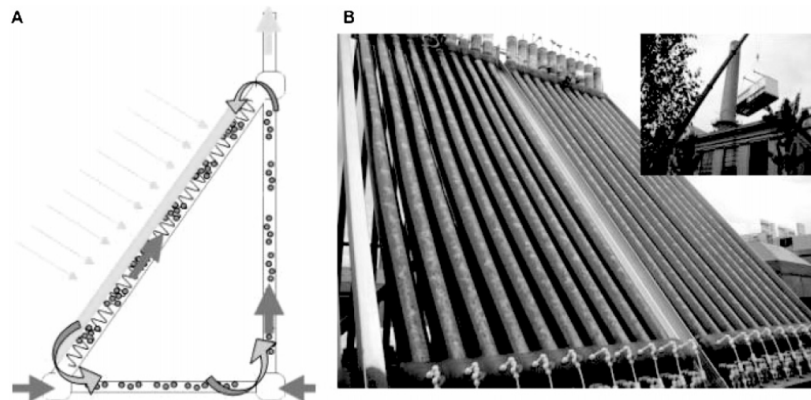
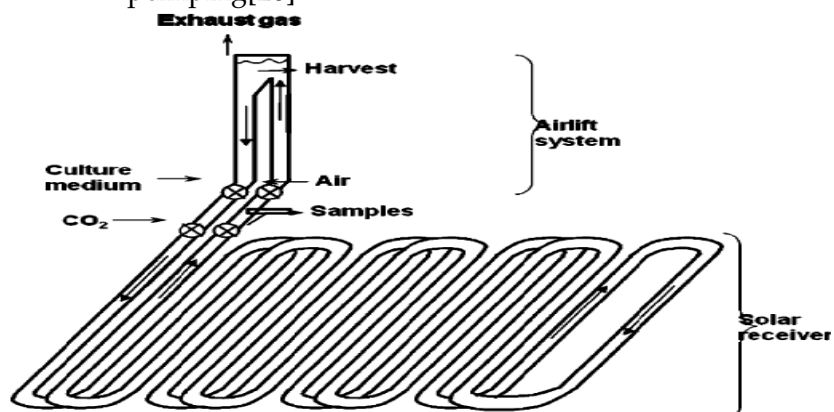
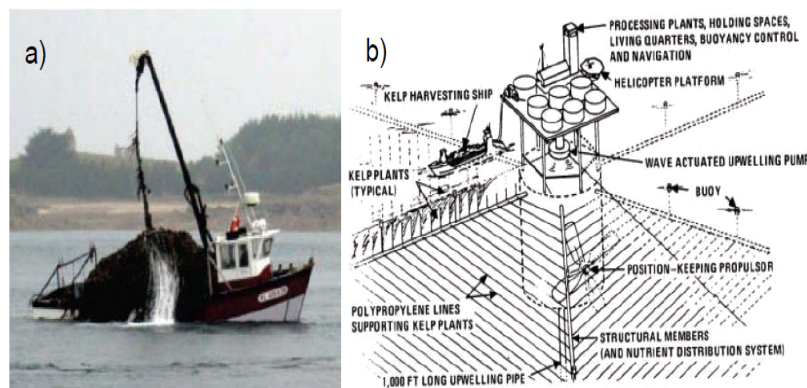


Figura 7: Fotobioreattore con circolazione mediante air-lift pumping[26]



implementate per la coltivazione e raccolta. In particolare le elevate velocità di crescita osservate nei letti naturali non è stata riproducibile in impianti artificiali applicati in mare. La coltivazione off-shore fatica a svilupparsi a seguito di complessi problemi ad essa associati: l'impatto di maree e onde richiede sistemi di supporto onerosi; la somministrazione di nutrienti è difficilmente controllabile in un ambiente aperto anziché confinato, col rischio di contaminazione delle acque circostanti a danno del relativo habitat marino. L'inefficienza ed il difficile controllo delle isole artificiali di coltivazione è l'oggetto degli studi più recenti in materia[28]. Ulteriori sforzi produttivi sono stati attuati sperimentando l'impiego delle specie *Laminaria*, *Gracilaria*, *Sargassum* e *Macrocystis* in impianti a riva. Tipiche rese sono contenute nel range 7-30t per ha per anno. Yantovski[32] cita le produttività ottenute in Israele dalla società Noritech Seaweed Biotechnologies Ltd in vivai circolari sperimentali della dimensione di 1500m², movimentati da pale rotanti ed approvvigionati di CO₂. La coltivazione a base di *Gracilaria* ha prodotto 12 t di massa secca all'anno, ovvero 80 t/ha anno. Una fattoria marina evoluta in Giappone (si vedano la fig.

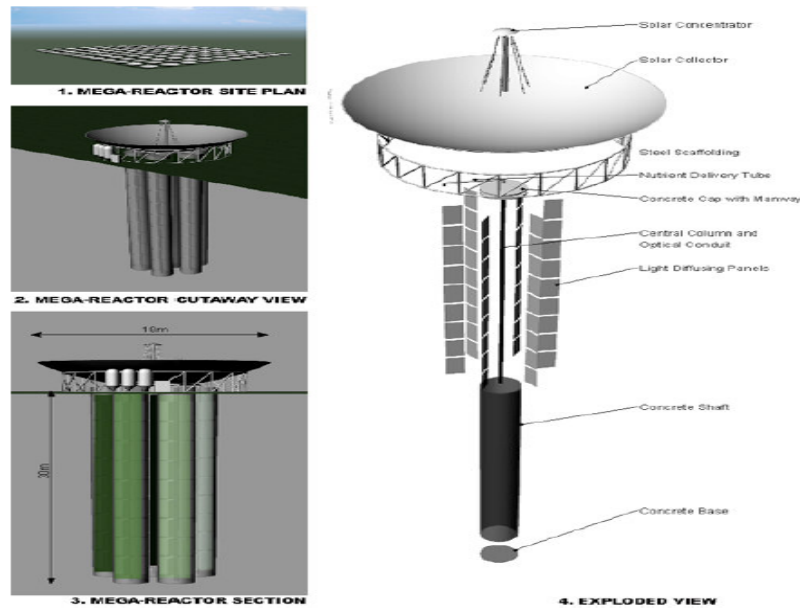
Figura 8: Piattaforma galleggiante con sistema di coltivazione a funi per macroalghe[27]



Tipi di coltivazione

La coltivazione delle macroalghe può essere *estensiva* oppure *intensiva*. Nel primo caso, innesti algali vengono applicati ad un substrato, quali funi o supporti analoghi, quindi disposti in larghi specchi d'acqua dedicati. Simili tecniche sono relativamente poco onerose in termini di investimento, tuttavia si affidano a costi della manodopera bassi, tipici dei paesi dove sono applicate. Presentano rese sub-ottimali dovute alle condizioni di crescita non controllate e rischi di danneggiamento alle installazioni, nonché di perdita di biomassa dovute a condizioni avverse delle acque di coltivazione. La coltivazione intensiva è attuata in sistemi basati a terra cui seguono elevati investimenti in impianti ed operazioni. Tale metodo, seppur offra un maggiore controllo della coltivazione, è tuttavia soggetto al collasso a seguito di contaminazione da specie indesiderate[52].

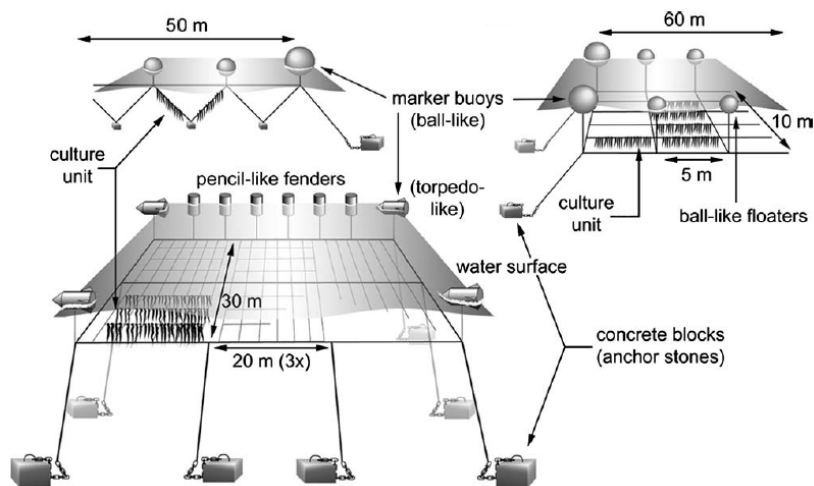
Figura 9: Farm evoluta destinata alla coltivazione di macroalghe in Giappone[6]



Tecniche di Coltivazione

Il presupposto di coltivazioni in mare aperto è la disposizione di sistemi di funi ancorate a fondo e sostenute da boe. Alcuni possibili sistemi sono mostrati nella figura 10.

Figura 10: Sistemi di coltivazione di macroalghe su funi [28]



Di questi, il sistema a griglia ha mostrato la maggiore stabilità, seppur sperimentazioni mostrino ancora le debolezze di tali configurazioni. In particolare esse sono soggette allo stress derivante da condizioni meteorologiche ed ondose avverse, ovvero tali da provocare il distacco delle funi cui sono sostenute le alghe, oppure la frammentazione, con perdita di biomassa e produttività, delle alghe stesse. Buck et al[28] hanno proposto un sistema ad anello che ha mostrato superiore stabilità in test nel Mare del Nord: si vedano le figure 11 nella pagina successiva e 12 nella pagina seguente. La crescita dell'alga *Laminaria saccharina* ha raggiunto i 2m in lunghezza con una produttività per anello pari a 3 – 400Kg di massa umida, equivalenti a 3 – 40Kg

di massa secca. Buck et al. stimano un costo ad anello pari a 1000; ipotizzandone una durata pari a 10 anni, ne consegue un costo della microalga prodotta pari ad almeno (sono infatti esclusi i costi di lavorazione e la ragionevole remunerazione dell'investimento) 2.5/Kg.

Figura 11: Sistema di coltivazione ad anello proposto da Buck et al.[28]

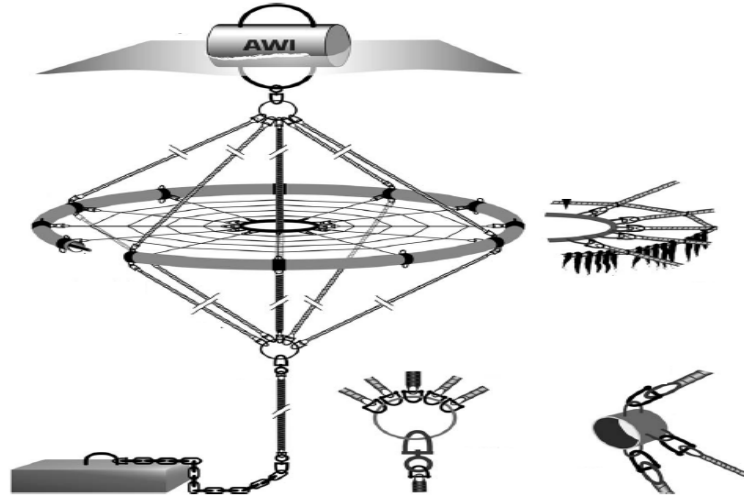


Figura 12: Raccolto da sistema ad anello mediante gru da imbarcazione[28]



Approvvigionamento di nutrienti da acque profonde

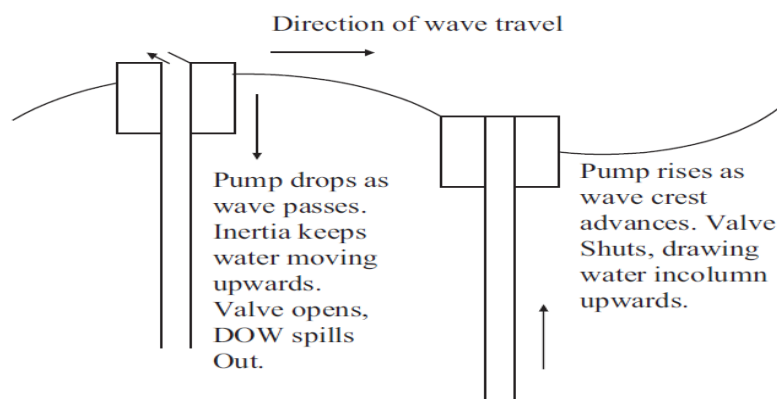
La coltivazione di macroalghe in ambienti marini dedicati richiede la somministrazione di una ingente quantità di nutrienti. Tale esigenza può essere affrontata mediante il prelievo di acque in profondità ed il loro riversamento nella zona eufotica, dove la luce solare è sufficiente da concentrare la fotosintesi e la produzione di biomassa. Le acque profonde sono tipicamente più ricche di nutrienti, si veda a tal proposito la tab. 11 nella pagina successiva. Per la produzione di 50-75 t_{DAF}/ha_y di *Macrocystis Pyrifera* al largo delle coste Californiane si stima la necessità di pompare in superficie oltre 1200m³/h per ettaro da una profondità di circa 300-500m[6]. Possono sopperire a tale requisito appositi dispositivi, detti *wave pumps*, ovvero sistemi meccanici semplici che effettuano il pompaggio dell'acqua sfruttando l'oscillazione

Tabella 11: Concentrazione di nutrienti⁵ a diverse profondità e previsioni dopo il pompaggio in superficie[55]

Acqua	NO ₃ (mmol/m ³)	PO ₄ (mmol ³)
Upwelling naturale, superficie	20	-
Superficie oceano aperto	<1	-
Superficie lungo costa	0.1-1	0.4-0.5
600m in profondità	39	2.89
700m in profondità	12-18	0.7-2.5
Upwelling da 600m, diluizione 10:1 ⁶	3.9	0.29
Upwelling da 700m, diluizione 10:1	1.2-1.8	0.07-0.25
Upwelling da 600m, diluizione 40:1	1	0.07

e l'altezza del moto ondoso, come mostrato in fig. 13[29]. Notizie ulteriori sul funzionamento e dimensionamento di tali dispositivi è fornito da Kenyon[53]. Seppur simili sistemi possano risultare onerosi (sia intrinsecamente che per il numero eventualmente richiesto da una coltivazione marina di centinaia di ettari), consentono di azzerare il costo energetico dovuto alla movimentazione di acqua (sostenuta naturalmente, grazie al moto ondoso) ed all'approvvigionamento di nutrienti. La loro efficacia relativamente a quest'ultimo punto è discussa dalla considerazione che l'acqua fredda e densa proveniente dalle profondità oceaniche possa, appena immessa in superficie, sprofondare velocemente in profondità senza impattare sulle coltivazioni di biomassa. Ulteriormente, le differenze in salinità, temperatura e densità potrebbero agevolare il mescolamento e la successiva diluizione dei nutrienti fino a ridurre significativamente l'impatto. Williamson et al.[54] stimano una rapida diluizione della concentrazione dei nutrienti fino al 2% del loro contenuto in profondità, il che prospetterebbe una elevata *densità superficiale* di tali pompe all'interno di aree coltivate.

Figura 13: Funzionamento di una *wave pump* per il trasporto di nutrienti in superficie[29]



⁵misurazioni e previsioni per spazi acquatici lungo le coste delle Hawaii

⁶concentrazione stimata considerando una immediata diluizione della acqua immessa in superficie a seguito del mixing con l'acqua superficiale

Epifitismo

L'epifitismo è ritenuto in letteratura il maggior problema nella coltivazione di macroalghe: le grandi monoculture costituiscono, infatti, le condizioni ideali per la diffusione di patogeni e contaminanti. Il problema è più acuto all'interno di vasche di coltivazione[56].

2.2.4 *Barriere allo scale-up*

La possibilità di implementare su larga scala i metodi di coltivazione discusse presenta limiti tecnici ed economici[5]. Mentre i problemi di instabilità delle piattaforme in mare per le macroalghe sono già state discusse nel precedente capitolo, le coltivazioni dedicate alle microalghe presentano queste barriere:

STABILITÀ DELLE COLTIVAZIONI SU LARGA SCALA L'aspetto più preoccupante riguarda predatori e patogeni delle alghe essendo questi pervasivi e poco noti; l'esigenza di avere un impianto stabile e durevole può richiedere di rigettare l'impiego di soluzioni che hanno vantaggi in termini di sostenibilità, ad esempio l'uso di reflui, oppure meno onerose economicamente come i sistemi aperti. Parimenti, il ricorso a monoculture può risultare impraticabile e colture miste da progetto possono essere meglio tollerate che quelle spontanee. E' necessario pertanto comprendere quali tipi di precauzioni e contromisure sia necessario adottare per assicurare il funzionamento dell'impianto nel lungo termine.

PRODUTTIVITÀ GLOBALE DEL SISTEMA Per garantire i livelli di produzione della biomassa attesi è inevitale predisporre il controllo delle specie coltivate, sia pre-impianto, ad esempio mediante la loro ingegnerizzazione e lo sviluppo di specie ad hoc per il tipo di impiego desiderato, sia in termini di monitoraggio durante il funzionamento. E' inoltre importante implementare sistemi che ottimizzino la produzione netta di energia, per la quale sono critici i costi (energetici) di raccolta ed il contenuto di lipidi (se il prodotto target è il biodiesel). Tali barriere richiedono, tra gli strumenti utili ad affrontarle, la standardizzazione di modelli e metodi di misurazione delle caratteristiche di impianto connesse alla produttività: rese, velocità di crescita, contenuto di metaboliti. Vi è attualmente una grande dispersione di dati e metodi in letteratura il che è ostile ad un ulteriore sviluppo della tecnologia.

FONDI DI NUTRIENTI, SOSTENIBILITÀ E MANAGEMENT L'impiego di fertilizzanti può intaccare la ragionevolezza delle microalghe quale alternativa energetica su larga scala, in particolare considerando che la loro attuale produzione industriale si basa su fonti fossili. Il ricorso a cianobatteri capaci di fissare l'azoto dell'aria[57] può costituire una soluzione, seppur sia inevitabile l'effetto di un simile sistema alternativo sulla produttività complessiva[5]. L'impiego di azoto può essere contenuto utilizzando la tecnica della limi-

tazione dei nutrienti che ha mostrato di indurre una maggiore produzione di olio: sarà quindi necessario sviluppare sistemi che regolino la concentrazione dei nutrienti nel brodo di coltivazione in funzione della fase di crescita[24]. L'accoppiamento a sistemi di trattamento delle acque può a sua volta ridurre l'impiego di nutrienti introducendo un vantaggio per questi stessi impianti: le alghe sono, infatti, in grado di fornire l'ossigeno utile al breakdown del materiale organico, nonché (nutrendosi) abbattere azoto, fosforo[58] e potenzialmente anche metalli pesanti[59]. L'applicazione di tale soluzione può tuttavia essere inficiata dalla disponibilità di simili impianti di trattamento e dalla loro vicinanza ad impianti dedicati alla coltivazione di alghe. Il riciclo dei nutrienti può essere a sua volta importante: il recupero è possibile per quelle applicazioni che prevedano la produzione di biomassa residua, quali la digestione anaerobica di alghe ovvero l'estrazione di combustibili liquidi.

GESTIONE DELL'ACQUA DI PROCESSO, TRATTAMENTO E RICICLO

Seppur la possibilità di coltivare alghe in acque non utili alle più comuni produzioni agricole costituisca uno dei maggiori vantaggi di tale soluzione energetica, la gestione dell'acqua di processo rimane un problema complesso. Produzioni industrialmente interessanti richiedono infatti una amplissima disponibilità sia per il riempimento (2000m³ per un vivaio di riferimento con una superficie di 1 ettaro e profondo 20cm) sia per compensare le perdite da evaporazione. La movimentazione di simili quantità d'acqua può essere a sua volta onerosa e parimenti complessa può risultare la gestione degli spurghi, necessari per contrastare l'accumulo di sostanze nei vivai. L'evaporazione rappresenta un fattore critico dagli effetti contrastanti: aumenta la quantità di acqua necessaria, ma contribuisce al raffreddamento nei periodi più caldi. La prevenzione di tale effetto naturale mediante l'impiego di fotobioreattori potrebbe tuttavia richiedere sistemi di raffreddamento più onerosi fino alla riduzione del risparmio di acqua, ad esempio per la necessità di spruzzare su di questa acqua per il controllo della temperatura. Il riciclo dell'acqua è un aspetto fondamentale per la sostenibilità dell'impianto, tuttavia il trattamento degli spurghi (ma anche dei flussi di input) per correggere la concentrazione di sostanze accumulate fino ai livelli utili alla coltivazione, può risultare essenziale. E' ragionevole pensare che impianti di larga produzione non possano fare a meno di impianti di trattamento delle acque di dimensioni importanti aggiungendo costi e complessità alla gestione del sistema produttivo.

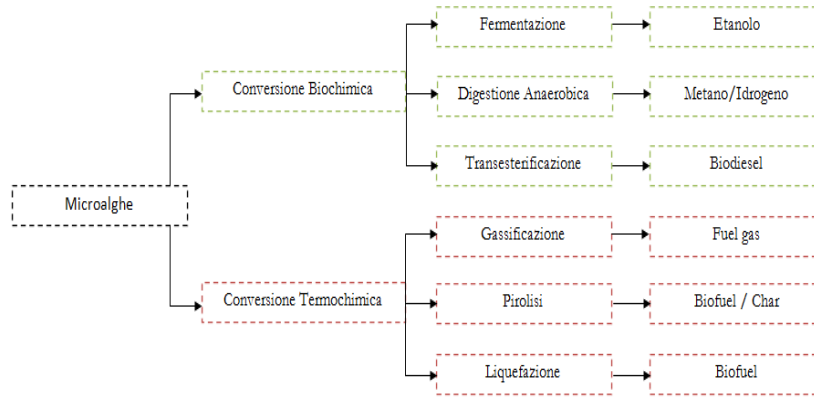
TECNICHE DI CONVERSIONE DELL'ENERGIA DA ALGHE

L'elevato contenuto di acqua dovuto alla fase di coltivazione condiziona in maniera importante le tecniche di conversione delle alghe ad energia. La bassa concentrazione di biomassa nei brodi di coltivazione, compresa in un range da 0.05 a 5Kg/m³[60], e l'intrinseca elevata umidità delle macroalghe a valle del raccolto (in un intorno del 90%) rappresenta il vincolo più stringente per la conversione delle alghe in energia. E' pertanto necessario combinare una serie di tecniche di recupero ed essiccamento cercando di minimizzare l'impatto di tali fasi su costi ed efficienza del sistema globale. Il risultato di questo step di *downstream processing* rappresenta un vincolo operativo ai successivi stadi di conversione. E' ragionevole pensare che nella matrice ideale di specie trattate, tecniche di coltivazione, tecniche di separazione e processi di conversione, esistano caselle vuote, ovvero combinazioni di varie opzioni di processo di ciascuno step che non siano applicabili. Uno degli scopi di tale trattazione è la loro individuazione. Questo capitolo tratterà singolarmente ciascuna delle varianti di raccolta ed essiccamento, quindi introdurrà le tecniche di conversione biochimica e termochimica che sono state applicate con successo alle alghe lab-scale, mostrandone i risultati e le potenzialità. Il focus principale è sul processamento delle alghe micro, circa il quale la letteratura offre ampi spunti e sui quali vi è convergenza nella ricerca. Una sezione finale del capitolo si concentra, tuttavia, sui sistemi sperimentati per macroalghe. Si vedrà che le modalità di trasformazione dell'energia presentate per le specie micro si mostrano, per analogia, adeguate anche al trattamento di quelle macro. Una sintesi delle opzioni di conversione è presentata in fig. 14 nella pagina successiva.

3.1 DOWNSTREAM PROCESSING PER MICROALGHE: RACCOLTA, ESSICCAMENTO, FRAZIONAMENTO

Il recupero delle microalghe dal brodo di coltivazione costituisce un importante aspetto nel processo di produzione di energia da tale fonte, considerato l'impatto che esso ha sia sui costi energetici che quelli economici (fino al 30% del costo totale di produzione della biomassa)[61]. A rendere complesso tale step sono sia le concentrazioni estremamente basse delle celle algali (di solito nel range di 0.3 – 5g/l), sia le ridotte dimensioni delle stesse (da 2 a 40µm).

Figura 14: Schema delle tecniche di conversione applicabili alle microalghe



3.1.1 Metodi per la raccolta

La raccolta deve essere ottimizzata in funzione della specie algale impiegata (densità, dimensioni) e dei prodotti target della coltivazione; può tuttavia essere opportuno, se non addirittura vincolante, la scelta di specie che abbiano caratteristiche tali da facilitare questa fase. Una sintesi degli elementi chiave di tali metodi è contenuta nella tab. 12 nella pagina seguente

Flocculazione

La flocculazione è uno step preparatorio a successive tecniche di concentrazione della biomassa: consente di aggregare le particelle microalgali mediante l'introduzione di agenti chimici cationici con azione flocculante. Può concentrare la biomassa fino al 3%[5]. Alcuni esempi sono dati da $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, sali metallici multivalenti tipicamente impiegati nella flocculazione di biomassa nel trattamento delle acque. Il solfato poliferrico (PFS) è un flocculante migliore rispetto agli agenti tradizionali[62]: i sali metallici pre-polimerizzati sono efficaci e più efficienti su un ampio spettro di pH. Il chitosano, un biopolimero biodegradabile, nonché un polielettrolita cationico, è ritenuto capace di coagulare particelle sospese cariche negativamente mediante un meccanismo fisico detto *bridging*: variando il pH del brodo di coltivazione fino a portarlo a 7 (è richiesto un acido!) si ottiene una flocculazione tanto efficace da rimuovere il 90% della torbidità dovuta alla presenza di microalghe. Il chitosano è poco costoso (circa 2\$/Kg) ed è possibile, in funzione della concentrazione iniziale dell'alga da trattare, con un solo Kg processare da 50 a 500m³ di acqua[63]. In generale il chitosano, come altri flocculanti polimerici, perde la sua capacità già per basse forze ioniche (0.1kmol/m³): risulta, pertanto inefficace, in presenza di salinità (oltre i 5Kg/m³; l'acqua di mare ha salinità pari a 37kg/m³)[61].

Flottazione

La flottazione mediante l'immissione di aria in una opportuna vasca di trattamento evita l'impiego di agenti flocculanti. Alcune

Tabella 12: Sintesi dei metodi di raccolta della biomassa dal brodo di coltivazione

Tecnica	informazioni salienti
Flocculazione	agenti chimici cationici con azione flocculante <i>sali metallici</i> multivalenti: $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ <i>PFS</i> : più efficiente in un ampio spettro di pH <i>chitosano</i> : biopolimero polielettrolita cationico, fa bridging tra celle $2\$/Kg$, $2Kg/100 - 1000m^3$, solo per basse forze ioniche (acque dolci)
Flottazione	immissione aria senza flocculanti, ma scarsa evidenza funzionamento
Sedimentazione	<i>per gravità</i> : richiede flocculazione ($d_{cella} < 30\mu m$) <i>centrifugazione</i> : efficienza $>95\%$, $1kWh/m^3$, concentra fino al 15-25%
Filtrazione	solo per alghe elevate dimensioni, filtri a pressione o vuoto (alto costo) micro e ultrafiltrazione adatte, ma costi membrane e sovrappressioni

specie presentano la capacità di flottare spontaneamente quando accumulano lipidi. Vi è una scarsa evidenza della fattibilità tecnica ed economica di tale metodo[64].

Sedimentazione e centrifugazione

La sedimentazione per gravità è ideale per ampi volumi trattati e basse concentrazioni di biomassa, tuttavia ha dimensioni minime di applicabilità che non sono adeguate alle dimensioni delle microalghe (una eccezione può essere rappresentata dalla *Spirulina* che ha una lunga forma a spirale fino a 100m). La soluzione al problema può essere offerta da una preventiva flocculazione. La centrifugazione, seppur relativamente onerosa in termini energetici, è un metodo ad elevata efficienza e capacità di concentrazione. E' richiesto circa $1kWh/m^3$ con fattori di concentrazione nell'ordine di 120-150 e concentrazioni nell'ordine del 10-15%[61]. Si può ottenere una efficienza di raccolto superiore al 95% a 13.000g; l'applicabilità e le condizioni operative ottimali dipendono dalla specie trattata[65].

Filtrazione

Analogamente alla sedimentazione per gravità, la filtrazione non è adeguata per la separazione di particelle di dimensioni nell'ordine delle decine di micrometri disperse in volumi elevati. Sono adatte a tale tecnica microalghe di dimensioni relativamente elevate quali *Coelastrum proboscideum* e *Spirulina platensis*, mentre risultano inadeguate quelle che approssimano dimensioni analoghe ai batteri, tra cui *Scenedesmus*, *Dunaliella*, *Chlorella*. Anche in tal caso la flocculazione per mezzo dell'aggiunta di agenti chimici può essere risolutiva. Filtri a pressione o a vuoto (a nastro o a tamburo) possono essere impiegati con costi energetici e fattori di concentrazione analoghi alla centrifugazione[61]. La micro ed ultra-filtrazione, mediante l'impiego di opportune membrane e sovrappressioni, possono ovviare a tale limitazione, tuttavia sia i costi della sostituzione della membrana che del procesamiento dell'acqua, possono rendere tale soluzione più costosa rispetto alla centrifugazione[64].

3.1.2 *Essiccamento ed estrazione di biofuel e dei metaboliti*

Tale fase costituisce uno snodo critico per pretrattare la biomassa da destinare alla conversione in energia: vi è una interazione bidirezionale, in termini di specifiche, tra le tecniche di conversione e quelle di essiccamento ed estrazione, pertanto la scelta di una fissa l'altra e viceversa. Ad esempio la scelta della pirolisi quale metodo di conversione, implicherà il ricorso a soluzioni di essiccamento tali da ridurre entro i limiti di quella tecnica i livelli di umidità della biomassa. Le scelte di processo in tale fase possono condizionarne in maniera importante i costi economici ed energetici.

Disidratazione della biomassa

La fanghiglia semi-liquida ottenuta dalla fase di raccolto (5-15% di contenuto solido) può essere essiccata mediante l'esposizione al sole (solar o drum-drying), spray-drying e freeze-drying. Occorre, in generale, considerare la deteriorabilità del raccolto, in particolare se è di interesse l'estrazione di metaboliti o la destinazione all'impiego nella neutraceutica: il freeze-drying va incontro a tale esigenza. Esistono applicazioni dello spray-drying[48] per la produzione di polveri ad elevato contenuto di carotenoidi da Dunaliella. L'essiccamento al sole è la soluzione più economica, ma anche più lunga e tale da richiedere l'apposita allocazione di elevate superfici. Il calore fornito dal sole può essere impiegato attraverso il design di opportuni apparati destinati all'essiccazione, tuttavia gli impieghi sono riassumibili in due categorie: la biomassa è esposta direttamente al sole che vi trasferisce calore (è conveniente l'applicazione di uno strato protettivo che protegga da precipitazioni), ovvero la biomassa è contenuta in appositi recipienti chiusi nei quali è ventilata aria proveniente dall'esterno[66]. L'essiccamento per convezione[67] può essere interessante quando questo sia promosso impiegando il calore dei fumi di combustione provenienti da impianti per la produzione di elettricità: occorrerà, tuttavia, valutare l'impatto di temperature anche elevate sulla biomassa ed i prodotti di interesse finale.

Estrazione e frazionamento

Una sintesi completa dei metodi applicabili per l'estrazione di lipidi è fornita in[68]. Tra questi vi è l'impiego di solventi, in genere una coppia (esano/etanolo, esano/isopropanolo) nella quale il solvente più polare distrugge la membrana delle celle rendendole sufficientemente porose, mentre il co-solvente meno polare, invece, è affine ai lipidi guidandone l'estrazione. Pressione e temperatura facilitano tale metodo, ma l'impiego di trattamenti meccanici può risultare meno oneroso. E' evidente come tale tecnica abbia limiti di scalabilità. Analoghi problemi, seppur sia una attraente tecnica, sono presentati dall'estrazione con acqua sub-critica. Si impiega la stessa acqua di coltivazione (escludendo quindi l'impegnativo de-watering) a temperature sub-critiche e pressioni abbastanza elevate da mantenere l'acqua liq-

uida: in tali condizioni l'acqua è meno polare e scioglie anche i lipidi. Raffreddando la miscela acqua-lipidi torna immiscibile: sono ottenibili tempi di estrazioni veloci senza l'aggiunta di solventi. Può, tuttavia, risultare impegnativo energeticamente (rispetto al processo) un sistema di riscaldamento e raffreddamento che effettui tale operazione su larga scala. Un'ulteriore tecnica è rappresentata dall'uso di fluidi supercritici, in particolare metanolo o anidride carbonica: in tali condizioni essi mostrano superiori capacità solventi (analoghe ai liquidi), pur mantenendo le proprietà di trasferimento di materia tipiche dei gas. Tale tecnica ha, inoltre, il vantaggio di consentire una facile separazione tra solvente e lipidi una volta estratti.

3.2 CONVERSIONE TERMOCHIMICA

3.2.1 Gassificazione

Il processo converte la materia organica in gas di sintesi mediante una parziale ossidazione in aria, ossigeno e/o vapore ad alta temperatura, tipicamente nel range di 800-900°C. Un metodo per la gassificazione a bassa temperatura di biomasse ad elevata umidità è stato sviluppato e consente di produrre un gas ricco di metano ad elevata temperatura (400°C) ed alta pressione (20MPa) usando un catalizzatore metallico, tipicamente Nickel[69]. Tale soluzione converte inoltre l'azoto contenuto nella biomassa in ammonio, consentendone pertanto il riciclo alla zona di coltivazione[70]. Minowa et al. riportano la coltivazione di *Chlorella vulg.* in una soluzione recuperata da tale processo[11]. Nel loro esperimento la materia in ingresso presenta una umidità dell'87.4% ed un potere calorifico di 21.3MJ/Kg_{secco}. La gassificazione viene condotta a 350°C e 18MPa mediante l'introduzione di variabili quantità di un catalizzatore a base di Nickel¹. La soluzione residua presenta un TOC pari a 258mg/l ed una concentrazione di circa 9000mg/l di ammonio (equivalente all'azoto contenuto nell'alga processata). La coltivazione di *Chlorella* in un simile medium presenta crescite rispetto all'impiego di acqua distillata 10 e 30 volte superiori rispettivamente dopo 1 e 2 settimane, ma inferiori rispetto al medium di coltivazione standard. Tale deficienza è imputabile sia alla assenza di altri nutrienti quali il fosforo nella soluzione recuperata, sia ad un contenuto comunque non sufficiente di azoto. Una miscela della soluzione recuperata e quella standard privata del contributo dell'azoto mostra, tuttavia, livelli di crescita comparabili con la coltivazione tipica. La tab. 13 nella pagina successiva mostra i risultati della gassificazione umida a bassa temperatura. La tab. 14 nella pagina seguente mostra invece la convenienza dal punto di vista energetico (oltre che ambientale per il riciclo dei nutrienti) di un simile approccio termochimico rispetto al classico incenerimento.

¹Il riciclo di tale metallo al brodo di coltivazione può, tuttavia, inibire la crescita della biomassa[71]

²PC alghe umide - PC gas

Tabella 13: Gassificazione a bassa temperatura di *Chlorella vulgaris*[11]

Catalizzatore (g)	Conversione C (%)	CH ₄ (vol%)	H ₂ (vol%)	CO ₂ (vol%)
5	35.0	15.6	34.9	46.2
10	62.0	27.0	25.5	43.5
15	70.1	37.5	10.0	48.8

Tabella 14: Bilanci energetici (MJ/Kg_{secco}) nel caso di riciclo di azoto[11]

	Incen.	GassW. LT cat.
Energia prodotta	11.09	17.77 ²
Nutrienti	4.55	1.54 ³
Coltivazione	2.15	2.15 ⁴
Concentrazione	0.85	0.85 ⁵
Gassificazione	-	5.95 ⁶
Energia netta	3.55	7.29 ⁷

Un soluzione alternativa, pur sempre nell'ambito della gassificazione, già applicata al caso particolare delle microalghe[72], è rappresentata dalla gassificazione, catalitica e non, in acqua supercritica[73]. Sopra le condizioni critiche ($T > 374^{\circ}\text{C}$ e $P > 220\text{bar}$) l'acqua modifica significativamente le sue proprietà (costante dielettrica, densità, viscosità, prodotto ionico, conduttività) acquisendo una forte capacità di frantumare le molecole organiche originando H₂, CO, CO₂ e CH₄⁸. Per la gassificazione non catalitica sono state sperimentate efficienze (ovvero conversioni del carbonio organico in carbonio dei gas prodotti) fino al 75%, per temperature di 600°C e tempi di reazione di 4min. Tale livello sembra cinematicamente determinato e può essere accresciuto aumentando la temperatura, riducendo la concentrazione di biomassa secca ed applicando un catalizzatore. L'impiego di Ru/TiO₂ a 600°C per due minute produce un gas con tale composizione: H₂ (48%), CO (4%), CO₂ (26%), CH₄ (16%), C₂ – C₃ (6%)[72]. La tab. 15 nella pagina successiva mostra una sintesi delle tecniche di gassificazione applicabili alle microalghe ed i loro risultati sperimentali.

³energia associata alla sintesi dei fertilizzanti: N, 43.2MJ/Kg; P, 15MJ/Kg; K, 9MJ/Kg; i calcoli sono eseguiti assumendo una perdita di N durante la coltivazione di un terzo

⁴si assume l'impiego di raceway ponds

⁵mediante centrifugazione, 0.1-2%, 80kWh/ton_{secco}, 3.1kWh/m³

⁶a 350°C e 18MPa; recupero di calore 0.5 e $\eta = 0.6$

⁷calore, equivalente ad elettricità con una ragionevole efficienza elettrica $\eta_{el} = 0.3-0.4$

⁸un adeguato tuning delle condizioni di processo può modificare la composizione dei gas e l'efficienza della gassificazione stessa; ad esempio i sali alcalini intensificano le rese in gas; le proteine risultano poco suscettibili alla reazione

Tabella 15: Tecniche di gassificazione applicate a microalghe

Tecnica	Note
Gassificazione STD	Ox. parziale in aria/O ₂ /vapore @800 – 900°C
Gass. WET-LowT	350°C-18MPa, Nickel, consente riciclo N umidità: 87.4%, $\eta_{max}=70\%$ [11]
Gass. cat. Supercr. WATER	600°C, $\tau = 4\text{min}$, Ru/TiO ₂ , Chlorella v. 3-8%pp, $\eta_{max}=75\%$ [72]

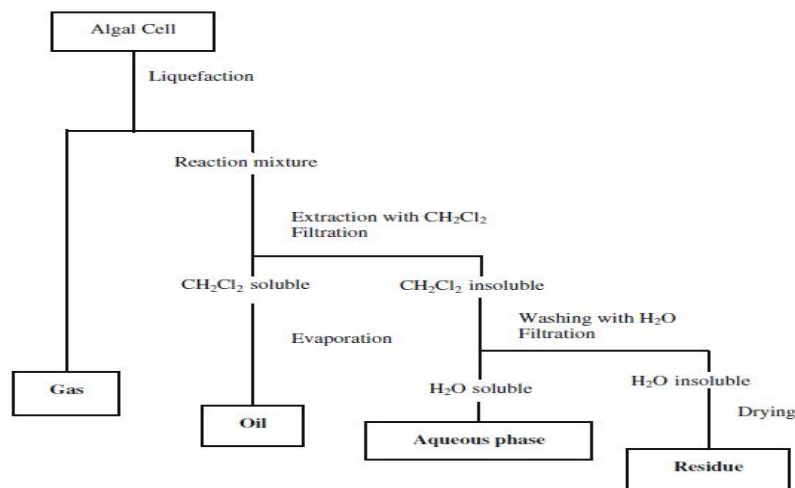
Tabella 16: Composizione di bio-oli e loro rese nella liquefazione di *Microcystis viridis* (Yang)[12]

Tempo (min)	Na ₂ CO ₃ (%pp)	T _{reat} (°C)	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (%)	Resa En. ⁹ (%)	PCI (MJ/Kg)
30	0	300	61.3	7.9	7.5	21.5	1.9	29.4	30
		340	59.5	7.0	6.5	24.2	2.8	27.6	28
	5	300	62.2	8.0	7.5	19.9	2.4	37.6	31
		340	63.3	7.6	7.1	19.7	2.3	39.5	31
60	0	300	59.3	7.7	5.8	25.8	1.4	30.5	28
		340	58.5	6.9	6.2	26.1	2.3	31.6	27
	5	340	57.9	6.4	3.7	30.0	2.1	29.9	28
		340	61.3	8.0	6.2	22.3	2.3	37.8	30

3.2.2 Liquefazione

La liquefazione è una tecnica di conversione applicabile alle microalghe che consente di ottenere sia gas che oli combustibili, oltre che residui di reazione. La reazione avviene in soluzione acquosa, senza richiedere l'essiccamento della materia prima, con sali alcalini (Na₂CO₃) a circa 300°C e 10Mpa. Uno schema di separazione a valle di tale trattamento ed i relativi prodotti sono mostrati in fig. 15.

Figura 15: Schema di separazione dei prodotti da liquefazione di microalghe[30]



Le rese in olio e le relative composizioni elementari sono mostrate nella tab. 16.

⁹intesa come resa in olio, ovvero rapporto tra la quantità di olio prodotta e la materia organica processata, in peso

Tabella 17: Recupero di olio ed energia consumata nella produzione di olio da biomassa e rifiuti mediante liquefazione[13]

	T _{reaz} (°C)	Temp _{reaz} (h)	Catalizzatore (Na ₂ CO ₃ , %pp)	Resa _{olio} (%pp)	PCI (MJ/kg)	ECR 1 ¹¹
Botryococcus braunii	300	1	5	64	45.9	0.15
Dunaliella tertiolecta	300	1	5	42	34.9	0.34
Quercia giapponese	300	0.5	2	48	23	0.56
Liquame	300	-	-	49	0.34	
Rifiuti da cucina	340	0.5	4	28	1.51	

Tabella 18: Energia consumata per la produzione di olio da alghe mediante liquefazione[13]

	En _{Fert} (MJkg _{olio} ⁻¹)	En _{Colt} ¹² (MJkg _{olio} ⁻¹)	En _{Racc} ¹³ (MJkg _{olio} ⁻¹)	En _{Liq} ¹⁴ (MJkg _{olio} ⁻¹)	En _{Olio} (MJkg _{olio} ⁻¹)	ECR 2 ¹⁵
Sist.1 ¹⁶	0	9.78	1.67	6.69	45.9	0.40
Sist.2 ¹⁷	2.37	9.78	1.67	6.69	45.9	0.45
Sis.3 ¹⁸	20.13	19.11	3.27	11.94	34.9	1.56

Si noti la differenza in termini di rese ottenuta da Yang rispetto a Sawayama (vedi tab. 17). Si può concludere come vi sia una forte variabilità tra diverse specie (*Microcystis viridis* nel caso di Yang, isolata dal lago Kasumigaura) circa la loro adeguatezza all'uso a fini energetici ed in particolare ad una specifica tecnica di conversione. L'olio estratto contiene composti saturi (C₁₇-C₁₈ prevalentemente), frazioni di aromatici (naftalene e dibenzotiofene) e asfalteni in quantità relative tali da rendere il prodotto classificabile come olio pesante, analogo a quello di origine fossile. Tra i gas prodotti vi sono principalmente CO₂ e CH₄ (10.1kJ/Kg_{alga} secondo Yang). I residui solidi sono circa il 5% in peso della massa iniziale, mentre l'altro importante residuo è la fase acquosa con contenuti di N e P eventualmente riciclabili alla area di coltivazione. I risultati di Yang mostrano che circa il 40% del carbonio iniziale ed il 60% dell'idrogeno contenuto nella biomassa sono ritrovati nella fase acquosa. Sawayama[13] et al. propongono sempre la liquefazione quale tecnica di conversione dell'energia da microalghe per la sua capacità di trattare biomasse molto umide. I risultati di Sawayama (ripresi nelle tab. 17 e 18¹⁰) mostrano, nel caso della specie *Botryococcus braunii*, una resa in olio pari al 64% in peso ed un rapporto tra energia consumata per la liquefazione ed energia contenuta nell'olio stesso pari a 0.15, tale pertanto da rendere sostenibile un simile processo di conversione.

¹⁰ Assunzioni: resa microalghe 15t/ha/y, concentrazione 0.5kg_{dryw}/m³

¹¹ ECR 1 = energia per la liquefazione / energia dell'olio prodotto

¹² è considerato un raceway pond per la coltivazione; l'energia richiesta per la costruzione dei vivai è esclusa dal calcolo

¹³ mediante sedimentazione e centrifugazione

¹⁴ si considera che il 50% del calore di liquefazione sia recuperato

¹⁵ ECR 2 = (fertilizzanti + coltivazione + raccolta + liquefazione)/olio prodotto

¹⁶ B. braunii in reflui da trattamento secondario; viene però fatto notare che, assumendo un consumo procapite di acqua pari a 250L/g ed in contenuto

Tabella 19: Risultati della liquefazione di microalghe

Microalga	Condizioni OP.	Risultati e note
Microcystis viridis	300°C-10MPa Na ₂ CO ₃ 5%pp	27% < Resa _{olio} < 39%, PCI _{olio} = 30MJ/Kg 5% residui solidi, Gas 10.1kJ/Kg _{alga} [12]
Spirulina	300-425°C ¹⁹ cat. Fe(CO) ₅ S	η _{olio} max = 78.3% @300°C in atm. N ₂ senzocat.[74]
Botryococcus br.	300°C, = 1h Na ₂ CO ₃ 5%pp, Um. 90%	η _{olio} max = 60 – 64% PCI = 45 – 50MJ/Kg, ECR=0.15[13][75]
Dunaliella tert.	300°C, = 1h Na ₂ CO ₃ 5%pp	η _{olio} max = 42%, PCI = 35J/Kg ECR=0.34[13]

Matsui[74] ha ulteriormente testato la liquefazione tra i 300-425°C in atmosfere di H₂, N₂ o CO₂, in diversi solventi (acqua, toluene, thf ed altri) ed utilizzando un catalizzatore sviluppato per la liquefazione del carbone, Fe(CO)₅S. L'alga impiegata è la *Spirulina*. Si nota che la resa massima in olio (78.3%) è ottenuta in acqua, a 350°C, in atmosfera di azoto e senza catalizzatore. La conversione con toluene produce, tuttavia, un olio dal più elevato contenuto in carbonio (e minore di ossigeno) e quindi con un potere calorifico superiore al caso in acqua, 33MJ/Kg contro 26MJ/Kg. Dote et al. hanno invece applicato la tecnica all'alga *Botryococcus braunii* con un contenuto di umidità pari al 90%. Le rese in olio massime sono nell'intorno del 60% con un potere calorifico pari a 50MJ/Kg, una viscosità tra 64 – 160mPas ed un contenuto di azoto dell'1%[75]. Una sintesi dei risultati ottenuti mediante liquefazione è mostrata nella tab. 19.

3.2.3 Pirolisi

Tale tecnica consente di convertire la biomassa in biofuel, char ed una frazione gassosa mediante il riscaldamento in assenza di aria a 500°C. Si applicano diverse velocità di riscaldamento e tempi di residenza con effetti sulla distribuzione dei prodotti finali (a seguito di diversi gradi di cracking) nonché differenti rese energetiche (è infatti variabile l'input energetico richiesto). La pirolisi richiede una alimentazione secca, pertanto è necessario impiegare metodi di essiccamento delle alghe processate (il massimo livello di umidità riscontrato nelle prove citate in laboratorio è 11%[76]). In funzione delle condizioni operative applicate si distinguono processi di *slow*, *fast* e *flash pyrolysis*. La pirolisi lenta è operata a lente velocità di riscaldamento (5-7K/min) il che comporta una minore produzione di liquidi e gas appannaggio di una maggiore produzione di char[77]. Un'altra dipendenza funzionale della natura dei prodotti è data dalla temperatura e dalla dimensione delle particelle della biomassa trattata: temperature più elevate (oltre i 600K) e l'aggiustamento della dimensione spostano le rese dei prodotti verso olio e gas. La pirolisi veloce applica velocità di riscaldamento nell'or-

di nitrati pari a 5gN/m³, si potrebbero ottenere dai reflui di un milione di persone non oltre 8000t/y di bio-olio

¹⁷B. braunii e fertilizzanti aggiunti

¹⁸D. tertiolecta e fertilizzanti aggiunti

¹⁹in atm di H₂/N₂/CO₂

Tabella 20: Confronto di proprietà tipiche di oli combustibili di origine fossile e da pirolisi di biomasse[14]

Proprietà	Legno	Microalghe	Olio fossile
C	56.4%	61.52%	83-87%
H	6.2%	8.50%	10-14%
O	37.3%	20.19%	0.05-1.5%
N	0.1%	9.79%	0.01-0.7%
S	-	-	0.05-5%
Densità	1.2Kg/l	1.16Kg/l	0.75-1.0Kg/l
Viscosità (Pa s)	0.04-0.20 @40°C	0.10 @40°C	2-1000
PC	21MJ/Kg	29MJ/Kg	42MJ/Kg

Tabella 21: Risultati da prove sperimentali di pirolisi di microalghe

Microalga	Condizioni Op.	Risultati
Chlorella prot.[78] (23.6MJ/Kg, 5% umidità)	10K/s 575-925K	45% bio-oil @750° max 50% @950°C
Chlorella pr. e Spirulina[76] (11% umidità)	200-600°C 5-120min	40% bio-oil @300°C max 52% @(500°C,5min)
Chlorella pr. e Microcystis aer.[14] (5% umidità)	500°C fluid bed r. 600°C/s, $\tau = 2 - 3s$	18-24% bio-oil H/C=1.7, O/C=0.24

dine dei 300 – 600°C/min ed è in grado di produrre alte rese di olio (fino al 68%). La flash pyrolysis impiega tempi di reazione ancora più ristretti e nell'ordine di pochi secondi: richiede pertanto il processamento di particelle dalle dimensioni estremamente contenute, nell'ordine dei 105-250 m. Per queste ultime due tecniche sono indicati reattori a letto fluido o a letto trascinato dal momento che offrono gli elevati trasporti di materia ed energia richiesti. Il bio-olio prodotto dalla pirolisi presenta proprietà paragonabili a quello da fonti fossili, seppur il relativamente l'elevato contenuto di ossigeno comporti un potere calorifico inferiore²⁰; si tratta, comunque, di un prodotto che richiede upgrading, soprattutto a causa di una minore stabilità e miscibilità dei combustibili tradizionali. Un confronto di tali proprietà è presentato nella tab. 20. Una sintesi dei risultati sperimentali di pirolisi applicata alle microalghe è evidenziata nella tab. 21.

Una migliore qualità di tali prodotti è ottenibile mediante pirolisi catalitica con l'impiego di zeoliti, alfa e gamma allumina e metalli di transizione.

3.3 CONVERSIONE BIOCHIMICA

La conversione biochimica dell'energia contenuta nelle microalghe implica la trasformazione di sostanze naturalmente prodotte durante la fotosintesi quali lipidi o polisaccaridi. I suoi prodotti

²⁰Gli oli da pirolisi di microalghe presentano, però, più elevati rapporti di H/C e minori contenuti di ossigeno rispetto alla biomassa tradizionale (legno, girasoli, bagassa, paglia)

Tabella 22: Tecniche di conversione biochimica dell'energia da microalghe

Tecnica	Note e dati
Fermentazione	dell'amido, mediante lievito iniziatore $\text{produtt}_{\text{alcol}} = 450 \mu\text{mol/g}_{\text{dry}} @ 30^\circ\text{C}$ no biomassa secca, ma segue difficile separazione alcol
Trans- esterificazione	trasforma TAG in FAME con CH_3OH e cat. (NaOH) abbatte viscosità e adegua proprietà a carburanti tradizionali cat. basica 4000 volte più veloce; può dare saponificazione 2h, 340K, CH_3OH in eccesso (6:1) opzione: cat solidi: $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}_2$, 1h, $\eta = 90\%$
Trans. CH_3OH SC ²¹	520K, $\tau = 0.5 - 1.5 \text{min}$
Trans con lipasi	l'enzima idrolizza i TAG, quindi esterifica con metanolo gli acidi grassi, evitando saponificazione
Digestione Anaerobica	consente il riciclo dei nutrienti $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{NH}_3 = f(\text{composizioneeelementarealga})$ Produttività _{max} a 35°C, $\tau = 15 - 30 \text{gg}$ $60 < \text{CH}_4 < 75\%$, no H_2S , resa 0.3lt _{CH₄} /g _{alga}

sono, primariamente, biodiesel ed etanolo. L'etanolo è anche il prodotto delle tecnologie di conversione attualmente già sviluppate ed in uso a partire dai comuni raccolti agricoli. Lo zucchero di canna è la più produttiva fonte di bioetanolo[79], con rese che tuttavia non vanno oltre (in Brasile) i $7.5 \text{m}^3/\text{ha}$ ($75 \text{t}_{\text{zucch}}/\text{ha}$). Tale resa si scontra con i circa $100 \text{m}^3/\text{ha}$ ($160 \text{t}_{\text{microalghe}}/\text{ha}$) stimati per il biodiesel prodotto da alghe, che ha peraltro un contenuto volumetrico di energia superiore (fino al 50-60%)[80]: l'effetto è una richiesta di superficie (peraltro coltivabile nel caso del bioetanolo) almeno 20 volte superiore. Come è stato scritto, si può affermare che il biodiesel batte il bioetanolo[80]. Occorre, infine, ricordare altre proprietà positive dei biofuel da microalghe: non aumenta il livello di gas serra in atmosfera e la sua combustione, rapportata a quella del diesel convenzionale, mostra livelli ridotti di particolato, monossido di carbonio, SOx (assente) e, sotto opportune condizioni, di NOx[81]. Seguono le tecniche più comuni di conversione biochimica, la tab. 3.3 ne contiene i dati salienti.

Fermentazione

Microalghe come *Chlorella vulgaris* o *Chlamydomonas perigranulata* (un'alga marina) possono produrre etanolo ed altri alcol mediante la fermentazione eterotrofica dell'amido[82]. L'amido è prodotto dalle alghe mediante fotosintesi e conservato all'interno delle celle; può essere quindi fermentato in condizioni anaerobiche ed in assenza di luce. Il lievito *saccharomyces cerevisiae* è indicato quale iniziatore della fermentazione. Una produzione indicativa di alcol è nell'ordine dei $450 \mu\text{mol/g}_{\text{secco}}$ a 30°C [30]. La fermentazione può essere attuata senza il preventivo essiccamen-

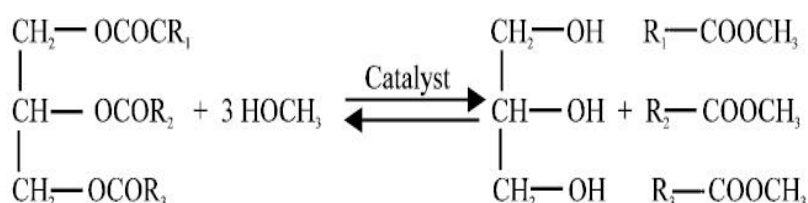
²¹si intende la transesterificazione con metanolo in condizioni supercritiche

to della biomassa, può, tuttavia, risultare onerosa la separazione dell'alcol dall'acqua una volta prodotto.

Transesterificazione

Questo processo è impiegato per convertire i trigliceridi estratti dalle alghe in esteri metilici di acidi grassi (FAME) mediante la trasformazione di un estere in un altro estere per reazione con un alcol, usato in eccesso per ottimizzare la resa. Chimicamente il biodiesel è un combustibile composto da una miscela di esteri alchilici di acidi grassi a catena lunga. Il processo di transesterificazione dei lipidi viene usato per convertire l'olio con il fine primario di ridurre la viscosità (ma parimenti inadeguati risultano la composizione acida, il contenuto di acidi grassi liberi, la formazione di gomme dovute ad ossidazione e polimerizzazione durante lo stoccaggio e la combustione). Come sottoprodotto, dal processo di transesterificazione si ottiene il glicerolo. La reazione implicata è mostrata nella fig. 16. La catalisi può

Figura 16: Reazione di transesterificazione di trigliceridi in FAME mediante metanolo



essere omogenea o eterogenea, basica o acida. Il catalizzatore tradizionale è NaOH (o KOH) per il suo costo contenuto e l'alta resa di reazione. La catalisi basica rimuove un protone dall'alcol rendendolo più reattivo nell'attacco del trigliceride; dualmente la catalisi può essere acida, in tal caso vi è la donazione di un protone al gruppo carbonile del trigliceride che viene pertanto attivato. Catalizzatori acidi sono HCl, H₂SO₄, BF₃. La catalisi basica procede circa 4000 volte più velocemente di quella acida. La presenza di acqua può dare saponificazione, è pertanto richiesto che gliceridi e alcol siano anidri. I catalizzatori vengono premiscelati al metanolo in un apposito mixer, quindi mescolati all'olio per 2h a 340K e pressione ambiente. E' opportuna la presenza di metanolo in eccesso per avere più elevate conversioni in tempi minori: un rapporto molare metanolo/olio vegetale di 6:1 è normalmente usato nei processi industriali per ottenere una resa in metil esteri superiore al 98%. La reazione produce due fasi liquide: glicerolo e FAME. La prima, più pesante, sedimenta dopo 2 ore; viene quindi aggiunta acqua (5.5% in volume di metil estere prodotto) e si mescola per 5 minuti: si assiste ad un'ulteriore sedimentazione di glicerolo. L'estere è lavato in due passaggi mediante l'aggiunta di ulteriore acqua per il 28% in volume di olio unitamente ad acido tannico. Un'ulteriore tecnica di transesterificazione (catalitica e non) vede l'impiego di metanolo in condizioni supercritiche a 520K: tale tecnica riduce fortemente i tempi di reazione (da 360-60min

Tabella 23: Composizione di alcune microalghe e rese teoriche in N – NH₃ dopo la digestione anaerobica[15]

Specie	Proteine (%)	Lipidi (%)	Carboidrati (%)	CH ₄ (L CH ₄ / gVS)	N – NH ₃ (mg / gVS)
Euglena gracilis	39-61	14-20	14-18	0.53-0.8	54.3-84.9
Chlamydomonas rein.	48	21	17	0.69	44.7
Chlorella pyr.	57	2	26	0.8	53.1
Chlorella vulg.	51-58	14-22	12-17	0.63-0.79	47.5-54.0
Dunaliella sal.	57	6	32	0.68	53.1
Spirulina max.	60-71	6-7	13-16	0.63-0.74	55.9-66.1
Spirulina plat.	46-63	4-9	8-14	0.47-0.69	42.8-58.7
Scenedesmus obl.	50-56	12-14	10-17	0.59-0.69	46.6-42.2

a 0.5-1.5 min) e migliora le rese in biodiesel[83]. In generale la formazione di esteri metilici è condizionata dalla temperatura di reazione, pressione, rapporto molare metanolo/olio, contenuto di acqua e di acidi grassi liberi. E' inoltre possibile impiegare catalizzatori solidi con risultati soddisfacenti: ad esempio è stato dimostrato[84] l'impiego della coppia SO_4^{2-}/ZrO_2 per la transesterificazione di olio di palma e cocco con una resa in biodiesel attorno al 90% e tempi di reazioni pari ad 1h. Per l'olio estratto dall'alga *Nannochloropsis oculata* è stato impiegato CaO (ed MgO) supportato su Al_2O_3 con rese in biodiesel fino al 25%[85]. Una ulteriore soluzione catalitica è rappresentata dall'enzima lipasi: i trigliceridi ed i gliceridi parziali (di- e mono) sono prima idrolizzati ad acidi grassi liberi, dopodichè, mediante reazione con metanolo, si ha la sintesi di FAME. Una prima conseguenza di ciò è che gli acidi grassi liberi contenuti nell'olio non sono soggetti a saponificazione (idrolisi per la presenza di acqua) con il conseguente sporcamento (e successive difficoltà nella separazione) della miscela dei prodotti, riduzione dell'efficienza catalitica, aumento della viscosità, formazione di gel e complicazioni nella separazione del glicerolo[81].

Digestione Anaerobica

La digestione anaerobica costituisce una tecnica utile alla produzione di energia da alghe, nonché una possibile via per consentire il riciclo dei nutrienti alle unità di coltivazione. Infatti, mentre le microalghe presentano elevate produttività in lipidi rispetto ad altre biomasse, richiedono, tuttavia, l'impiego di ingenti quantità di fertilizzanti, fino a 50-100 volte la quantità richiesta, ad esempio, per la coltivazione della colza, con significativi impatti ambientali ed economici[86]. Parimenti, la digestione anaerobica, oltre a ridurre l'impiego dei nutrienti, trasforma i residui dall'estrazione di lipidi (ed eventuali altri prodotti) da un rifiuto da smaltire in una fonte di gas metano combustibile: ciò consente ulteriormente di controbilanciare i costi di produzione di biofuel. I prodotti teorici della digestione sono CH₄, CO₂ e NH₃: le loro quantità relative dipendono dalla composizione elementare della microlalga processata che a sua volta dipende dalla specie impiegata[15]. Una sintesi dei dati essenziali per alcune specie è contenuta nella tab. 23.

Tabella 24: Digestione anaerobica di alcune microalghe[15]

Substrato	T (°C)	HRT ²² (day)	Loading rate (g _{dry} /Lday)	Resa _{CH₄} L _{CH₄} /g _{dry}	CH ₄ (%)
Fango di Chlorella sc.	35-50	30	1.44-2.89	0.17-0.32	64
Spirulina	35	28	1	0.42	72
Dunaliella	35	28	0.91	0.32	
Tetraselmis	35	14	2	0.31	72
Tetraselmis (dry)	35	14	2	0.26	72-74
Tetraselmis (dry)+NaCl 35g/l	35	14	2	0.25	72-74
Chlorella vulg.	28-31	64		0.31-0.35	68-75
Spirulina max.	35	33	0.97	0.26	68-72
Chlorella-Scenesmus	35	10	2-6	0.09-0.136	69

La temperatura, se aumentata fino a 50°C, favorisce la conversione in metano, mentre la produttività (in termini di riduzione della biomassa) migliora fino a 35°C. Tuttavia, oltre tale temperatura la biodegradibilità delle alghe aumenta solo del 5-10% rendendo sconveniente, energeticamente, un ulteriore riscaldamento. Altri parametri operativi importanti sono il tempo di residenza e la velocità di carica: il primo deve essere sufficientemente alto per consentire lo sviluppo delle reazioni coinvolte, il secondo più contenuto possibile per evitare che si creino resistenze alla rottura delle celle microalgali ed alla trasformazione del loro contenuto. In tal senso, l'applicazione, prima del trattamento, di processi di estrazione (di lipidi o altre sostanze) che alterino lo stato fisico delle celle, ausiliano la digestione. Il metano è generalmente tra il 60 ed il 75% del gas prodotto: la produzione è controllata dal pH, generalmente alto per via del rilascio di NH₃. Dal momento che le microalghe non contengono amminoacidi solforati, non si riscontra la presenza di H₂S tra i prodotti; è tuttavia ragionevole riscontrare nel biogas la presenza di ammoniaca considerato l'elevato contenuto di proteine. La tabella 24 mostra i risultati della digestione anaerobica di alcune specie microalgali. La coltivazione delle alghe sotto stress nutritivo, in particolar modo in carenza di N, favorisce la produzione di metano: è infatti aumentata la produzione di lipidi che hanno stechiometricamente rese superiori rispetto a proteine e carboidrati. L'estrazione di lipidi per la produzione di biofuel mostra un impatto positivo sul bilancio energetico: la somma del contenuto energetico dei lipidi e del metano prodotto dalle digestione dei residui dell'estrazione è superiore rispetto alla digestione diretta (si veda la tab. 25 nella pagina seguente²³). Tuttavia a causa della diminuita produzione di metano (avendo sottratto i lipidi) si riscontra un eccesso di ammonio che può costituire un elemento inibitore della digestione: per ridurre

²²tempo di residenza nel digestore

²³nb: sono trascurati i costi energetici della estrazione; è inoltre trascurato l'effetto sulla produttività della tecnica di N-starvation: tali considerazioni possono rendere non proficua l'estrazione dei lipidi

²⁴Digestione anaerobica dell'intera biomassa algale

²⁵Digestione anaerobica dei residui della biomassa dopo l'estrazione dei lipidi

²⁶Coltivata mediante tecnica dello stress nutritivo, riducendo l'azoto, aumenta il contenuto di lipidi

Tabella 25: Contenuto energetico di microalghe digerite anaerobicamente, pre e post estrazione di lipidi[16]

Specie	CH ₄ S1 ²⁴ (kJ/g)	CH ₄ S2 ²⁵ (kJ/g)	Lipidi S2 (kJ/g)	Energia tot S2 (kJ/g)	S2-S1 (kJ/g)
C.vulgaris	23.0	20.1	6.6	26.7	3.7
C. v. LOW N ²⁶	24.9	17.2	14.7	32.0	7.1
C. emersonii	26.4	22.4	10.7	33.1	6.6
C. em. LOW N	33.1	27.6	23.2	50.8	17.7
C. protothecoides	23.4	21.8	4.1	25.8	2.4
C. prot. LOW N	25.5	22.2	8.5	30.7	5.2

la concentrazione è necessario operare una co-digestione con un substrato povero di azoto[15]. Quest'ultimo deve riportare il rapporto C/N in valori che risultano ottimali per la digestione, ovvero tra 20 e 30: vi sono evidenze sperimentali date dalla co-digestione di residui della carta[87]. Il biogas prodotto è un gas relativamente molto pulito, l'unico contaminante è rappresentato da CO₂ in quantità variabili tra il 30 ed il 50%. La sua rimozione può consentirne il reimpiego nell'impianto di coltivazione ed altresì libera il metano predisponendolo ad un ulteriore impiego a scopi energetici. Sono, tuttavia, presenti in commercio turbine almeno fino ad 1MW (si vedano Capstone o Turbec) capaci di impiegare biogas tal quale con efficienze elettriche fino al 30% e termiche fino al 70%.

3.4 PRODUZIONE DI ENERGIA DA MACROALGHE

L'impiego di macroalghe è citato in letteratura soprattutto nell'ambito della nutraceutica. Non vi è testimonianza di impianti industriali in senso stretto, ovvero trattati secondo gli approcci metodici e di processo tipici dell'industria, bensì le coltivazioni esistenti applicano i modi della agricoltura, talvolta anche logisticamente non ottimizzata e fondata sui costi ridotti della manodopera nei paesi asiatici produttori. La coltivazione è, in definitiva, rudimentale e finora inadatta alla produzione sistematica di energia su grande scala. La figura 17 nella pagina successiva mostra l'allestimento di un campo mediante la disposizione di boe in un lembo di mare che sostengono funi cui sono appoggiate le alghe durante la crescita. La figura 3 a pagina 23 mostra la fase di raccolta, effettuata manualmente mediante il sollevamento delle funi ed il distaccamento delle macroalghe. E' improbabile che un simile sistema possa adeguarsi alla produzione industriali di quantità rilevanti di alghe destinabili alla conversione ad energia, tuttavia sistemi più complessi ed adeguati sono stati proposti e sono mostrati in figura 9 a pagina 30 ed in figura 8 a pagina 29, seppur coi problemi di instabilità già menzionati.

In letteratura sono individuabili sostanzialmente due sistemi di conversione ad energia per macroalghe:

- la conversione biochimica mediante sistemi di digestione anaerobica con successiva produzione di energia elettrica;
- la conversione termochimica mediante gassificazione e generazione di energia elettrica.

Figura 17: Campo di coltivazione di macroalghe in mare aperto[31]



3.4.1 Uno schema di produzione di elettricità

Mentre si hanno notizie di sperimentazioni nella direzione della digestione anaerobica, lo stesso non si può affermare per il secondo caso, del quale tuttavia, primo fra tutti Yantovski[32] fornisce una dettagliata descrizione, accompagnata da brevetto. Questi propone la combustione (ovvero la gassificazione se i vettori energetici desiderati sono syngas da destinare alla sintesi di carburanti liquidi mediante processi GTL) di *Ulva lactuca*, coltivata in mare con rese fino a 160 t/ha all'anno, in reattori a letto fluido con aria artificiale (un mix di O_2 e CO_2). L'impiego di aria artificiale è giustificato dalla necessità di avviare al vivaio di coltivazione concentrazioni di CO_2 sufficientemente elevate per ottimizzare la produttività di alghe²⁷: ne deriva, tuttavia, l'esigenza di una onerosa unità di separazione dell'ossigeno dall'aria. Fatte salve le perplessità derivanti da tale scelta, il risultato della analisi in tal senso è il sostenimento di un impianto di potenza elettrica pari a 100kW mediante la coltivazione di una superficie pari a 4ha ($\eta_{el} = 25\%$, $PCI_{alghe} = 19MJ/Kg_{secco}$). Per un impianto di potenza siffatto da 10MW ed una efficienza elettrica, migliorata dalla superiore scala, pari al 40%, è richiesta la coltivazione di una superficie pari a 2km². Lo schema di Yantovski è mostrato in figura 18 nella pagina successiva.

3.4.2 Produzione di elettricità da biogas

In Giappone la ricerca sulla produzione di energia dalla biomassa marina è stata condotta già dal 1981 al 1983, impiegando la specie *Lamniaria japonica*. Tali studi sono riaffiorati in tempi più recenti e fertili per la materia, riproponendo la coltivazione di alghe marine presso impianti dedicati off-shore col fine di produrre elettricità mediante i biogas prodotti da digestione anaerobica. In prossimità di questi le alghe sono, quindi, raccolte ed inviate a terra mediante il trasporto via nave. Per sostenere la richiesta di nutrienti è stato proposto il pompaggio di acqua marina dalle profondità, dove si riscontra una concentrazione mag-

²⁷nel suo schema di processo Yantovski propone infatti la coltivazione macroalgale in un sistema chiuso on-shore

Figura 18: Schema del ciclo di combustione di *Ulva Lactuca* secondo Yantovski[32]

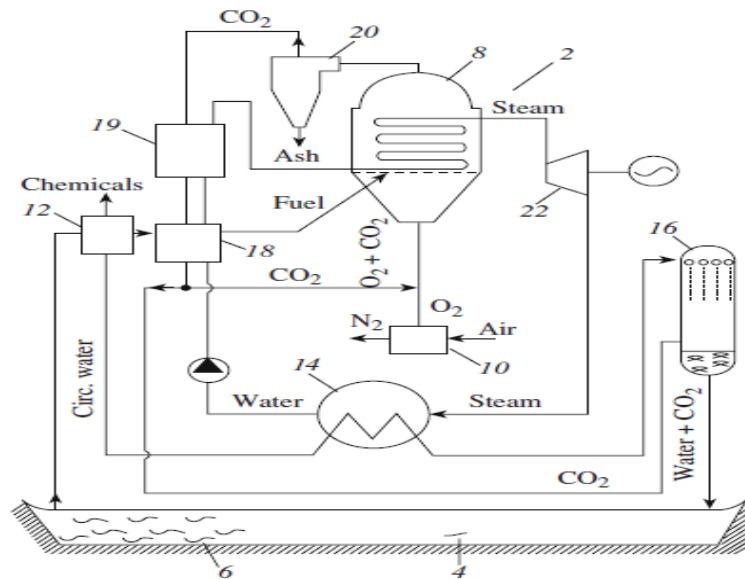


Tabella 26: Biodegradabilità mediante digestione anaerobica di macroalghe marine[6]

Specie	Efficienza di conversione (%Kg _{DAF})	Resa CH ₄ (m ³ /Kg _{DAF})
Gracilaria	50-62	0.25-0,31
Laminaria	46-60	0.23-0.30
Macrocystis	34-80	0.14-0.40
Sargassum	12-30	0.06-0.19
Ulva	62	0.31

giore di sostanze che ausiliano la crescita della biomassa. L'invio delle macroalghe prodotte alla digestione anaerobica ne tollera l'elevata umidità (che raggiunge anche il 90% in massa del raccolto²⁸) e apre le porte alla conversione di biogas in elettricità. In letteratura[88] sono riportate rese in metano nell'intorno di 0.25 – 0.28Nm³/Kg_{secco} per la specie *Laminaria japonica* e 0.39 – 0.41Nm³/Kg_{secco} per *Macrocystis pyrifera*, 0.26 – 0.38Nm³/Kg_{secco} per *Sargassum*. L'efficienza della bioconversione (ovvero la quantità di energia recuperata nella forma di metano rispetto a quella immessa nella forma di macroalga) presenta variabilità in funzione del tempo di ritenzione, con picchi dopo 7 settimane nell'intorno del 60%[89]. Ulteriori dati sono contenuti nella tabella 26

Uno studio, basato su tali presupposti, ha stimato che la produzione di 1Mt di macroalghe in prossimità di nove siti dedicati lungo le coste giapponesi, potrebbe consentire la generazione di oltre 1000Gwh/anno, con una mitigazione della CO₂ pari a 1.04Mt/anno[27].

²⁸Ipotizzando un sito dedicato alla coltivazione di *Laminaria japonica* capace di produrre 1Mton di biomassa, solo 0.112Mton sono sostanza secca, 0.018 ceneri, 0.87 acqua

3.4.3 Estrazione di biocarburanti

La composizione tipica delle macroalghe vede una scarsa presenza di lipidi totali, in genere compresa tra il 3 – 5% in peso sul secco. Fanno eccezione le due alghe marroni (*Phaeophytae*) hawaiane *Dictyota sandwicensis* e *Dictyota acutiloba* con un contenuto di lipidi pari al 15 e 20% rispettivamente. In Italia, nel mare Adriatico e nello Ionio, le specie *Chaetomorpha linum* e *Pterocladia capillacea* hanno mostrato, a seguito di estrazione con anidride carbonica supercritica, contenuti di olio dal 7 al 20%[90]. Elevato è il contenuto di ceneri (ossidi dei metalli alcalini ed alcalino-terrosi), fino al 30% in peso. La rimanente parte è costituita da proteine (20%[91]) e fibre, per lo più polisaccaridi e cellulosa (circa il 50% del peso)[92]. Considerata tale tipica composizione, la biomassa macroalgale, non si presta all'estrazione di oli a fini energetici. Uno studio recentissimo[93] propone, invece, la produzione di bioetanolo a partire dall'alga *Euchema* della quale si propone la coltivazione in Malesia, in prossimità della penisola di Sabah. Coltivazioni in tale area hanno mostrato produttività fino a 30t/ha per anno, con un contenuto di galattosio (la frazione esosa fermentabile) pari a 0.39Kg/Kg_{secco}. Si stima pertanto la produzione di oltre 241kt di bioetanolo di terza generazione a partire dalla coltivazione di oltre 100.000ha di superficie marina. L'efficienza di conversione dell'energia contenuta nella biomassa (circa 16GJ/ton_{secco}) è intorno al 12 – 15%. Tale valore, relativamente basso (l'efficienza della conversione biochimica a metano può consentire l'utilizzo fino al 60% della biomassa coltivata[6]), le difficoltà e complessità (oltre che probabili inefficienze ed onerosità) dei processi di pretrattamento, estrazione e purificazione dei polisaccaridi, la loro idrolisi, la successiva fermentazione²⁹ e separazione dell'acqua rischiano di compromettere la fattibilità di tale soluzione energetica, o quantomeno la sua convenienza rispetto ad altre tecniche.

3.4.4 Note sulla composizione ed il comportamento termochimico delle macroalghe

L'analisi elementare delle specie macroalgali più comuni mostrano che esse sono più povere di C, H, O rispetto alle biomasse terrestri, mentre hanno contenuti più elevati di N ed S (fino all'1%), oltre a cloro (fino al 7%) e sodio. La composizione biochimica è variabile nelle specie e presenta ulteriori variabilità di tipo stagionale[94]. A monte della primavera, le alghe sono solitamente ricche in proteine, acido alginico, mentre più ridotto è il contenuto di carboidrati. Nei mesi successivi, parallelamente ad una intensificata attività fotosintetica, si afferma la componente degli zuccheri (in primis il mannitolo), cui corrisponde una diminuzione di ceneri (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, Na₂O, MgO, K₂O, Mn₃O₄, P₂O₅) proteine ed alginati. Il contenuto di ceneri è molto elevato se comparato ai livelli tipici delle biomasse

²⁹non esiste un processo di fermentazione su larga scala del galattosio e la ricerca su di esso non è ancora sufficiente, seppur esistano prove potenzialmente soddisfacenti impiegando *Saccharomyces cerevisiae*[93]

tradizionali: si esprime nel range 12 – 36% contro 2 – 5% (misurati secondo il metodo British Standard). A ciò si associa un potere calorifico (superiore) più basso: 14 – 16MJ/Kg contro 17 – 20MJ/Kg (proprio del Miscanthus, del salice, del fuscello dell'avena)[95]. Il contenuto degli alogeni ha ampia variabilità (0.5 – 11%), tuttavia si manifesta in quantitativi più elevati rispetto alle coltivazioni energetiche terrestri (1-1.5%)[96]. Tali caratteristiche possono essere problematiche per la conversione termochimica se sommate alla inevitabile elevata umidità di tale risorsa (fino al 90%). Il contenuto di ceneri, ed in particolare di macro-minerali alcalini, K e Na in forma predominante, può rappresentare una barriera verso l'impiego nella combustione o nella gassificazione. L'indice di alcalinità (ovvero il contenuto di metalli alcalini) è, infatti, ampiamente sopra i livelli di soglia oltre i quali si ritiene inevitabile il fouling dei reattori di conversione: si osserva una variazione nell'intervallo 16 – 82kg_{alcali}/GJ contro il limite consigliato 0.34kg_{alcali}/GJ[97]. Ulteriormente il contenuto significativo di metalli avrà certamente effetti catalitici (da controllare) sui processi di conversione termochimica e la biomassa macroalgale potrebbe richiedere pretrattamenti non trascurabili prima di essere sottoposta a conversione.

STRATEGIE PER LO SVILUPPO DELLA TECNOLOGIA

L'estrema versatilità delle specie algali costituisce il loro grande punto di forza: è, pertanto, opportuno studiare soluzioni di processo ed idee di impiego che valorizzino al massimo le potenzialità uniche di questa biomassa. Sulla base di ciò è ragionevole considerare quali strategie che sostengano lo sviluppo delle tecnologie di processo, sia l'integrazione con altri impianti esistenti, sia la definizione di cosiddette bioraffinerie, capaci di estrarre e mettere sul mercato quei prodotti di grande valore aggiunto contenuti nelle alghe. Per la natura della coltivazione macroalgale, ovvero la sostanziale esigenza di procedere alla definizione di impianti in mare¹, il capitolo si concentra sull'integrazione di sistemi di produzione di microalghe. E', tuttavia, dedicata anche ad esse una sezione circa le possibili soluzioni di integrazione in impianti marini pre-esistenti.

4.1 INTEGRAZIONE CON ALTRI IMPIANTI

L'integrazione di aree di coltivazione industriale di microalghe con impianti pre-esistenti può apportare benefici ad entrambi i sistemi, riducendone impatto sull'ambiente e costi. L'elemento chiave di tale soluzione è l'inusuale caratteristiche delle alghe di trasformare quelli che tradizionalmente sono scarti e costi degli impianti industriali in nutrienti per la crescita della biomassa.

4.1.1 *Integrazione con impianti di produzione di energia elettrica per Carbon Capture*

L'impiego di CO₂ nella fotosintesi rende le alghe una possibile via per contenere le emissioni in atmosfera da parte di impianti di produzione dell'energia. Altre soluzioni per il Carbon Capture & Storage mostrano di avere effetti sui costi dell'energia prodotta pari ad incrementi dal 30 al 200%[98]: ciò stimola ulteriormente la ricerca di innovative tecnologie di cattura della CO₂. I siti dedicati alla generazione di potenza costituiscono pertanto, oltre che i principali emettitori², una *main strategy* per veicolare lo sviluppo di tecnologie appannaggio della di biomas-

¹per far fronte alla minore produttività volumetrica rispetto alle microalghe

²(circa il 30% delle emissioni globalmente derivano dalla generazione di potenza, l'industria ha un peso di circa il 25% (minore nell'Europa occidentale), il 15% da trasporto su strada; in generale la combustione di risorse fossili è responsabile dell'80% delle emissioni[99])

Tabella 27: Produttività di biomassa e lipidi per alcune microalghe coltivate con 10% di CO₂ per 14 giorni[17]

Microalga	Produttività di biomassa	Produttività di lipidi
	(mg _{dry} /L per day)	(mg/Lperday)
B. braunii	26.55 ³ (77) ⁴	5.51 (21)
C. vulgaris	104.76	6.91
Scenedesmus sp.	217.5 (203)	20.65 (39)

sa microalgale. Costituisce peraltro un ulteriore elemento positivo, la fattibilità di una co-combustione per sostenere il funzionamento dell'impianto. E' possibile sintetizzare in almeno tre gli effetti interessanti di tale opzione:

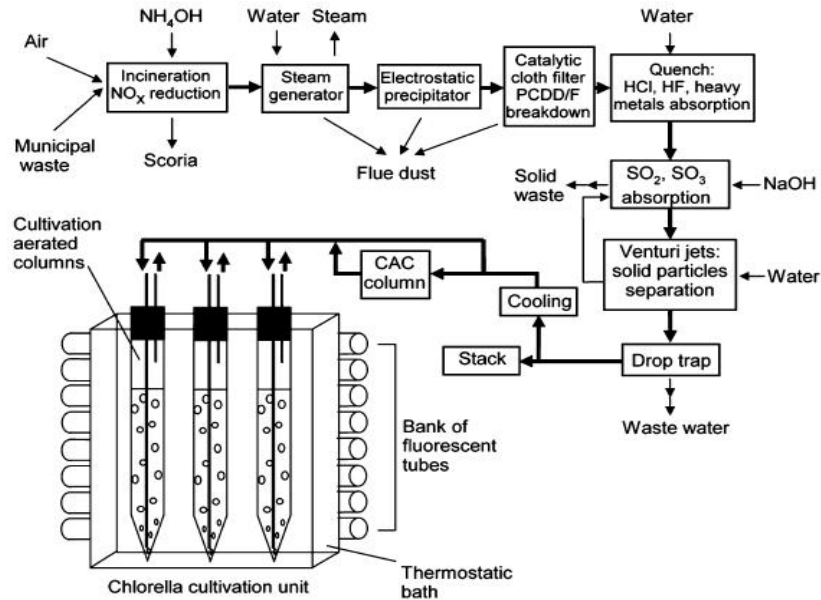
- la capacità delle microalghe di assorbire la CO₂ dei fumi di combustione, costituendo un metodo capace di azzerare le emissioni degli impianti alimentati da combustibili fossili;
- l'adeguatezza della biomassa alla co-combustione, in particolare al co-firing con carbone, col beneficio di ridurre la materia prima fossile richiesta a parità di energia prodotta;
- le microalghe, sono, inoltre, una possibile via per la rimozione di NO_x: è stato ad esempio sperimentata la capacità della *Dunaliella tertiolecta* di rimuovere circa il 50-60% dell'NO contenuto nei fumi, impiegandolo quale fonte di azoto[100]. Il livello di rimozione può essere portato fino al 96% aumentando l'area ed il tempo di contatto tra gas e liquido[101].

In letteratura sono proposte diverse soluzioni di applicazione delle microalghe ai classici sistemi di generazione di potenza[13][102][33][103][48]. Sawayama et al. calcolano che l'integrazione di 8400 ettari di coltivazione ad un impianto da 100MW a carbone risulta in una riduzione dell'impiego di materia prima pari al 18,9% , mentre per le emissioni risulta un decremento del 22,4%[13]. Douskova et al.[33] hanno invece utilizzato, come fonte di CO₂ per la coltivazione di *Chlorella vulgaris*, i gas di scarico di un inceneritore contenenti circa il 10-13% (v/v) di CO₂ e l'8-10% di O₂. Il gruppo ha ottenuto velocità di crescita della biomassa superiori per i gas di scarico rispetto ad una miscela di biossido di carbonio puro (11% v/v) e aria e conseguentemente superiori velocità di fissaggio della CO₂ (4.4 g CO₂/1/giorno contro 3.0 gCO₂/1/giorno). Peraltro, la coltivazione sotto variabili contenuti di CO₂ non ha mostrato sensibili effetti sulla crescita della biomassa, sono piuttosto maggiori contenuti di ossigeno a risultare inibitori a causa dei fenomeni di foto-respirazione e foto-ossidazione. Si può concludere che, almeno per la comune specie *Chlorella vulg.*, la composizione dei fumi di combustione (a valle della rimozione di solfuri) è adatta alla coltivazione. Tale caratteristica è confermata da un ulteriore studio[17] che ha verificato i dati di produttività anche per *Botryococcus braunii* e *Scenedesmus sp.* ed i cui risultati sono mostrati nella tab. 27.

³coltivazione con aria e 10% di CO₂

L'analisi tossicologica della biomassa prodotta (utilizzando gas non pre-trattati), salvo un leggero eccesso di mercurio, ha mostrato contenuti di metalli pesanti ed altri composti nocivi al di sotto dei limiti richiesti dalle norme dell'Unione Europea relativamente ai prodotti destinati alla nutrizione. Lo schema di impianto sperimentato da Douskova è mostrato in fig. 19.

Figura 19: Schema del trattamento di gas di scarico nell'inceneritore di Termizo Inc. e successiva coltivazione di *Chlorella*[33]



Presenza di S, N e metalli in flue gases

E' importante indagare l'effetto della presenza di SO_x , NO_x e fuliggine sulla produttività delle microalghe. Alcuni esperimenti sono stati condotti utilizzando *Nannochloropsis salina* e *Phaeodactylum tricornutum* e *Dunaliella Tertiolecta*[104]. SO_2 di per se non condiziona la crescita della biomassa, tuttavia, quando la sua concentrazione è alta, il pH del medium di coltivazione è ridotto con detrimento per la produttività. NO è invece assorbito dal brodo di coltivazione, convertito a NO_2^- ed utilizzato quale fonte di azoto, rimpiazzando i tradizionali fertilizzanti. Circa i metalli contenuti nei fumi, in particolare Ni e V, quando, disciolti, la loro concentrazione supera 1 e 0.1ppm rispettivamente, si verifica una riduzione della produttività. Seppur tipicamente i valori di questi nei fumi non siano tali da superare tale soglia, è ragionevole tuttavia che si accumulino nel tempo con effetti detrimenti per la produzione di biomassa.

4.1.2 Integrazione con impianti di trattamento acque

L'impiego di microalghe nel trattamento di reflui può costituire nel breve termine una occasione per lo sviluppo di know-how e tecnologie relative alla produzione di energia mediante tale risorsa[105]: gli impianti di depurazione costituiscono, infatti,

⁴coltivazione con fumi di combustione reali con 5% di CO_2

uno pseudo-impianto di coltivazione utilizzabile nella fase di testing e sviluppo. Peraltro gli impianti a base di alghe possono risultare meno costosi da costruire ed operare rispetto agli impianti tradizionali: i vivai ad alta produttività algale hanno, ad esempio, un costo pari al 70% di quelli a fanghi attivi[5]. Tale considerazione, unitamente alla necessità di espandere e migliorare il trattamento dei reflui nel mondo nonché ai benefici economici derivanti da una simile integrazione, procurano una pratica opportunità di installazione di sistemi di produzione di alghe congiuntamente ad impianti di depurazione. La crescita delle alghe nelle vasche di trattamento contribuisce alla rimozione di contaminanti principalmente mediante l'ossigeno disciolto (sviluppato nella fotosintesi) e l'assimilazione di nutrienti (anche la crescita eterotrofa è possibile con assimilazione di carbonio organico e riduzione di COD). Tuttavia i rapporti Carbonio:Azoto e Carbonio:Fosforo nei reflui domestici (C:N 3.5:1; C:P 20:1) e zootecnici (C:N 3:1; C:P 10:1) sono troppo bassi rispetto a quelli ideali per la crescita della biomassa (C:N 6:1; C:P 20:1): ne consegue una limitazione nella produzione algale, nonché una incompleta rimozione dei contaminanti, tuttavia superabili ad esempio insufflando CO₂ nel vivavio[106]. Le condizioni operative, trattandosi di impianti all'aperto, sono intrinsecamente variabili: nell'esperimento di Woertz et al. (California, Marzo 2007) si misurano livelli di insolazione compresi tra 50 e 250W/m², temperature dell'acqua fino a 37°C, misure di pH tra 7 e 8. Il contenuto di lipidi risultante è nell'ordine del 5-12%, tuttavia i tempi di residenza bassi e le alte velocità di produzione della biomassa, mostrano livelli di produttività dei grassi vegetali fino a 24mg/L/giorno (quando CO₂ è aggiunta) equivalenti a 2.8g/m²/giorno e 11m³/ha/anno. E' stato utilizzato il refluo zootecnico post trattamento anaerobico nel quale sono state inoculate più specie algali, come è ipotizzabile che si verifichi a causa di contaminazioni in un eventuale impianto dedicato. Le produttività sono largamente inferiori a quelle calcolate teoricamente da Chisti (da 42 a 136m³/ha/anno[7]), tuttavia sono 18 volte superiori a quelle riportate per l'olio di soia (0.49m³/ha/anno secondo USDA, 2005). La rimozione di fosfati e azoto ammoniacale è superiore al 99% quando CO₂ è insufflata nella coltivazione. Un'ulteriore analoga prova è stata condotta da Wang et al. ai liquami da fattoria post digestione anaerobica[107]. In questo caso è stata utilizzata la sola specie *Chlorella vulgaris* con un contenuto di lipidi nella biomassa prodotta tra il 9 ed il 13.7%. E' inoltre riportata una riduzione del COD fino al 38% mostrando che anche il carbonio organico (seppur non con una grande efficienza) è stato assimilato dalle alghe nella crescita. In letteratura il testing della produzione di alghe è associata per lo più al trattamento di reflui zootecnici e non urbani: ne è infatti un driver la rimozione di N e P che non implichi lo spargimento dei liquami su terreno. Un sistema di coltivazione associato a tale uso è l'ATS, *algal turf scrubber*, ovvero una superficie sulla quale viene fatto aderire il prato di alghe durante la crescita[108]. Dati sperimentali da letteratura circa questa tecnica ed in generale la produzione algale integrata

Tabella 28: Risultati della produzione di alghe da reflui zootecnici e municipali

Alga	Biomassa prod. (g/m ² /giorno)	Contenuto olio (%peso _{dry})	Rimozione nutrienti
Microspora will. ⁶ [109]	7.1-9.6	-	>90%(N),68-76%(P)
Spirulina pl. ⁷ [110]	4-18	-	84-96%(N),72-87%(P)
Rhizoclonium sp. ⁸ [108]	8.8-20.4	0.6-1.5	-
Rhizoclonium sp. ⁹ [108]	10.3-21.0	0.8-1	57-83% (N), 62-91% (P)
Policoltura ¹⁰ [106]	2.8	4.9-11.3	>99% (N,P)
Chlorella sp. ¹¹ [107]	-	9-13.7	100% (N),70% (TP)

al trattamento acque sono contenuti nella tabella 28⁵.

Una valutazione economica di tale sistema[111] mostra un costo di produzione per Kg di biomassa estremamente contenuto se paragonato a tecniche di coltivazione standard (32\$/Kg secondo Molina-Grima[61]), pari a 0.97\$/Kg; si tratta, tuttavia, di una biomassa povera di acidi grassi, quindi non destinabile alla produzione di biofuel. Restano, comunque, per rendere fattibile l'impiego di sistemi ad alghe integrati in siti dedicati al trattamento dei reflui, da indagare ulteriori aspetti, tra i quali: la necessità di realizzare elevate produttività, mediante vivai poco profondi o ATS con profondità fino a 30cm contro gli 1-6m delle vasche tradizionali; la necessità di trovare metodi efficaci per il raccolto, dovendo sottoporre a flocculazione rilevanti quantità di acqua.

4.1.3 Integrazione con impianti di allevamento intensivo

La coltivazione di microalghe integrata con impianti di allevamento animale intensivo è suggerita da diversi autori, ma in particolare da Cantrell[112]. I reflui zootecnici si prestano infatti quale medium di coltivazione adatto alla crescita di biomassa microalgale. Se ne estrae un duplice beneficio connesso all'effetto di parziale depurazione dei reflui a seguito della rimozione di nutrienti. E', tuttavia, ragionevole pensare che l'impiego di reflui possa essere solamente integrante l'acqua di coltivazione, dal momento che le alghe presentano una forte sensibilità al rapporto C/N. In particolare quando esso è al di fuori del range 20-25 (analogamente alla composizione della biomassa stessa) è possibile che si presentino effetti inibitori o tossici[15]. L'apporto di substrati, ad elevato C/N, ulteriori rispetto alla biomassa stessa

⁵dati per differenti carichi inquinanti, TN da 0.51 a 2.50g/m²/d, TP da 0.08 a 0.40g/m²/d; gli effetti di tale variabilità si misurano nella biomassa prodotta, avvantaggiata dal maggiore contenuto di nutrienti, e nella rimozione degli inquinanti, meno efficace per carichi superiori: in tabella tali differenze sono mostrate indicando i range di variabilità per questi due parametri

⁶Raw swine manure su ATS lab scale

⁷Diluted swine waste in Open raceway pond

⁸Raw swine effl con CO₂ su ATS lab scale indoor

⁹Digested dairy effl. con CO₂ su ATS pilot plant indoor

¹⁰E' indicato l'impiego simultaneo di più specie tra cui Chlorella, Nitzschia, Spirogyra et al. in Municipal wastewater con CO₂, lab scale

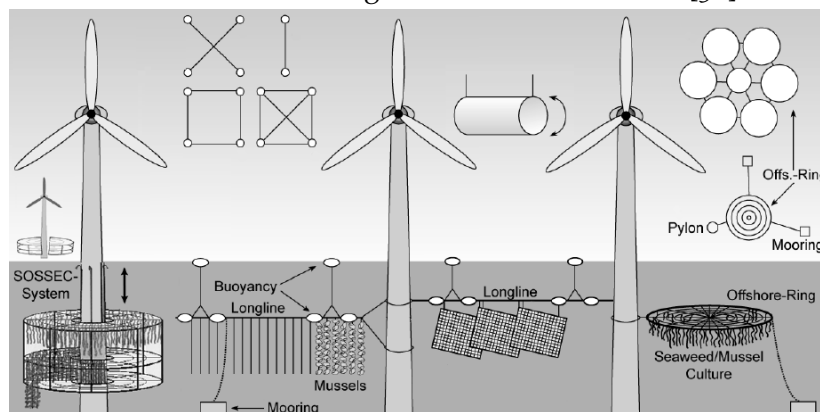
¹¹Digested dairy manure, lab scale

può, invece, essere positivo nel caso di digestione della biomassa residua a valle dell'estrazione di lipidi a fini energetici[16].

4.1.4 Integrazione della coltivazione di macroalghe in impianti marini

Recenti studi propongono l'integrazione di sistemi di acquacoltura: è proposto sia l'accoppiamento della produzione di macroalghe con l'allevamento ittico, sia l'accorpamento di sistemi di coltivazione algale in impianti eolici off-shore[113], ottimizzando in tal maniera anche l'efficienza dello sfruttamento di spazi naturali. Uno schema inerente tale ultima proposta è mostrato nella fig. 20.

Figura 20: Uso multiplo di un parco eolico off-shore per la coltivazione di alghe e l'allevamento ittico[31]



Una studiata opzione di coltivazione di macroalghe è data, invece, dalla integrabilità in ambienti dedicati all'allevamento ittico. Oltre ai vantaggi di sistema dati da una simile scelta, ne consegue una riduzione del carico di nutrienti richiesto, grazie al naturale riciclo degli scarti di allevamento: l'ambiente di coltivazione è, sostanzialmente, auto-fertilizzato. Il beneficio è in un certo senso bidirezionale, dal momento che l'associata crescita macroalgale funge da biofiltro, ripristinando la qualità delle acque cui è destinato l'allevamento[114]. Ne derivano, tuttavia, complessità associate al processamento (oltre che alla messa sul mercato) di due prodotti completamente differenti, alla variabile efficienza di rimozione dei nutrienti da parte delle alghe, all'incompatibile velocità di produzione ittica e di alghe, ai problemi logistici associati alla condivisione di spazi ed apparecchiature[115]. Per tali sistemi accoppiati sono state sperimentate produttività nell'ordine dei 5-10 ton/ha all'anno impiegando le specie *Nereocystis*, *Laminaria saccharina*, *Nereocystis leutkeana*[115]. Invece, la coltivazione sperimentale di *Gracilaria chilensis* per la rimozione di nutrienti in vasche di coltivazione di salmone ha raggiunto produttività nell'ordine delle 35 t/ha anno (un valore doppio rispetto alla coltivazione non integrata), con una rimozione dell'ammonio presente nei reflui del 50% in inverno e fino al 90% in primavera. La coltivazione in sistemi aperti, lungo funi sostenute da gabbie destinate all'allevamento ittico, presenta velocità di crescita maggiori del 40% rispetto a

Tabella 29: Composizione di diverse alghe in percentuale sul secco[18]

Alga	Proteine	Carboidrati	Lipidi
Anabaena cylindrica	43 – 56	25 – 30	4 – 7
Aphanizomenon flos-aquae	62	23	3
Chlamydomonas reinhardtii	48	17	21
Chlorella pyrenoidosa	57	26	2
Chlorella vulgaris	51 – 58	12 – 17	14 – 22
Dunaliella salina	57	32	6
Euglena gracilis	39 – 61	14 – 18	14 – 20
Porphyridium cruentum	28 – 39	40 – 57	9 – 14
Scenedesmus obliquus	50 – 56	10 – 17	12 – 14
Spirogyra sp.	6 – 20	33-64	11 – 21
Arthrospira maxima	60 – 71	13 – 16	6 – 7
Spirulina platensis	46 – 63	8 – 14	4 – 9
Synechococcus sp.	63	15	11

sistemi distanti 150m ed 1km di distanza[116]. La coltivazione della *Gracilariaria* presso le baie di Shenao e Jiaozhou in Cina ha mostrato fattori di crescita compresi tra 20 e 30 per coltivazioni della durata di un mese[117].

4.2 IL CONCETTO DI BIORAFFINERIA

La biomassa algale può esprimere una varietà di prodotti ad elevato valore aggiunto tali da veicolare, almeno in una fase iniziale, la diffusione di tale risorsa. Proprio l'estrazione di sostanze apprezzate dal mercato ha, finora, prodotto applicazioni commerciali della coltivazione di alghe. E' pertanto importante ideare soluzioni di processo che tengano conto di tale proprietà, occorre cioè definire vere e proprie bio-raffinerie capaci di estrarre e valorizzare ognuno dei prodotti contenuti nella biomassa.

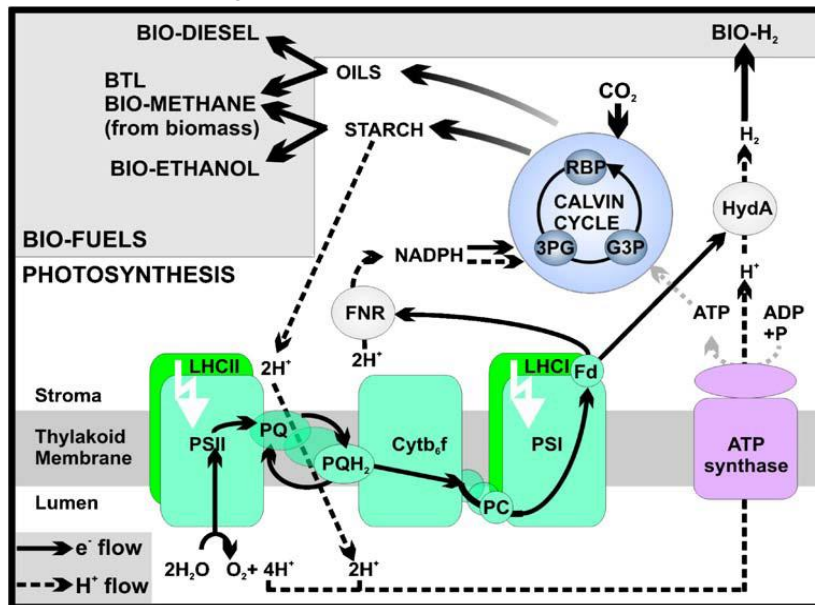
4.2.1 Prodotti estraibili

La composizione elementare tipica della biomassa microalgale è esprimibile mediante la formula bruta $CO_{0.48}H_{1.83}N_{0.11}P_{0.01}$. Il 50% della massa secca è C proveniente da CO_2 nel caso delle alghe autotrofe. Tre le componenti principali: lipidi (trigliceridi e acidi grassi), carboidrati (amido, glucosio e altri polisaccaridi) e proteine[?]. Una suddivisione tipo di tali componenti è mostrata nella tab. 29. Tra gli acidi grassi è possibile riscontrare quantità variabili di insaturi e polinsaturi quali gli ω_3 e ω_6 . Sono altresì estraibili pressochè tutte le vitamine essenziali e pigmenti quali i carotenoidi. Ne sono noti esempi il β -carotene e l'astaxantina. L'applicazione di tecnologie di conversione, biochimica o termochimica, deve considerare tale molteplicità di prodotti. Dalle macroalghe sono, invece, tipicamente estratti carragenina, alginati, agar in quantità corrispondenti a milioni di tonnellate coltivate e ad un valore di mercato oltre i 2 miliardi di dollari all'anno. Per un maggior dettaglio si veda la tab. 7 a pagina 24.

Vettori di energia

L'ampio spettro di vettori chimici di energia ricavabili dalla valorizzazione delle alghe quali è mostrata nella fig. 21. Tra di essi

Figura 21: Il processo della fotosintesi converte l'energia solare in energia chimica[34]



primeggia il biodiesel. Per produrlo, il contenuto di lipidi deve essere esaltato. Ciò è applicabile alle sole microalghe che hanno, tipicamente, contenuti lipidi più elevati rispetto alle alghe macro che mediamente non superano il 3-5% di grassi nella biomassa sul secco[88]. Una possibile tecnica è la coltivazione sotto stress nutritivo (es. privazione di azoto)[24]. La condizione di stress risulta una sorta di azione di difesa o di meccanismo di protezione attuato dall'enzima ACCase che stimola la sintesi di olio inibendo la crescita di ulteriore biomassa. Hanno, inoltre, effetti non trascurabili sulla produzione di lipidi l'apporto di nutrienti, la temperatura, l'intensità della luce, la fase di crescita. In letteratura sono riscontrati contenuti di olio compresi tra il 20 ed il 50% in funzione della specie di alghe considerata (si veda la tab. 3 a pagina 15). Si possono produrre differenti qualità di biodiesel in funzione della natura dei lipidi trattati: si può pertanto affermare che la qualità della specie fissa i successivi step di conversione dell'energia. In particolare i bio-oli sono ottenibili da transesterificazione dei trigliceridi se questi sono la componente più abbondante tra gli oli estratti; diversamente è pensabile ottenere, con altre tecniche di conversione termochimica seguite da upgrading, un green diesel de-ossigenato [118]).

Co-products ad alto valore aggiunto nelle microalghe

La coltivazione a fini commerciali delle alghe è iniziata negli anni '60 in Giappone con l'impiego della *Chlorella* per le specie micro. La produzione si è ampliata fino ad 1t/mese negli anni '80 principalmente in Asia ed Australia, seguiti da Israele ed USA. Il mercato attuale (2006) è stimato[119] pari a 5000t di materia secca/anno con un ricavo complessivo dell'ordine

Tabella 30: Prodotti estraibili con applicazioni biotecnologiche[19]

Specie	Prodotto	Aree di applicazione ¹²	Produzione
Spirulina	phycocyanina, biomassa	HF, C	3000t/y
Chlorella vulgaris	biomassa	HF, FS, FD	2000t/y
Dunaliella salina	carotenoidi	HF, FS, FD	1200t/y
Haematococcus pluvialis	carotenoidi	HF, PH, FD	
Odontella aurita	PUFA	PH, C, HF	
Porphyridium cruentum	polisaccaridi	PH, C, FS	
Isochrysis galbana	acidi grassi	AN	
Phaedactylum tricornerum	lipidi e acidi grassi	FS	
Lyngbya majuscula	immunomodulatori	PH	

dei 1.25E⁹US\$/anno. I prodotti trovano applicazione principalmente nella nutraceutica, nella cosmetica, nella farmaceutica. La tab. 30 offre una sintesi degli impieghi in funzione della specie microalgale. Le forme commerciali tipiche sono pastiglie, capsule o sostanze liquide. Le alghe sono inoltre incorporate in paste, snack, caramelle, bibite et alia. Le attuali applicazioni di mercato impiegano principalmente quattro specie:

ARTHROSPIRA ha un elevato contenuto proteico ed un eccellente valore nutritivo nonché effetti contro l'ipertensione;

CHLORELLA conta vendite per oltre 38E⁹US\$; contiene β -1,3-glucano, uno scavenger di radicali liberi e riduttore di grassi nel sangue; ha applicazione negli alimentari per via della sua capacità di regolatore del colore e dei sapori;

DUNALIELLA SALINA contiene β - carotene fino al 14% p/p venduto in polvere quale supplemento della dieta alimentare;

APHANIZOMENON FLOS-AQUAE è citato in letteratura per i suoi effetti benefici sulla salute cui seguono impieghi nella nutraceutica.

Attualmente circa il 30% della produzione derivata dalle alghe è destinata alla nutrizione animale[119] in particolare quale fonte di proteine, acidi grassi polinsaturi (PUFA), vitamine. Esistono applicazioni nella cosmetica, specialmente in prodotti dedicati alla cura della pelle, alla protezione solare ed alla cura dei capelli[120]. Molecole di alto valore sono ulteriormente estraibili quali l'acido γ -linoleico (GLA), arachidonico (AA), eicosapentanoico (EPA), docosaesanoico (DHA) e pigmenti carotenoidi. Tra i PUFA solo la produzione di DHA da alghe risulta al momento economica, mentre l'estrazione di EPA ha dimostrato di avere potenzialità per l'applicazione industriale[61]. DHA è riscontrato in diversi tessuti nel corpo umano, è tra i maggiori costituenti della materia grigia cerebrale e della retina dell'occhio, nonché dei tessuti cardiovascolari. DHA è inoltre raccomandato all'interno di formulazioni destinate ai bambini: questo mercato è stimato avere le dimensioni di 10E⁹\$all'anno. I PUFA sono tipicamente estratti da alghe coltivate eterotroficamente considerato l'elevato

¹²Legenda: HF = health food, C = cosmetics, FS = food supplement, PH = farmaceutica, AN = nutrizione animale, FD = derivati per nutrizione

Tabella 31: Prodotti sintetizzati dalle microalghe attualmente commercializzati[20]

Prodotto	Microalga	Prezzo (USD)
β -carotene	Dunaliella	300 – 3000/kg
Astaxantina	Haematococcus	10000/kg
Supplementi alla dieta ¹³	Spirulina, Chlorella, Chlamydomonas	50/kg
Alimenti per acquacoltura	Tetraselmis, Nannochloropsis, Isochrysis	70/L
PUFA	Cryptocodinium, Schizochytrium	60/g
Proteine	Chlamydomonas	N/A
Isotopi-marker	N/A	1000 – 20000/g

valore aggiunto di tali biomolecole. Si veda a proposito la tab. 31.

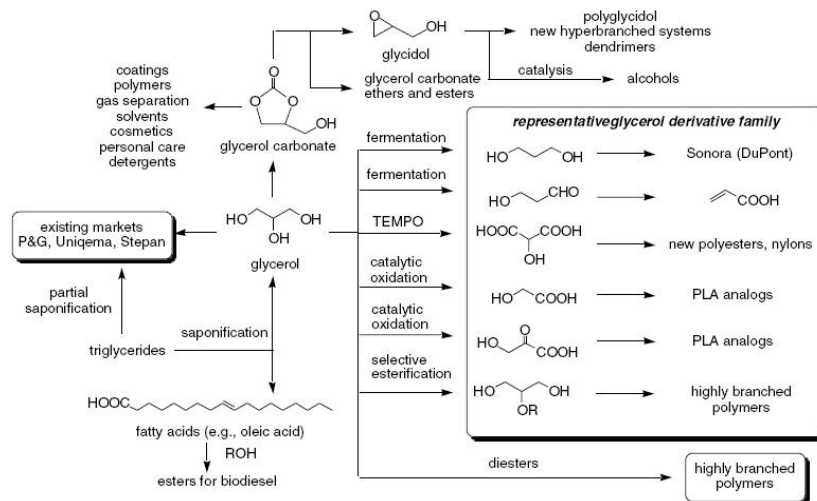
I carotenoidi estraibili trovano invece spazio nel mercato dei coloranti, sia nelle applicazioni alimentari, sia nella cosmetica. L'astaxantina ha il suo principale mercato quale alimento per salmoni dal momento che ne promuove il colore. Un utilizzo di nicchia è infine rappresentato da molecole complesse (amminoacidi, carboidrati, lipidi) contenenti isotopi-marker: si tratta di molecole biochimiche sintetizzate dalle microalghe a valle della somministrazione di isotopi di C, N, H ed utilizzati in quanto facilmente tracciabili in studi metabolici.

Glicerolo

I co-products ad alto valore aggiunto possono giustificare per sé i costi della coltivazione di microalghe, costituendo pertanto una valida via per sdoganarne l'impiego. E' tuttavia da escludere un loro ruolo in una fase matura, considerata l'inevitabile progressiva saturazione delle nicchie di mercato dove trovano spazio. Una considerazione duale spetta al glicerolo, sottoprodotto della transesterificazione dei trigliceridi a biocarburante. Seppur si tratti di una sostanza non tossica, edibile e biodegradabile, essa rappresenta un importante scarto della conversione biochimica di energia. Economie di scala associabili all'espansione della produzione di biofuels, possono trasformare il glicerolo stesso in una commodity destinata alla produzione di svariati chemicals, risolvendone pertanto il problema dell'impiego[35]

¹³considerando l'intera cella microalgale

Figura 22: Potenziali usi del glicerolo quale commodity[35]



MODELLO DI VALUTAZIONE DELLE CONFIGURAZIONI DI PROCESSO POSSIBILI

Per perseguire il fine di valutare la capacità di diverse specie algali e varie configurazioni di processo di convertire l'energia solare efficacemente, viene proposta, in questo capitolo una analisi delle componenti del sistema di produzione della biomasse e delle tecniche di conversione ritenute più competitive. Si tratta in particolare delle soluzioni di digestione anaerobica, della estrazione di lipidi e la loro successiva transesterificazione a biodiesel, della liquefazione e della gassificazione umida a bassa temperatura. Si tratta di tecniche che hanno tutte il vantaggio di consentire il riciclo di nutrienti, con significativo beneficio per il bilancio di energia. Inoltre tutte¹ consentono di trattare biomasse ad elevato contenuto di acqua, il che è una proprietà intrinseca delle alghe. Il capitolo, modella, in particolare e sulla base delle indicazioni estratte dall'esperienza scientifica del settore, la vita della biomassa *from cradle to grave*, ovvero dalla sua coltivazione alla conversione in un vettore di energia consumabile. Sono indagate, quindi, le tecniche di coltivazione in sistemi chiusi e all'aperto per le microalghe, anche in condizioni di stress nutritivo, e la coltivazione di macroalghe in mare aperto. E' analizzato il carico energetico delle fasi di raccolta e dewatering, dopodichè segue lo studio e degli step di processo sopra indicati. Per ciascuno sono valutati gli input e output energetici, ivi compreso il bilancio di CO₂. L'analisi è condotta sulla base delle osservazioni sperimentali pubblicate nella letteratura scientifica a valle di un benchmarking fra i diversi risultati pubblicati (indicati step by step più avanti) col fine di impiegare le informazioni più consolidate, fornendo, tuttavia, un'approccio olistico capace di sintetizzare le conoscenze finora maturate in sistemi che, nel presente lavoro, si vogliono valutare e confrontare.

5.1 SIMULAZIONE DELLA PRODUZIONE DI MICROALGHE IN RACEWAY OPEN PONDS

E' stata condotta, sulla base dei dati di letteratura consolidati, la simulazione della coltivazione di diverse specie microalgali in sistemi all'aperto. Una sintesi delle informazioni fondamentali per il calcolo è contenuta nelle tab. 32 nella pagina successiva e 33 a pagina 67. In quest'ultima, la composizione in proteine,

¹salvo la estrazione di lipidi e la transesterificazione che, nell'approccio tradizionale, richiedono una concentrazione del solido fino al 90%, ma che, con metodi innovativi (ad esempio la transesterificazione diretta o con enzimi, spiegata più avanti), possono evitare l'oneroso step di essiccamento

Tabella 32: Produttività e contenuto lipidico sperimentali impiegati per le simulazioni[21][22]

Specie	Olio (%)	Olio low _N ² (%)	P _{SOP} ³ (g/m ² die)	P _{V_{PBR}s} ⁴ (g/Ldie)
Chlorella vulgaris (F) ⁵	25	42	19	0,11
Chlorella pyrenoidosa (F)	16	44	15	
Dunaliella salina (S)	12	10		0,3
Nannochloropsis (M)	31	41		0,27
Nannochloropsis salina (M)	27	46	14	
Neochloris oleabundans (F)	28	40	32	0,58[44]
Ettlia oleoabundans (F)	36	42		0,46
Phaeodactylum tricorutum (M)	21	26	20	0,34
Spirulina platensis (S)	13	10	25	
Tetraselmis suecica (M)	17	26	28	0,59
Scenedesmus obliquus (F)	21	42	0,22 ⁶	
STANDARD microalga	20	40	25	0,4
OPTIMAL microalga	40	60	40	0,7

carboidrati e lipidi è stata utilizzata per stimare il potere calorifico inferiore della biomassa, sia nel caso di coltivazione standard che sotto stress nutritivo. Si è, puntualmente, considerato il seguente potere calorifico per ciascuna componente: 15.5 MJ/Kg per le proteine, 13 per i carboidrati, 38.3 per i lipidi[121]. I riferimenti principali delle tabelle sono Gouveia et al.[22] e Griffiths et al.[21]: in particolare quest'ultimo rappresenta la migliore e più affidabile summa di dati circa le più comuni e studiate microalghe a fini energetici. Esiste, tuttavia, una ampia variabilità, in particolare nelle produttività e composizioni delle specie, in relazione alle molteplici attività sperimentali, su campo e di laboratorio, ed alle relative condizioni operative. I dati si intendono pertanto mediati ed utilizzano Griffiths et al. quale miglior benchmark.

E' stato, inoltre, proposto la simulazione dei processi di produzione di energia a partire da due specie teoriche, *standard microalga* ed *optimal microalga*. La prima presenta caratteristiche mediate per la biomassa microalgale, sulla base dei riscontri di letteratura: ha un contenuto di biodiesel potenziale del 20%, esaltabile fino al 40% in condizioni di stress. Presenta una ragionevole produttività superficiale, mediata durante l'anno solare, pari a 25g/m²die ed una produttività, nel caso di coltivazione in fotobioreattori, fino a 0,4g/Ldie. E' presumibile che, sia condizioni ottimali di coltivazioni, che tecnologie capaci di ingegnerizzare (o semplicemente meglio selezionare) le specie microalgali, conducano alla produzione di una biomassa più efficiente, descrit-

²si intende il contenuto di olio estraibile prodotto in condizioni di stress nutritivo, in particolare *nitrogen starvation*

³Produttività superficiale, tipicamente impiegata per segnalare la biomassa prodotta in vivai all'aperto

⁴Produttività volumetrica, inerisce la coltivazione in fotobioreattori chiusi

⁵F: fresh water, S: salina, M: marina, indicano l'habitat ideale alla coltivazione delle specie indicate

⁶tale produttività è ottenuta con la somministrazione nel brodo di coltura di CO₂ al 10%v/v come indicato in Douskova et al.[33]

⁷proteine, carboidrati e lipidi

⁸si intende ash free dry weight su dry weight, ovvero il complemento ad uno del contenuto di ceneri

Tabella 33: Composizione e potere calorifico calcolato di alcune specie microalgali

Specie	P.7 (%)	C. (%)	L. (%)	PCI (MJ/Kg _{DAF})	PCI low _N (MJ/Kg _{DAF})	AFDW/DW ⁸ (-)
Chlorella vulg.(F)	55	15	25	19,5	24,6	0,94[122]
Chlorella pyr.(F)	54	26	16	18,8	25,1	0,95
Dunaliella s.(S)	52	32	12	17,7	17	0,82[123]
Nannochloropsis (M)	40	25	31	22,4	24,4	
Nannochloropsis s.(M)	44	26	27	25,5	0,93	
Neochloris ol.(F)	44	24	28	21,8	24,1	0,95
Ettlia ol.(F)	36	24	36	23,7	24,6	0,95
Phaeodactylum tric.(M)	53	18	21	19,6	20,8	0,92
Spirulina pl.(S)	60	12	13	16,7	17	0,9
Tetraselmis suec. (M)	52	15	17	17,4	20,8	0,864[124]
Scenedesmus obl. (F)	53	15	21	19,2	24,6	0,95
STANDARD micro.	50	25	20	19,6	24,1	0,95
OPTIMAL micro.	40	15	40	24,7	28,8	

Tabella 34: Proprietà significative e loro variazioni per *Neochloris oleoabundans* in funzione della concentrazione di azoto

	3mM-N	5mM-N	10mM-N	15mM-N	20mM-N
P _{v,alga} (gDW/L die)[44]	0,31	0,4	0,63	0,58	0,54
P _{v,olio} (g/Ldie)[44]	0,125	0,133	0,098	0,044	0,038
Contenuto olio (%)	40	33	16	8	7
Contenuto N (gDW/gN)	40,91	34,13	21,87	13,43	12,08
Riduzione P _v /P _{v,max} (%)	50,8	36,5	-	7,9	12,3
Riduzione C _{olio} /C _{olio,max} (%)	-	17,5	61,4	81,2	82,5
PCI ⁹ (MJ/Kg _{DAF})	24,40	22,52	18,34	16,46	16,33
Riduzione PCI/PCI _{max} (%)	-	6,9	24,2	32,0	32,5
Densità di energia trasformata (MJ/m ³)	7,1	8,6	11	9,1	8,4

ta dal modello *optimal microalga*, che esalta, come indicato nelle tabelle sopra menzionate, le proprietà utili all'impiego a fini energetici. La colonna *Olio Low_N* fornisce il contenuto di lipidi finora sperimentato riducendo la concentrazione di azoto nel brodo di coltivazione. Tale casistica è stata indagata per i suoi effetti sia sulla produttività di biomassa ed olio, che sull'ammontare complessivo di energia solare convertita. La tab. 34 evidenzia la variazione di produzione di microalga (ed energia) per *Neochloris oleoabundans* in funzione della concentrazione di azoto.

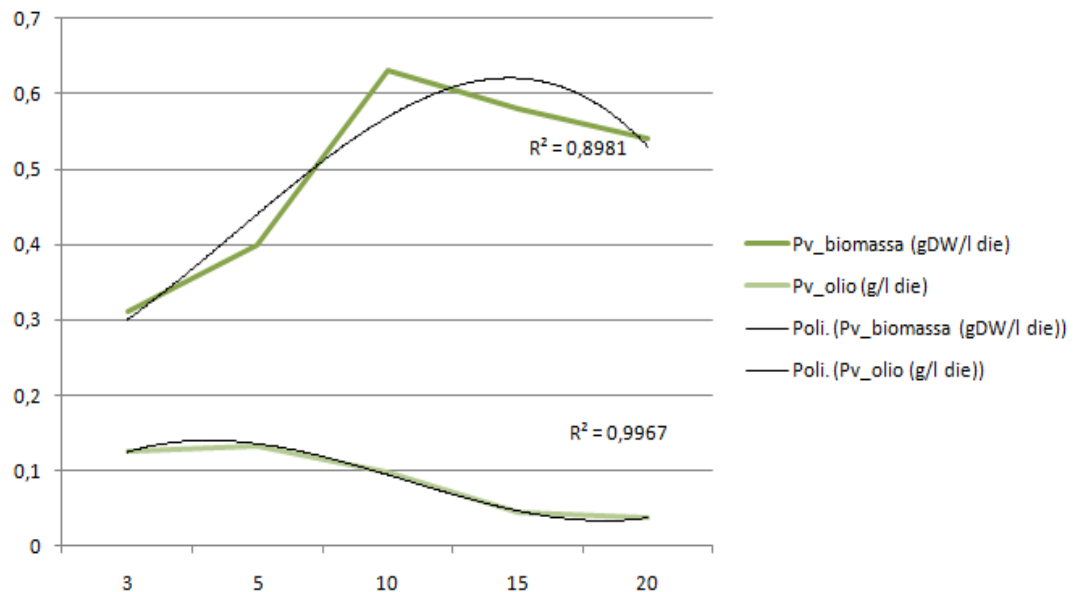
Una prima analisi è possibile osservando la fig. 23 nella pagina seguente. Si nota che la produzione di lipidi è fortemente agevolata per ridotte concentrazioni di nutriente ($C_N < 5mM$) rispetto alle concentrazioni che, invece, ottimizzano la produzione di biomassa. Tale produttività è massima per rapporti in peso tra microalga e nutriente (come N) in un intorno di 20, pari al contenuto stechiometrico di azoto tipico¹⁰. Viceversa, lo stress nutritivo, esalta il contenuto di lipidi fino al 40%, tuttavia riducendo

⁹calcolato secondo Lardon et al.[121]

¹⁰è ragionevole attendersi che tale rapporto sia più alto in condizioni di coltivazione, anziché di laboratorio: è, infatti, inevitabile una inefficienza di *uptake* da parte della biomassa che richiede pertanto fertilizzanti oltre lo stechiometrico

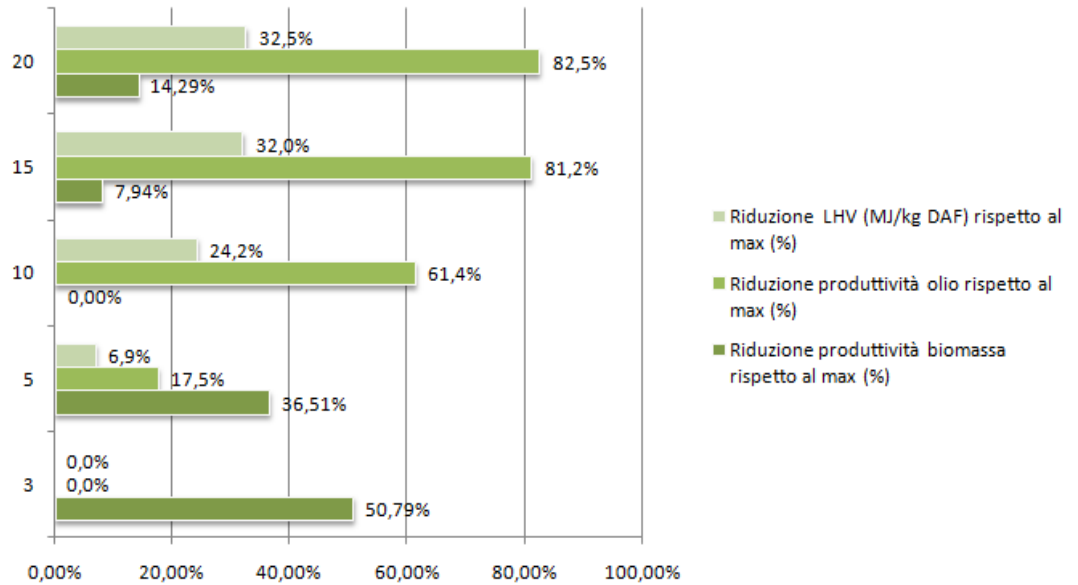
la crescita di oltre il 50%. L'andamento di Pv_{olio} è ben interpolato da una cubica con la sua caratteristica forma. Meno puntuale è, invece, l'interpolazione dei dati di $Pv_{biomassa}$: i punti si distribuiscono, infatti, disegnando sul grafico una discontinuità. Tale elemento è spiegabile considerando l'effetto inibitorio che l'eccesso di fertilizzante può sperimentare sulla crescita della biomassa. In corrispondenza della discontinuità l'effetto benefico della presenza di nutritivi si converte in un elemento di tossicità per la biomassa. La fig. 24 nella pagina succes-

Figura 23: Produttività di olio e biomassa per *Neochloris oleoabundans* al variare della concentrazione di azoto (mM-N)



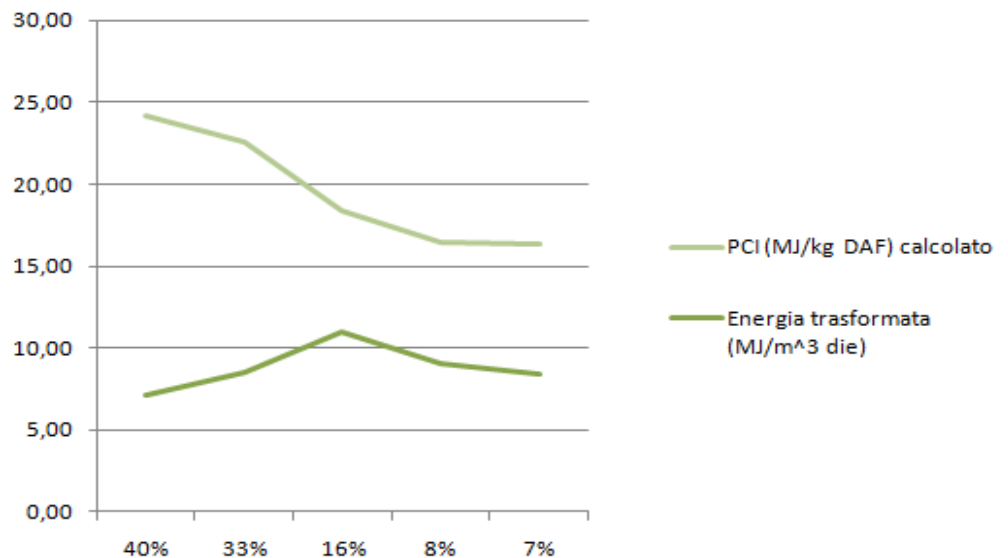
siva mostra invece lo scostamento delle variabili chiave ai fini energetici (contenuto di energia e produzione di biomassa e lipidi) rispetto al loro valore massimo, in funzione della condizione nutritiva cui è sottoposta la specie coltivata. Il potere calorifico diminuisce gradualmente col diminuire del contenuto di lipidi (la componente più calorica), effetto del maggiore approvvigionamento di nutrienti. La produttività di biomassa risponde all'inibizione per eccesso di azoto con un calo del 15%, mentre si dimezza in condizione di stress nutritivo. Il contenuto di olio si modifica, infine, molto sensibilmente, con una riduzione del 60% rispetto al massimo, in corrispondenza di produzioni di biomassa accettabili. La fig. 25 nella pagina seguente descrive l'andamento del potere calorifico in funzione del contenuto di lipidi. L'energia trasformata rappresenta l'energia totale convertita in biomassa, ovvero la sintesi della produttività volumetrica e del potere calorifico. L'energia trasformata è massima, per *Neochloris Oleoabundans* per un contenuto lipidico al 16%, in corrispondenza della produttività massima di biomassa, ottenuta con 10mM di N. Se ne può concludere che, nel caso di *Neochloris Oleoabundans* la tecnica dello stress nutritivo non è efficace per aumentare la produzione di lipidi: il superiore contenuto di olio è, infatti, inficiato dal calo della crescita della biomassa. È pertanto rilevante esplorare il profilo delle variabili energetiche chiave, come

Figura 24: Scostamenti dai massimi delle variabili energetiche chiave per *Neochloris oleoabundans* in funzione della concentrazione di azoto (mM-N)



mostrato nelle figure precedenti, per ottimizzare l'apporto di nutrienti e la conseguente produzione.

Figura 25: Potere calorifico ed energia trasformata per *Neochloris oleoabundans* in funzione del contenuto di lipidi



Per l'impianto di coltivazione si assume quale dimensione di riferimento 100ha di superficie impiegata. Su tale superficie sono disposte 1000 vasche, ciascuna di 1000m² con una profondità di 0,25m, tale da evitare la presenza di zone oscure dove, cioè, la crescita di biomassa sia ostacolata dalla biomassa in superficie. Le informazioni dimensionali e la produttività dell'alga teorica *standard microalga* sono segnalate nella tab. 35 nella pagina successiva.

Sulla base della fig 24 si assume un calo della produttività di biomassa medio per il caso di coltivazione sotto stress nutritivo

Tabella 35: Dimensione di un vivaio circolare all'aperto e produttività di una microalga standard

<i>Dimensioni del POND</i>		<i>Produzione DAF</i>	
Larghezza	5m	Biomassa	23,75 t/die
Lunghezza	100m	Lipidi	4,75 t/die
Profondità	0,25m	Biomassa LOW _N	16,62 t/die
Numero unità	1000	Lipidi LOW _N	6,65 t/die
Area tot	100ha		
Volume W	250.000m ³		

Tabella 36: Bilanci di massa ed energia per la coltivazione di una microalga standard

<i>Input materiali necessari</i>		<i>Variabili energetiche</i>	
CO ₂	111,9 t/die	En _{circolazione}	14,69MWh/die
N	2,1 t/die	En _{nutrienti}	27,09MWh/die
P	0,41 t/die	PCI	19,6MJ/Kg ¹¹
Reintegro W	1000m ³ /die	En _{biomassa}	129,58MWh/die

pari al 30%. I risultati dei bilanci di massa per le variabili chiave (CO₂, nutrienti, acqua) ed energia sono illustrati nella tab. 36.

Sono richieste circa 1,88 t di CO₂ per ogni tonnellata di biomassa prodotta e 0,066 e 0,013 t di azoto e fosforo rispettivamente. Tali requisiti sono stati calcolati sulla base della formula bruta CH_{1,83}O_{0,48}N_{0,11}P_{0,01}. Per la CO₂ si è ipotizzato una efficienza di uptake pari al 40% come comune in letteratura. Il reintegro di acqua è stato stimato considerando l'evaporazione media in un paese dell'area mediterranea quale l'Italia, ovvero 300mm/y. L'energia di circolazione è stata stimata considerando l'impiego di pale rotanti con una efficienza del 30%. La velocità del flusso nei vivai deve essere in un intorno di 0,15m/s per mantenere in sospensione la biomassa ed adeguatamente turbolento il fluido, minimizzando i relativi costi energetici. L'energia associata ai nutrienti è quella necessaria a produrli, ovvero 43,2MJ/Kg_N e 15MJ/Kg_P, assumendo una perdita di un terzo durante la coltivazione come indicato in Minowa et al.[11]. Il calcolo effettuato secondo Chisti[125] (22,85MJ/Kg di urea e 2,94MJ/Kg di fosfato di diammonio) non produce significative differenze. Il potere calorifico della biomassa è stato calcolato sulla base del contenuto di lipidi, carboidrati e proteine come indicato nella tab. 33 a pagina 67. La tab. 37 nella pagina successiva contiene, invece, le informazioni salienti circa i bilanci materiali ed energetici, compreso quello relativo alla anidride carbonica.

¹¹tutte i valori calorifici riferiti alla biomassa sono, nella presente trattazione, intesi DAF, ovvero dry and ash free, salvo dove diversamente indicato

¹²ovvero la quantità di biomassa che l'alga converte mediante la fotosintesi

¹³Si intende l'anidride carbonica equivalente, ovvero associata alla produzione dei nutrienti, pari a 5,465Kg_{e,q} CO₂/Kg_N

¹⁴Si intende l'anidride carbonica emessa per produrre l'energia elettrica necessaria alla movimentazione del brodo di coltivazione. Il valore indicato è stato calcolato per energia elettrica prodotta da impianto a gas naturale con efficienza del 40%. In tal caso le emissioni sono inferiori del 25-30% rispetto agli impianti ad oli combustibili.

¹⁵Calcolata come Energia residua su energia contenuta nella biomassa: è

Tabella 37: Efficienze energetiche e materiali e bilancio di CO₂ per la coltivazione in vivai all'aperto di una microalga standard

Efficienze		Bilancio di CO ₂	
Consumo circolazione	2,23 (MJ/Kg _{biom}) (11,34% PCI)	Fixed ¹²	163,35 (t/ha y)
Consumo nutrienti	4,11(20,9% PCI)	Nutrienti ¹³	-50,4
Energia residua	13,31(67,76%)	Circolazione ¹⁴	-49,8
Eff _{fotosintesi} ¹⁵	3,4%	Fixed _{netta}	63,15
PS _{biomassa}	86,89 (t/ha y)		
PV _{biomassa}	34,68 (t/1000m ³ y)		
Water Use	66,33 (m ³ /t)		

Tabella 38: Bilanci di massa ed energia per la coltivazione di una microalga standard in *Nitrogen Starvation*

Input materiali necessari		Variabili energetiche	
CO ₂	83,125 t/die	En _{circolazione}	14,69MWh/die
N	1,06 t/die	En _{nutrienti}	13,55MWh/die
P	0,21 t/die	PCI	24,1MJ/Kg _{DAF}
Reintegro W	1000m ³ /die	En _{biomassa}	111,38MWh/die

Le tab. 38 e 39 riproduce i risultati mostrati nelle tab. 36 nella pagina precedente e 37, tuttavia applicati al caso della produzione di *standard microalga* impiegando la tecnica di stress nutritivo per esaltare il contenuto di lipidi.

Nel caso di stress nutritivo l'anidride carbonica richiesta per Kg di biomassa prodotta è leggermente superiore a causa del minore contenuto di azoto e pari a 2KgCO₂/Kg_{biomassa}. Il quantitativo di nutrienti è stato dimezzato secondo quanto emerge dalla tab. 34 a pagina 67. Il potere calorifico calcolato risultante è superiore grazie al maggiore contenuto di lipidi nella biomassa. Seppur risulti una migliorata energia residua (sostanzialmente dovuta al minore impiego di fertilizzanti), si osserva una diminuzione delle produttività e della CO₂ totale fissata a causa di una complessiva minore trasformazione dell'energia solare (2,9% contro 3,4% del caso normale).

Tabella 39: Efficienze energetiche e materiali e bilancio di CO₂ per la coltivazione in vivai all'aperto di una microalga standard in *Nitrogen Starvation*

Efficienze		Bilancio di CO ₂	
Consumo circolazione	3,18 (MJ/Kg _{biom}) (13,19%)	Fixed	121,36 (t/ha y)
Consumo nutrienti	2,93(12,2% PCI)	Nutrienti	-25,2
Energia residua	18,01(74,65%)	Circolazione	-49,8
Eff _{fotosintesi}	2,9%	Fixed _{netta}	46,36
PS _{biomassa}	60,68 (t/ha y)		
PV _{biomassa}	24,27 (t/1000 ³ y)		
Water Use	66,33 (m ³ /t)		

pertanto una efficienza corretta, ovvero scorporata dei costi energetici associati ai fertilizzanti ed alla circolazione

Tabella 40: Sensibilità di variabili di processo al diametro dei tubi di coltivazione per *Chlorella vulgaris*

Diametro interno	50mm	100mm	150mm	200mm	250mm	300mm
Pv (g/L die)	0,818	0,47	0,34	0,27	0,226	0,195
V _{brodo} /Soccupata(L/m ²)	39,25	78,5	117,75	157	196,25	235,5
Ps (g/m ² die)	32,1	36,87	39,99	42,35	44,29	45,93
S _{occupata} (L = 2000m)(m ²)	100	200	300	400	500	600
Water (m ³)	3,925	15,7	35,325	62,8	98,125	141,3

5.2 SIMULAZIONE DELLA COLTIVAZIONE IN FOTOBIOREATTORI

I sistemi chiusi consentono un migliore controllo della coltivazione ed una superiore produzione. E', in particolar modo, possibile controllare la temperatura e la concentrazione dei gas, nonchè prevenire la contaminazione da parte di agenti esterni. La produttività volumetrica presenta un andamento, valutato interpolando misure sperimentali, del tipo $P_v = \text{cost} * D^{-8}$. Si assiste, quindi, ad una sensibile riduzione della produttività all'aumentare del diametro dei tubi di coltivazione, con effetti significativi sulla superficie occupata (e la relativa produttività superficiale), sull'acqua impiegata e sul numero di fotobioreattori necessari a parità di biomassa prodotta. A titolo di esempio, si consideri che ad ogni raddoppio del diametro dei tubi (utile a ridurre il numero trattandosi di un fattore altamente impattante sui costi), si assiste ad una quadruplicazione del volume di acqua impiegato ed al raddoppio della superficie occupata, ad un aumento del 15% della produttività superficiale, ad una riduzione di circa il 60% dei tubi necessari a parità di biomassa prodotta. E' evidente una diversa sensibilità alla dimensione dei tubi delle diverse variabili di processo significative: è possibile quantificare tale sensibilità sulla base di misure sperimentali, quali quelle fornite nella tab. 40¹⁶.

Una prima osservazione analitica possibile, a fronte dell'equazione $P_v = \text{cost} * D^{-8}$ è che $P_s = \alpha * D^2$, infatti $P_s = \pi D/4$. L'andamento delle produttività per *Chlorella vulgaris* è mostrato nel grafico 26 nella pagina seguente.

Sulla base di dati di produttività sperimentati[21][10] in corrispondenza di specifici diametri, è stata calcolata la costante di produttività per diverse specie microalgali. Gli andamenti relativi di P_v (g/L die) sono stati tracciati in figura 27 nella pagina successiva. E', ulteriormente, disegnata la linea di tendenza per l'alga teorica *Standard microalga* ed una sorta di limite di Pareto rappresentato dall'alga *Chlorella pyrenoidosa* per la quale sono state sperimentate produttività straordinarie mediante fotobioreattori disposti inclinati di 30° rispetto al terreno.

Stante l'analisi finora condotta, è opportuno visualizzare le variabili chiave di processo, opportunamente normalizzate sulla loro media, in funzione del diametro per valutare le dimensioni che ottimizzano le produttività e parimenti implicino un sostenibile impiego di acqua e superficie, nonchè di numero di

¹⁶rielaborato da Douskova et al.[126]

Figura 26: Andamento di Pv e Ps per *Chlorella vulgaris* in funzione della dimensione del diametro del tubo di coltivazione

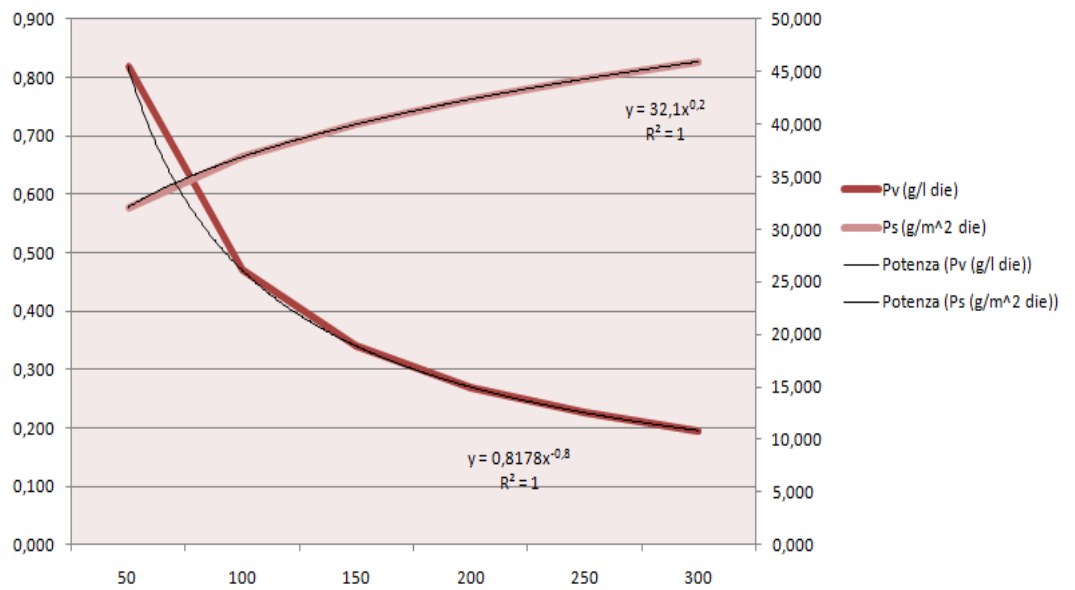


Figura 27: Andamento di Pv (g/L die) in funzione di D (mm) per diverse specie microalgali

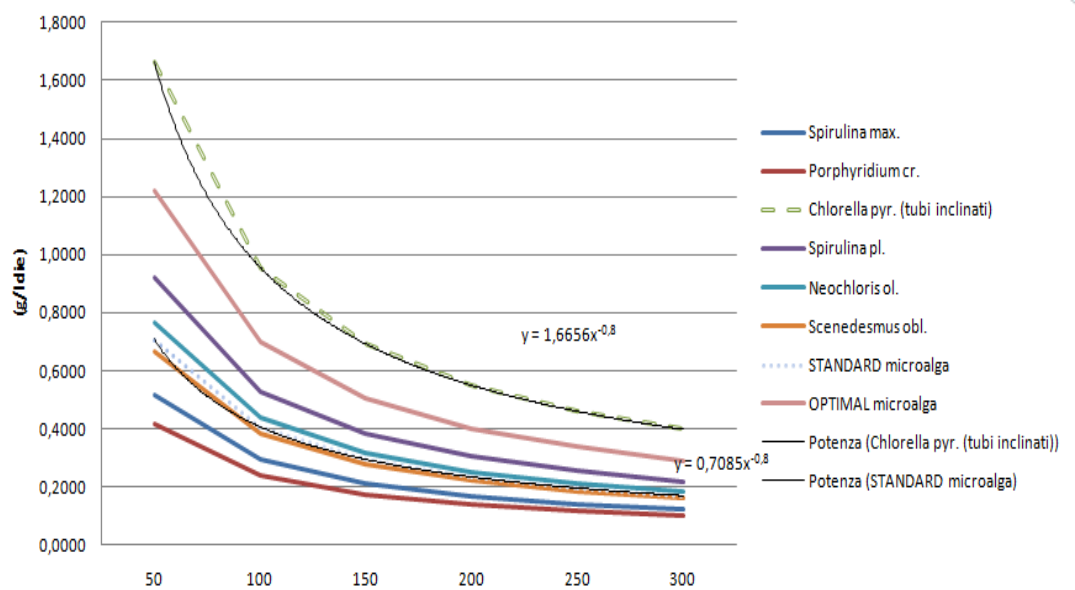
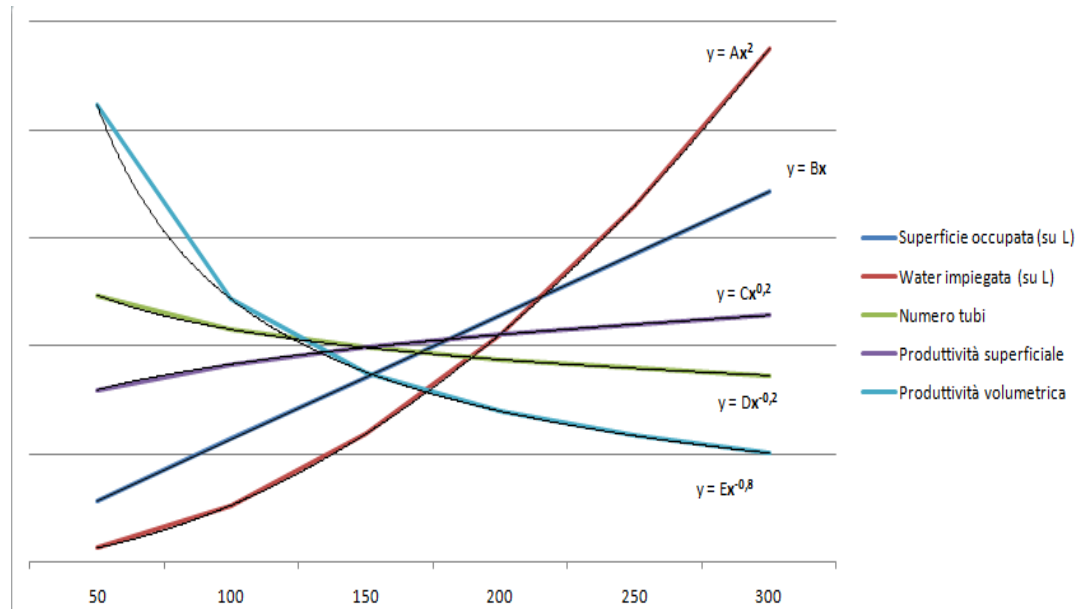


Tabella 41: Dimensione di un sistema di fotobioreattori e produttività di una microalga standard

Dimensioni del sistema		Produzione DAF	
D_{interno}	0,2m	Biomassa	37,68 t/die
Lunghezza	2000m/unità	Lipidi	7,54 t/die
S_{occupata} (tubiorizzontali)	400m ² /unità	Biomassa LOW _N	26,38 t/die
Numero unità (tubi)	2500	Lipidi LOW _N	10,55 t/die
Area tot	100ha		
Volume W	157.000m ³		

tubi. E' possibile dedurre dalla fig. 28 la dimensione ottimale $D = 150\text{mm}$. E', tuttavia, ragionevole supporre che il peso economico superiore (rispetto ad acqua e superficie) del numero di tubi possa implicare dimensioni maggiori per impianti di coltivazione.

Figura 28: Variabili di processo chiave per sistemi PBRs per diversi diametri dei tubi



E' stata, quindi, simulata la coltivazione in fotobioreattori delle microalghie sopra menzionate. La microalga teorica *standard microalga* media le caratteristiche riscontrate. La tab. 41 contiene informazioni circa il dimensionamento di un impianto da 100ha e la relativa produzione di biomassa.

Si è considerato un sistema di più unità costituite da tubi a serpentino, disposti orizzontalmente, imitando apparecchiature pilota prodotte dal manufacturer inglese Algae Link. Molina et al. suggeriscono quale percorso massimo per il brodo di coltivazione prima che esso ritorni ad un sistema di de-gassificazione pari ad 80m[61]. E' opportuno considerare tale limite, in fase di progettazione, per rimuovere periodicamente, ma in continuo, l'ossigeno prodotto durante la fotosintesi e controllare la concentrazione di anidride carbonica per ottenere produttività elevate. Ciascuna unità ricircola 62,8m³, pari a 100L/m² illuminato. Sulla base dei dati sperimentali interpolati, si è supposto per una microalga standard $P_v = 0,24\text{g/Ldie}$ ($P_s = 37,7\text{g/m}^2\text{die}$) ed un

Tabella 42: Bilanci di massa ed energia per la coltivazione in PBRs di una microalga standard

Input materiali necessari		Variabili energetiche	
CO ₂	88,75 t/die	En _{circolazione}	9,77MWh/die
N	3,73 t/die	En _{nutrienti}	47,76MWh/die
P	0,72 t/die	PCI	19,64MJ/Kg
Reintegro W	315m ³ /die	En _{biomassa}	205,6MWh/die

Tabella 43: Efficienze energetiche e materiali e bilancio di CO₂ per la coltivazione in PBRs di una microalga standard

Efficienze		Bilancio di CO ₂	
Consumo circolazione	0,93 (MJ/Kg _{biomassa}) (4,8%)	Fixed	259,16 (t/ha y)
Consumo nutrienti	4,56(23,2% PCI)	Nutrienti	-88,84
Energia residua	14,15(72%)	Circolazione	-33,15
Eff _{fotosintesi}	5,36%	Fixed netta	137,17
PS _{biomassa}	137,5 (t/ha y)		
PV _{biomassa}	87,6 (t/1000 ³ y)		
Water Use	19,75 (m ³ /t)		

contenuto di lipidi pari al 20%. Per la produzione sotto stress nutritivo si è considerato un contenuto di olio doppio a fronte di un calo della produttività pari al 30%. La tab. 42 segnala gli input materiali ed energetici utili al funzionamento del sistema.

L'anidride carbonica necessaria è stata calcolata supponendo una efficienza di uptake pari all'80% rispetto allo stechiometrico, secondo quanto indicato da Becker[18]. I nutrienti sono approvvigionati al 50% in eccesso. Si ipotizza una velocità del flusso pari a 0,5m/s, tale cioè da mantenere in adeguata circolazione e sufficientemente turbolento il brodo di coltivazione[?]. Il reintegro di acqua è supposto metà rispetto al caso di vivai all'aperto, ovvero lo 0,2% al giorno. L'energia necessaria alla circolazione sulla base delle specifiche tecniche della pompa (8,8kW) impiegata dal manufacturer *Algae Link*. La tab. 43 contiene informazioni circa le efficienze materiali ed energetiche relative al sistema finora descritto. Le tab. 44 e 45 nella pagina successiva riproducono gli stessi risultati nel caso di applicazione della tecnica di *Nitrogen starvation*.

Si è supposta una energia solare incidente pari a 1,4MWh/m²y per il calcolo delle efficienze fotosintetiche corrette.

Tabella 44: Bilanci di massa ed energia per la coltivazione in PBRs di una microalga standard in *Nitrogen Starvation*

Input materiali necessari		Variabili energetiche	
CO ₂	65,94 t/die	En _{circolazione}	9,77MWh/die
N	1,864 t/die	En _{nutrienti}	23,88MWh/die
P	0,363 t/die	PCI	24,12MJ/Kg
Reintegro W	315m ³ /die	En _{biomassa}	181,8MWh/die

Tabella 45: Efficienze energetiche e materiali e bilancio di CO₂ per la coltivazione in PBRs di una microalga standard in *Nitrogen Starvation*

Efficienze		Bilancio di CO ₂	
Consumo circolazione	1,33 (MJ/Kg _{biomassa}) (5,4%)	Fixed	192,55 (t/ha y)
Consumo nutrienti	3,26(13,1% PCI)	Nutrienti	-44,42
Energia residua	19,53(81,5%)	Circolazione	-33,14
Eff _{fotosintesi}	4,74%	Fixed netta	114,98
PS _{biomassa}	96,27 (t/ha y)		
PV _{biomassa}	61,32 (t/1000 ³ y)		
Water Use	28,21 (m ³ /t)		

Tabella 46: Dati salienti di alcune macroalghe per la simulazione della coltivazione in mare aperto (tab1)

Proprietà	Macrocystis pyr.[6]	Laminaria jap.[6]	Laminaria sacch.[6]
Produttività (t _{DAF} /hay)	37[27]	27[27]	10
TS (Kg _{DRY} /Kg _{WET})	12,6%	10,4%	18,9%
VS (%TS) (Kg _{VS} /Kg _{TS})	60,2%	89%	75,6%
PCI _{daf} (MJ/Kg _{DAF})	18,77	18,5	19
PCI _{dry} (MJ/Kg _{TS})	11,3	16,4	14,4
Resa CH ₄ ¹⁷ (Nm ³ /Kg _{DAF})	0,43	0,28	0,24
Riduzione VS ¹⁸ (%VS)	70	55	65

5.3 SIMULAZIONE DI UN IMPIANTO DI COLTIVAZIONE DI MACROALGHE IN MARE

Sono state calcolate le variabili chiave inerenti la coltivazione a fini energetici di macroalghe. Si è scelta la via della coltivazione in mare che appare la più plausibile, oltre che l'unica forma praticamente su scale rilevanti per la produzione di energia. E', infatti, date le importanti dimensioni delle alghe macro, richiesto un superiore volume di acqua per coltivazione di queste (fino a 10 volte superiore alle microalghe utilizzando le produttività superficiali note per le macroalghe e considerando che raggiungono lunghezze fino 2m), difficilmente confinabile all'interno di vasche artificiali. Ambienti acquatici confinati on-shore, potrebbero, tuttavia, risolvere i limiti della coltivazione in mare, in particolare l'instabilità delle piattaforme dedicate, ovvero dei sistemi di galleggiamento, con il risultato di perdite in biomassa di oltre il 20% per effetto delle correnti marine. Le tab. 46 e 47 nella pagina successiva riassumono sinteticamente le caratteristiche principale delle macroalghe oggetto della simulazione. Come per il caso delle microalghe sono state introdotte due specie, *standard e optimal macroalga*, rappresentative, una delle proprietà medie di tale biomassa, la seconda delle caratteristiche che invece costituiscono la misura cui tendere per ottimizzare la produzione di energia da macroalghe.

Si osserva, per tutte le macroalghe considerate, una sostanziale omogeneità della composizione della parte di solidi volatili (VS oppure DAF) con l'effetto di una scarsa variabilità del contenuto

¹⁷si intende a valle del processo di digestione anaerobica

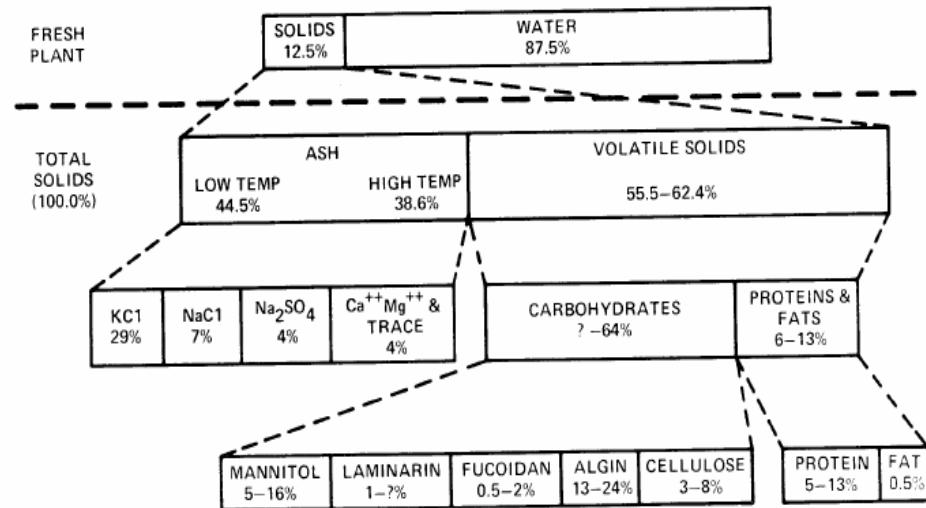
¹⁸idem

Tabella 47: Dati salienti di alcune macroalghe per la simulazione della coltivazione in mare aperto (tab2)

Gracilaria ch.[127]	Ulva lac.[89]	Standard macro	Optimal macro
12	24[32]	30	50
11%	11,7%	12%	18%
58,6%	70,8%	65%	90%
18,84	17,5	18	19,5
11,04	12,45	11,7	17,55
0,29	0,31	0,3	0,5
58	62	60	80

energetico (PCI_{daf}), invece presente nelle microalghe soprattutto a causa dei diversi contenuti di lipidi. Per le alghe macro tale componente è trascurabile (si è assunto un contenuto del 3% per la tabella sopra menzionata), salvo rare eccezioni (la specie *Dictyota*). Il contenuto di N è in un intorno del 2%, mentre P ed S variano dallo 0,1 all'1%. Molto elevato è il contenuto di ceneri, fatto intrinsecamente connesso alla crescita in mare. Aspetto negativo di ciò è l'elevato contenuto in cloro (presente nella forma di NaCl e KCl fino al 15% s.s.), riscontrabile fino al 7% s.s.. La composizione dettagliata dell'alga *Macrocystis pyrifera* è mostrata in fig. 29.

Figura 29: Composizione dettagliata della macroalga *Macrocystis pyrifera*[6]



La tab. 49 nella pagina successiva mostra le dimensioni significative circa un sistema di coltivazione di *standard macroalga* su di una superficie di 100ha.

¹⁹stimate sulla base del dato di produttività lineare 2 – 4KgTS/my[128]

²⁰acqua teorica, valutata ipotizzando che una profondità media di 2,5m sia necessaria alla crescita delle macroalghe dal momento che talune specie raggiungono questa lunghezza

²¹calcola la portata di acqua che è necessario portare in superficie mediante una *wave pump* dalla profondità di 600m per apportare un quantitativo di nutrienti necessario alla crescita della biomassa; la valutazione è fatta sulla base di una concentrazione di NO_3 a 600m pari a $3,9\text{mmoli/m}^3$; si ipotizza

Tabella 48: Requirements dimensionali e materiali, produttività di un sistema di coltivazione di *standard macroalga*

Dimensioni		Requisiti materiali		Biomassa prodotta	
Lungh.	1000 (m)	CO ₂ fixed	15,45 (t/die)	WET ton	105,37 (t/die)
Largh.	1000 (m)	N (50% exc.)	0,38 (t/die)	DRY ton	12,65 (t/die)
Funi ¹⁹	1-2(m/m ²)	DAF ton	8,22 (t/die)		
Area _{tot}	100 (ha)	P (50% exc.)	0,06 (t/die)	ASH	4,43 (t/die)
Water ²⁰	2,5Mm ³	Upwelling 600	156,9km ³	Olio (3%)	0,25 (t/die)
		Upwelling 600, 10:1 ²¹	1,57M m ³		

Tabella 49: Energia richiesta e produttività per la coltivazione di *distandard macroalga*

Energia		Produttività	
Upwelling con wave pumps	0,00 (MWh/die)	P _{superficiale}	30 (tDAF/ha y)
En _{nutrienti} con w.p.	0,0 (MWh/die)	P _{volumetrica}	1,2 (tDAF/1000m ³ y)
En _{nutrienti}	4,79 (MWh/die)	Water consumption	833 (m ³ /tDAF)
PCI _{DAF}	18 (MJ/Kg _{daf})	Efficienza fotosintesi	1,07%
En _{biomassa}	41,1 (MWh/die)		
Energia netta	18 (MJ/Kg _{daf})		

I dati di produttività inseriti sono già depurati della eventuale perdita di biomassa durante la coltivazione (20%). La tab. ?? a pagina ?? fornisce indicazioni sulle produttività materiali ed i costi energetici associati alla coltivazione.

Il sistema di pompaggio dell'acqua dalle profondità è alimentato dal moto ondoso e non aggrava di costi energetici l'approvvigionamento di nutrienti. Anche il contributo energetico associato alla sintesi di quest'ultimi è azzerato se si presuppone sufficiente l'upwelling artificiale di sostanza concentrata in profondità verso la zona eufotica. L'energia residua è pertanto pari al PCI_{daf}, cui corrisponde una efficienza della fotosintesi pari a 1,07% (calcolata ipotizzando una densità superficiale annua di energia solare pari a 1,4MWh/m²y). Se fosse necessario apportare nutrienti artificiali, l'impatto è calcolabile in 2,1MJ/Kg_{daf} cui vanno sommati i costi del trasporto in mare, stimabili in ulteriori 2MJ/Kg_{daf}[6].

5.4 RACCOLTO E DEWATERING

Tali operazioni rappresentano uno step delicato in termini di dispendio di energia e di esigenze impiantistiche. Sul secondo fronte sarà necessario dimensionare apparecchiature atte a trattare elevati volumi di acqua (dai 50 ai 100m³/ton di biomassa prodotta per le microalghe ad un 90% in peso di acqua per le macroalghe). Sul primo è opportuno adottare tecniche che minimizzino l'impatto sulla resa energetica della produzione di energia da alghe. Esistono delle differenze tra la coltivazione di micro e macroalghe, sostanzialmente concentrate nella possibilità per le prime di trattare questo step in continuo, ovvero di processare automaticamente il brodo di coltura, trattandolo

una immediata diluizione (per sprofondamento o allontanamento dal campo di coltivazione) della portata processata pari a 10[55]

Tabella 50: Operazioni di Harvesting&Dewatering per *standard microalga*: bilanci di materia ed energia

Raceway Open Pond	PBRs	u.d.m.
23,75	37,67	t/die biomassa prodotta
47500	18836	m ³ di acqua da trattare
1,9 (0,29)	0,75 (0,072)	MWh/die pompaggio (MJ/Kg _{secco})
1,89 (0,29)	0,75 (0,072)	MWh/die per ispessimento (MJ/Kg _{daf})
2,5%	25%	concentrazione dopo ispessimento
950	1510	m ³ rimanenti da trattare
0,475 (0,07)	0,75 (0,072)	MWh/die <i>belt press filter</i> (MJ/Kg _{daf})
25%	25%	concentrazione dopo filtro
95	150	m ³ rimanenti
4,3 (0,65)	2,25 (0,22)	MWh/die $En_{el\ tot}$ (MJ/Kg _{daf})
11,42	6,04	ton/ha y CO _{2eq} consumo _{el}

come un tradizionale fluido di processo. Per le seconde, invece, il raccolto è intrinsecamente discontinuo, associato cioè a fase di raccolto durante l'anno che implicano il dispendioso processo (più o meno meccanizzato) di raccolta delle macroalghe prodotte ed il loro trasporto on-shore verso impianti di conversione. Il raccolto delle microalghe è stato simulato ipotizzando di trattare ogni giorno una portata pari a quella contenente la biomassa prodotta in quello stesso giorno. Si è ipotizzata una concentrazione del brodo di coltivazione costante e pari 0,5Kg_{daf}/m³[13][80] per i vivai all'aperto e 2Kg_{daf}/m³[22][80] per i fotobioreattori. Tale portata è processata mediante pompe da 4kW con mandata 100m³/h. L'acqua di coltivazione in uscita è inviata ad un ispessitore per gravità, analogo a quelli impiegati tradizionalmente per fanghi, capace di portare ad una concentrazione dei solidi pari al 2,5%. Il calcolo è stato effettuato considerando una apparecchiatura tipo dal diametro pari a 12m, altezza 4,5m, tempo di detenzione 36h ed una potenza richiesta per la movimentazione pari a 0,55kW. Il successivo step di dewatering può essere condotto con filtri pressa a nastro o a tamburo, ovvero mediante centrifugazione. Per raggiungere una concentrazione pari al 25% in solidi sono necessari circa 0,5kWh/m³ per i filtri, 1kWh/m³ per la centrifugazione[61]. I dati salienti circa l'harvesting e il dewatering fino al 25% di solido sono contenuti nella tab. 50.

L'impatto energetico dell'eventuale impiego di flocculanti è stato trascurato, essendo questi generalmente impiegati in dosaggi nell'ordine del g/m³[121]. Per procedere ulteriormente con la concentrazione l'adozione di impianti per l'essiccamento termico, impiegati per la disidratazione di fanghi[129], richiede circa 10MJ/Kg_{daf} di biomassa per rimuovere completamente l'acqua. Si tratta di un onere energetico significativo (circa il 30 – 40% del PCI_{daf}) segnalato dal DoE[5], ma trascurato in molte pubblicazioni[125][13]. Alcuni autori propongono la tecnica del *sun drying*[90] per azzerare il costo energetico dell'operazione di essiccamento: è, tuttavia, improbabile l'adozione di tale tecnica per elevati volumi, senza che la biomassa vada in putrescenza a causa dell'umidità elevata contenuta. Assumendo che apparecchiature per il dewatering riescano a superare la

soglia del 20 – 25% di concentrazione (limite segnalato in letteratura a seguito di numerose prove sperimentali) e possano raggiungere concentrazioni fino all'80% cui poi far seguire l'essiccamento per evaporazione fino al 100% solido, l'onere energetico risultante è $4,3\text{MJ}/\text{Kg}_{\text{daf}}$ ²². Considerando, alternativamente lo spray drying, ipotizzando il comune fabbisogno di 2Kg di vapore per ciascun Kg di acqua rimossa[130] ed un contenuto di energia pari a $2,604\text{MJ}/\text{Kg}_{\text{steam}}$, si calcola un fabbisogno di circa $15\text{MJ}/\text{Kg}_{\text{daf}}$ per portare a secco dal 25%. Esiste pertanto uno spazio di incertezza per l'operazione di essiccamento, richiesta da alcuni processi a valle quali l'estrazione con esano e la successiva transesterificazione, i cui estremi sono il sun drying e lo spray drying. E' ragionevole presupporre un carico energetico per tale step pari al 30% del PCI_{daf} [5]. Recenti pubblicazioni[131][132] indagano l'estrazione di lipidi da biomassa umida. Le prove condotte nel primo caso mostrano che il contenuto di lipidi estratti è poco sensibile rispetto al tempo di essiccamento. Il secondo mostra, invece, una buona efficacia della transesterificazione seguita da estrazione effettuata con cloroformio a partire da biomassa umida (80% acqua). Se ne può dedurre che un'ulteriore indagine intorno a tali metodi possa condurre ad una tecnica industriale che consenta di estrarre biodiesel (eventualmente con transesterificazione diretta) senza ricorrere ad onerosi processi di essiccamento. Per il raccolto di una *standard macroalga* si è invece fatto riferimento a dati di letteratura: tale fase del processo è, infatti, estremamente dipendente dalle forme dell'impianto di coltivazione in mare ed affida i propri oneri energetici essenzialmente alle operazioni di trasporto. Per valutare l'impatto di tale fase sono stati utilizzati come benchmark i dati sulla base di esperienze di coltivazione lungo le coste californiane citati in Chynoweth[6]: può essere estratto un carico energetico pari a $1,5\text{MJ}/\text{Kg}_{\text{daf}}$. Viceversa Aresta et al.[90] propongono una stima pari a $5,5\text{MJ}/\text{Kg}_{\text{daf}}$. In via conservativa si assume ai fini della simulazione un dato medio fra i precedenti, ovvero $3,8\text{MJ}/\text{Kg}_{\text{daf}}$, equivalenti a $8,77\text{MWh}/\text{die}$ per una farm da 100ha come quella in discussione. L'anidride carbonica equivalente a tale carico energetico è $26,47\text{t}/\text{hay}$.

5.5 ESTRAZIONE DI LIPIDI E TRANSESTERIFICAZIONE

Non esiste un processo industriale consolidato per la estrazione di lipidi da alghe e la successiva transesterificazione a biodiesel: è pertanto impossibile simulare con dettaglio tale operazione. E', tuttavia, ben convalidato lo schema di lavorazione per l'olio estratto da semi di soia. E' stato, pertanto, utilizzato questo benchmark per valutare l'impatto energetico della produzione di biodiesel da microalghe, sulla base del fatto che esso è del tutto simile a quello indagato[133]. Occorre sottolineare come il processo di estrazione dell'olio di soia richieda una biomassa sostanzialmente secca (90%): è, quindi, necessario procedere ad essiccamento prima di passare a questo step. La presenza

²²assumendo ancora $1\text{kWh}/\text{m}^3$ per la centrifugazione e $930\text{kWh}/\text{ton}_{\text{H}_2\text{O}}$ per il thermal drying[129]

Tabella 51: Inputs materiali ed energetici per l'estrazione e la transesterificazione di olio di semi di soia[23]

Estrazione	Inputs	Transesterificazione	Inputs
Semi di soia (lb)	5.49	Olio di soia (lb)	1.04
Vapore (btu)	1716	Vapore (btu)	507
NG (btu)	0	Elettricità (kWh)	0.20
Elettricità (kWh)	0.074	Metanolo (btu)	1172
N-esano (btu)	64	NaOH	45,4
Energia tot (MJ/Kg _{soia})	0.861	Energia tot (MJ/Kg _{oil})	7.8

Tabella 52: Prodotti calcolati dell'estrazione e transesterificazione di oli da microalghe (per un impianto da 100ha)

Tecnica	Alga _{trattata} (t/day)	Olio _{estratto} (t/day)	En _{biodiesel} (J/Kg)	(MWh/hay)	CO _{2eq} (ton/ha y)
Open Pond	23,75	3,42	5,44	131,1	42,7
Open Pond LOWN	16,62	4,79	10,89	183,5	29,9
PBRs	62,8	9,04	5,44	346,6	113
PBRs LOWN	43,96	12,66	10,89	485,2	79,1

di acqua limita infatti l'azione estrattiva, sia perchè trattasi di solvente non affine agli oli, sia perchè risulta meno efficace l'applicazione di uno shock chimico-fisico pre-trattamento[61]. L'impatto energetico dell'essiccamento è elevato e se si guarda all'energia richiesta per concentrare a livelli analoghi i fanghi da trattamento delle acque si verifica un carico energetico pari a circa 10MJ/Kg_{secco}. Sono oggetto di recenti studi[134] tecniche di estrazione e transesterificazione diretta, ovvero applicabili a paste umide e contemporaneamente, con rese fino al 50% di FAME. E' chiaramente da controllare la reazione secondaria di saponificazione: una alternativa è offerta dall'impiego dell'enzima lipasi che impiega un meccanismo cinetico differente e che passa per l'idrolisi dei trigliceridi ad acidi grassi. L'acqua è pertanto tollerata e la resa raggiunge l'80 – 90%[81]. Non sono tuttavia disponibili informazioni circa i costi energetici di tali processi: è, tuttavia, ipotizzabile che siano confrontabili, a meno di differenti tecniche di separazione dei prodotti e dei reagenti. I dati necessari al calcolo sono stati estratti dalla analisi di Ahmed et al.[23] e sono mostrati nella tab. 51.

La tab. 52 contiene il calcolo delle rese in biodiesel estratto da *standard microalga* coltivata sia in sistemi all'aperto che chiusi, sotto condizioni nutritive normali e di stress. Si è ipotizzata una perdita di olio nella biomassa residua durante l'estrazione con esano pari al 10% ed una efficienza della transesterificazione pari all'80%. In tali efficienze sono inglobate quelle frazioni lipidiche non transesterificabili: si suppone, in generale, che l'alga scelta per tale processo di conversione abbia un contenuto lipidico adeguato, ovvero prevalentemente costituito da trigliceridi. Si intende $PCI_{biodiesel} = 37,8MJ/Kg$.

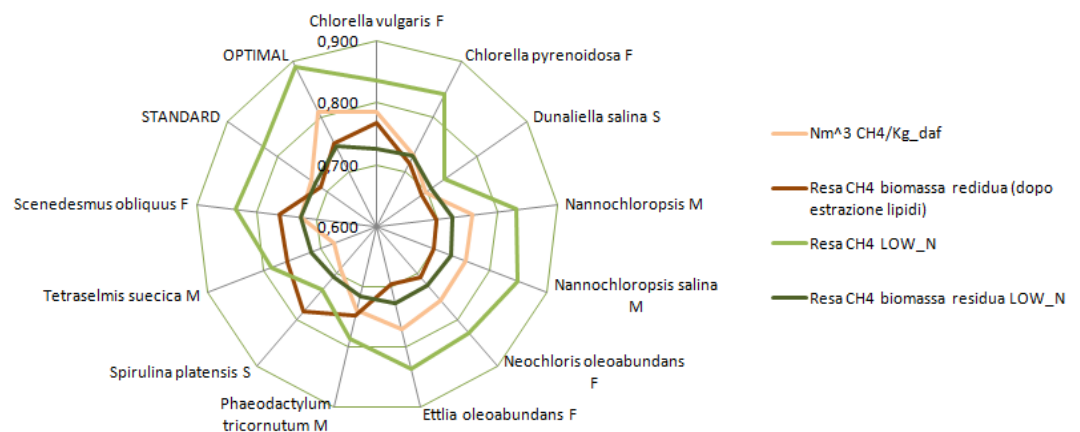
Tabella 53: Resa in metano ($\text{Nm}^3/\text{Kg}_{\text{VS}}$) dalla digestione anaerobica di alcune macroalghe[6]

p.	Laminaria j.	Laminaria s.	Gracilaria c.	Sargassum	Ulva l.	STD m.	OPT m. ²³
0,43	0,28	0,24	0,29	0,15	0,31	0,3	0,5

5.6 SIMULAZIONE DELLA DIGESTIONE ANAEROBICA DI MICRO E MACROALGHE E PRODUZIONE DI ELETTRICITÀ

E' stata simulata la digestione anaerobica mesofilica (40°C) di diverse specie algali, sia di tipo micro che macro. Tale tecnica non richiede l'essiccamento della biomassa ed un dewatering (per contenere il volume delle apparecchiature) compreso tra il 2,5 ed il 25% di sostanza secca è sufficiente. Le rese teoriche in metano di diverse specie microalgali sono state calcolate sulla base della loro composizione in lipidi, carboidrati e proteine[15]. Dal confronto con alcune prove sperimentali (si veda la tab. 24 a pagina 48) è possibile dedurre una efficienza di conversione biochimica in un intorno del 45% (rispetto al teorico). I risultati sono mostrati nella fig. 30, mentre la tab. 53 riassume le rese per alcune specie macroalgali.

Figura 30: Resa teorica in metano per alcune microalghe sottoposte a digestione anaerobica



I sistemi di digestione sono accoppiati a unità di produzione di energia elettrica: per la simulazione si prende ad esempio una unità Capstone da 1MW, con efficienza elettrica (LHV) pari al 33%, mentre l'energia esausta è pari al 59%. Quest'ultima componente può essere utilizzata per sostenere il carico di energia necessario al funzionamento del digestore, in particolare per il mantenimento della temperatura di reazione. E' dimostrata la possibilità del calore da cogenerazione di mantenere anche condizioni termofile di digestione[135]. La turbina Capstone (ed altre in commercio) è in grado di processare direttamente il biogas escludendo la separazione di CO_2 (40% in volume).

²³si intendono le due macroalghe teoriche standard e optimal come sinora definite

Tabella 54: Output materiali ed energetici a valle della digestione di *standard micro e macroalga* da coltivazione di 100ha

	STD micro (OP)	STD micro (PBRs)	STD macro
Produzione CH ₄ (m ³ /die)	8693	22986	2465
CO ₂ emessa m ³ /die (ton/hay)	5795 (41,9)	9851 (71,2)	1644(11,89)
Riciclo di N (t _N /die)	0,44	1,64	0
Risparmio _{en} N (MJ/Kg _{biom})	0,79	1,13	0
Biomassa residua 3,13 (t/die)	5,61	31,4	25,18
En _{CH₄} (LHV) (MWh/die)(MJ/Kg _{dafbiom})	76,43 (11,6)	202,1 (11,6)	21,68 (9,5)

Tabella 55: Produzione di elettricità da *standard micro e macroalga* da coltivazione di 100ha ed emissioni di CO₂

Output	STD micro (OP)	STD micro (PBRs)	STD macro
Elettricità (MWh/ha y) (MJ/Kg _{daf})	92,05 (3,82)	243,4 (3,82)	26,1 (3,13)
En _{esausta} (MWh/die) (MJ/Kg _{daf})	50,23 (6,85)	132,8 (6,85)	7,15 (5,62)
CO ₂ riemessa (t/ha y)	66,3	175,4	18,81

I prodotti della digestione e produzione di energia di *standard microalga* e *standard macroalga* sono quantificati nella tab. 54 e 55.

Si è assunto una composizione del biogas tale da contenere il 60% in volume di CH₄ ed il 40% di CO₂. L'azoto contenuto nelle proteine, dopo il break-down, si ritrova nel digestato: il contenuto disponibile per il riciclo nella fase liquida è stato calcolato, analogamente alla resa in metano, sulla base di calcoli stechiometrici come segnalato da Sialve et al.[15]. Ipotizzando che il 70% di N prodotto (reale) sia riciclabile al brodo di coltura, ne deriva un risparmio di energia per lo step di coltivazione, per il quale, mediamente, il 25-30% dell'energia contenuta nella biomassa prodotta è coperto dall'energia necessaria alla produzione di fertilizzanti sintetici. Il biogas avviato alla turbina è convertito con una efficienza elettrica del 33% (seppur sia ipotizzabile una resa fino al 40% per impianti di grande dimensione, sempre che tollerino una miscela sporca di anidride carbonica). Diversi autori[125][15] citano la digestione come fase complementare di un primo processamento della biomassa, tendenzialmente rivolto alla estrazione di lipidi per la produzione di biocarburanti, col fine di massimizzare la conversione in energia delle alghe. E' stata, pertanto, simulata la digestione anaerobica della biomassa residua, ipotizzando che solo il 10% del contenuto lipidico iniziale sia ulteriormente residuo a valle dell'estrazione. Si ritiene opportuno un simile schema di processo per le sole microalghe, al contrario si esclude l'impiego di macroalghe per l'estrazione di lipidi a causa del loro scarso contenuto in esse (3-5% mediamente). Si è proceduto ricalcolando le

Tabella 56: Output materiali ed energetici della digestione e produzione di elettricità da una *standard microalga* coltivata su 100ha in vivai circolari all'aperto

Output digestione	Standard micro (OP)	Output cogenerazione	Standard micro (OP)
Biomassa residua (t/die)	19,47	PCI _{CH₄} (MWh/die)(MJ/Kg _{dafbiom})	48,9 (7,4)
CH ₄ (m ³ /die)	5560	Elettricità (MWh/die) (MJ/Kg _{daf})	16,13 (2,45)
CO ₂ (m ³ /die)	3706	Energia esausta (MWh/die) (MJ/Kg _{daf})	28,9 (7,4)
CO ₂ riemessa _{biogas} (ton/ha y)	26,8	CO ₂ riemessa _{conversione} (ton/ha y)	42,4

rese in metano teoriche sulla base della nuova composizione della biomassa e stimando una perdita di efficienza per la bioconversione (rispetto al caso standard) pari al 20%. Tale riduzione tiene conto dell'effetto dello sbilanciamento del rapporto C/N, a seguito dell'estrazione dei lipidi, rispetto al suo valore naturale e ottimale per la digestione (compreso nel range 20-25). Diversi autori evidenziano effetti inibitori[15] della digestione a causa dell'eccesso di N e suggeriscono l'integrazione del substrato con altro materiale, quali reflui zootecnici[112] o residui agricoli[126] o dell'industria (ad esempio cartiera)[16]. I risultati di tale simulazione sono illustrati nella tab. 56.

5.7 SIMULAZIONE DI PROCESSI DI CONVERSIONE TERMOCHIMICA DI ALGHE

Considerato l'onere energetico dei processi termochimici nel trattare una biomassa molto umida, si è rivolta l'attenzione a quelle tecniche che potessero sia convertire alghe con un elevato contenuto d'acqua, sia abilitare il riciclo di nutrienti per sgravare il processo del carico (di energia) connesso alla loro sintesi. La liquefazione e la gassificazione umida a bassa temperatura presentano tali caratteristiche, così come sono descritte nei precedenti capitoli. I risultati sperimentali mostrati da Sawayama et al.[13] (si vedano le tab. 17 a pagina 42 e 18 a pagina 42) consentono di estrapolare, per una *standard micro e macroalga*, una resa in olio (Kg_{olio}/Kg_{DRYalghe}) pari al 50%. Per l'olio si assume mediamente PCI_{oil} = 35MJ/Kg. E', pertanto, possibile dedurre un carico energetico per il processo di liquefazione pari a 13,38MJ/Kg_{dry} di biomassa processata, con una efficienza di conversione dell'energia in essa contenuta in olio pari all'89%. L'energia contenuta nei gas prodotti è trascurabile[12]. Si assume inoltre un recupero di azoto pari al 30% di quello contenuto nella biomassa, la cui sintesi richiede una energia equivalente a circa 1,5MJ/Kg_{DAFalgae}. Sulla base di tale ipotesi sono stati calcolati gli output materiali ed energetici della liquefazione di alghe ed i risultati sono mostrati nella tab. 58 a pagina 86. Si osserva che l'elevato contenuto di ceneri nella *standard macroalga* sovverte il bilancio di energia: date le ipotesi assunte, la liquefazione di macroalghe, richiede più energia di

Tabella 57: Input e output materiali ed energetici della liquefazione di *standard micro e macroalga* coltivate su una superficie di 100ha

Input/Output	Standard micro (OP)	Standard micro (PBRs)	Standard macro
Biomassa processata (t/die)	23,75	62,8	82,2
Energia biomassa (MWh/ha y)	473	1251	150
Energia _{liquef} (MWh/ha y) (MJ/Kg _{DAF} alga)	339(14,1)	896(14,1)	172(20,6)
PCI _{DAF} alga (MJ/Kg)	19,6	19,6	18
Energia _{olio} (MWh/ha y)	421	1114	134
CO _{2eq} emessa (t/ha y)	249	658	126

quella prodotta.

Analogamente alla liquefazione, è stata simulata l'applicazione della gassificazione umida a bassa temperatura ad alghe standard. Le risultanze sperimentali contenute in Minowa et al.[?] consentono di stimare un carico energetico per tale tecnica equivalente a 11,9MJ/Kg_{DRY}alga con una efficienza di conversione in gas dell'energia contenuta nella biomassa pari all'83,4%. Minowa aggiunge, inoltre, che circa il 50% dell'energia spesa per la gassificazione è recuperabile in calore nella misura del 50%. Ulteriormente, la gassificazione di *Chlorella vulgaris* restituisce alla fase liquida di reazione circa 9g/L di azoto, equivalenti ad un risparmio in nutrienti (calcolato) pari a 1,31MJ/Kg_{DAF}alga. Estrapolati tali dati per una alga standard, sono stati ottenuti, per il processo in questione, i risultati mostrati nella tab. ?? a pagina ?. Anche in tal caso, come per la liquefazione, il bilancio di energia per una macroalga standard, sulla base delle ipotesi fatte, risulta compromesso dall'elevato contenuto di ceneri. Si consideri, ulteriormente, il possibile impatto di queste sulle apparecchiature di conversione, oltre all'elevato contenuto di cloro (6% s.s.) e zolfo (1% s.s.) nella biomassa macroalgale che certamente si ritroveranno nei gas prodotti. Si ipotizza, infine, la produzione di elettricità dai gas prodotti con una efficienza elettrica pari al 33%.

Tabella 58: Input e output materiali ed energetici della gassificazione WET, lowT di *standard micro e macroalga* coltivate su una superficie di 100ha

Input/Output	Standard micro (OP)	Standard micro (PBRs)	Standard macro
Biomassa processata (t/die)	23,75	62,8	82,2
Energia biomassa (MWh/ha y)	473	1251	150
Energia _{gassWLT} (MWh/ha y) (MJ/Kg _{DAF_{alga}})	301,6(12,53)	758(12,53)	152(19,28)
PCI _{DAF_{alga}} (MJ/Kg)	19,6	19,6	18
Energia _{gas} (MWh/ha y) (MJ/Kg _{DAF_{alga}})	421(16,4)	1114(16,4)	134(15)
CO _{2eq} emessa (t/ha y)	221	556	112
Elettricità (MWh/ha y) (MJ/Kg _{DAF_{alga}})	130,2 (5,4)	334,3(5,4)	41,3(4,96)
CO ₂ riemessa (t/ha y)	83,3	220,4	26,4

ANALISI DEI RISULTATI

Sulla base delle congetture presentate nel precedente capitolo e dei risultati derivati dalle simulazioni effettuate, è possibile inferire alcune prescrizioni utili all'impiego di alghe per la produzione di energia ed elettricità. In questo capitolo viene, pertanto, valutato l'impatto, sulle variabili di processo significative, delle diverse tecniche di coltivazione e di produzione dell'energia. Viene, inoltre, eseguito un confronto fra quattro diversi schemi di processo, valutandone la capacità di convertire efficacemente, in vettori di energia, la biomassa prodotta e la misura in cui ciò richiede l'impiego di energia e materia. Infine, è proposta una breve analisi volta a valutare il prezzo target per tonnellata di biomassa algale prodotta nelle diverse configurazioni analizzate, nonché il variare di tale condizione in funzione di eventuali interventi incentivanti.

6.1 COLTIVAZIONE

E' possibile effettuare un confronto fra alcune specie microalgali osservando i grafici in fig. 31 nella pagina seguente e 32 nella pagina successiva. Nel primo è mostrata la performance delle specie indicate relativamente ad una *optimal microalga*. L'energia consumata e l'energia totale prodotta sono proporzionali alla produttività superficiale, mentre il consumo di acqua è inversamente proporzionale ad essa: presentano quindi una area schiacciata (e contenuta all'interno del riferimento *standard microalga*) le specie con una inferiore produttività. Le differenze che si esprimono nel consumo di acqua sono, tuttavia, attenuate, per le altre tre variabili, a causa del forte impatto della richiesta di fertilizzanti sul bilancio energetico, pari a circa il 20% del PCI ed il 60% dell'energia necessaria per la coltivazione. Tale impatto traduce la minore produttività superficiale in un minore consumo di energia dovuto ai nutrienti. Se ne può concludere, quindi, che la produttività superficiale impatti prevalentemente sul consumo di acqua, senza compromettere significativamente il bilancio di energia. L'alga *Nochloris oleoabundans* risulta la miglior performante tra quelle analizzate. Il secondo grafico mostra, invece, un effetto di compensazione tra produttività superficiale e produttività di olio, anche senza che questo sia indotto mediante stress nutritivo: alcune specie sacrificano, quindi anche naturalmente, la loro crescita appannaggio della produzione di olio. Il grafico in fig. 33 a pagina 89 mostra, analogamente a quelli precedenti, un costante impatto della produttività super-

ficiale sulle variabili di processo. Ciò è spiegabile considerando che, nel caso delle macroalghe, sia perchè i fertilizzanti sono immessi naturalmente senza un consumo di energia, sia perchè l'olio prodotto è una percentuale trascurabile della biomassa. La fig. 35 nella pagina successiva compara sistemi aperti (OP) e chiusi (PBR) e la coltivazione in condizioni naturali e di stress nutritivo. Si osserva che i fotobioreattori esaltano la produttività di olio in condizioni di stress nutritivo rispetto ai vivai all'aperto, consumando tuttavia più energia. La fig. 34 nella pagina seguente mostra, infine, una prestazione sottoperformante per le macroalghe rispetto alla micro, sostanzialmente connessa alla minore produttività superficiale. La possibilità di somministrare nutrienti estratti dalle profondità marine, unitamente all'assenza di ricircolo, massimizza, tuttavia, l'energia netta recuperata in fase di coltivazione.

Figura 31: Consumo di energia e di acqua per diverse microalghe rispetto a *optimal microalga*

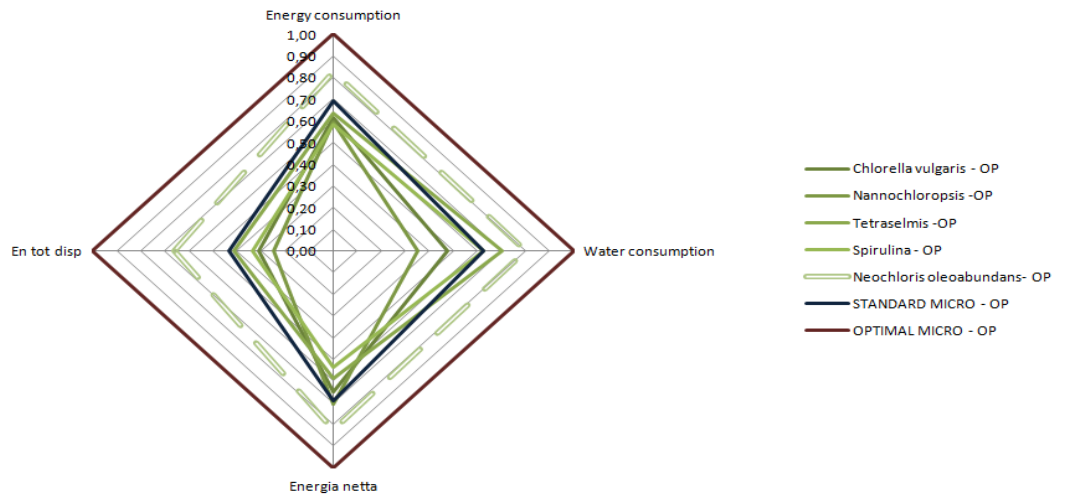


Figura 32: Produttività per diverse microalghe rispetto a *optimal microalga*

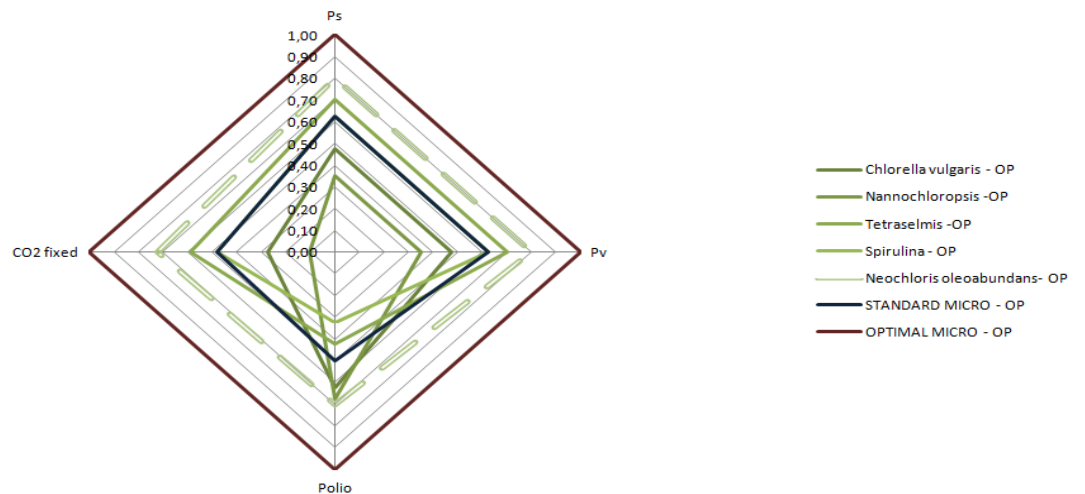


Figura 33: Variabili energetiche e materiali significative per diverse macroalghe rispetto a *optimal macroalga*

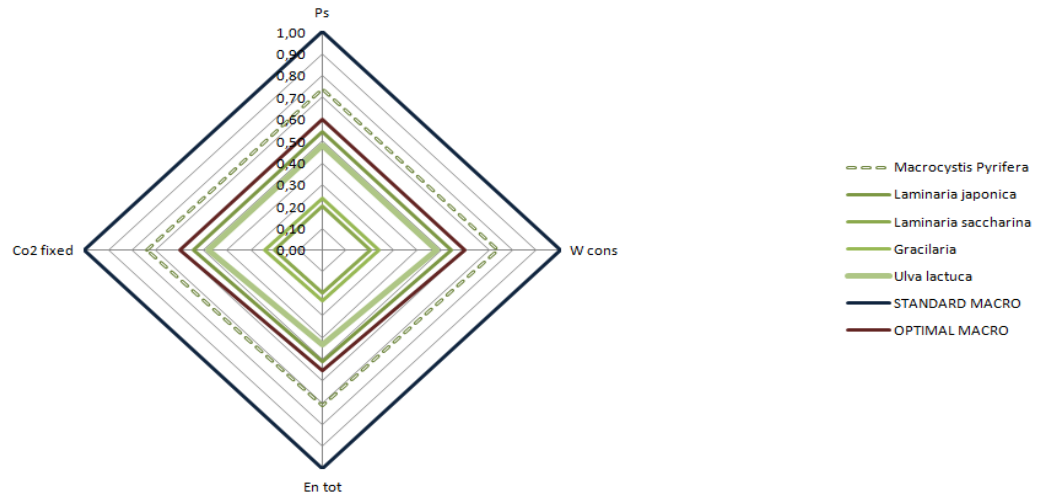


Figura 34: Confronto tra la coltivazione di micro e macro alghe

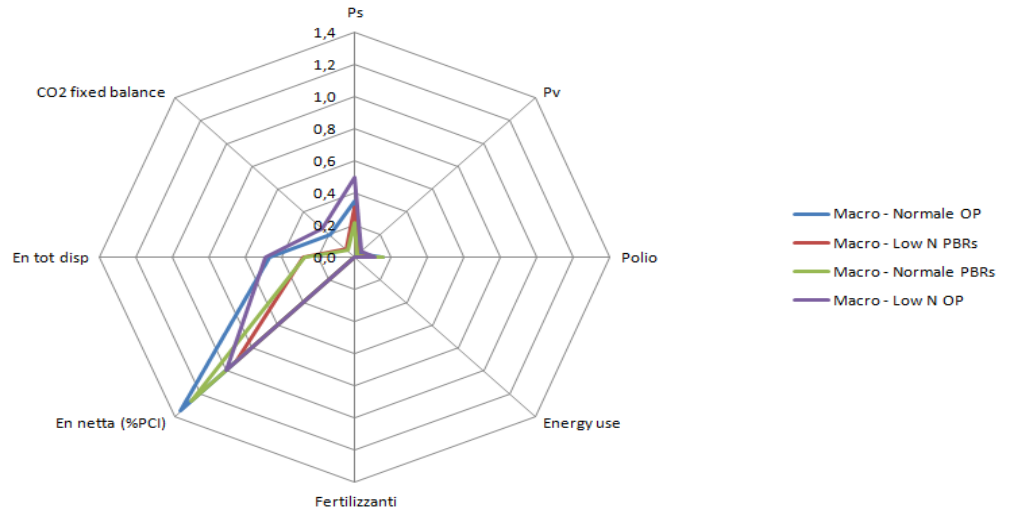
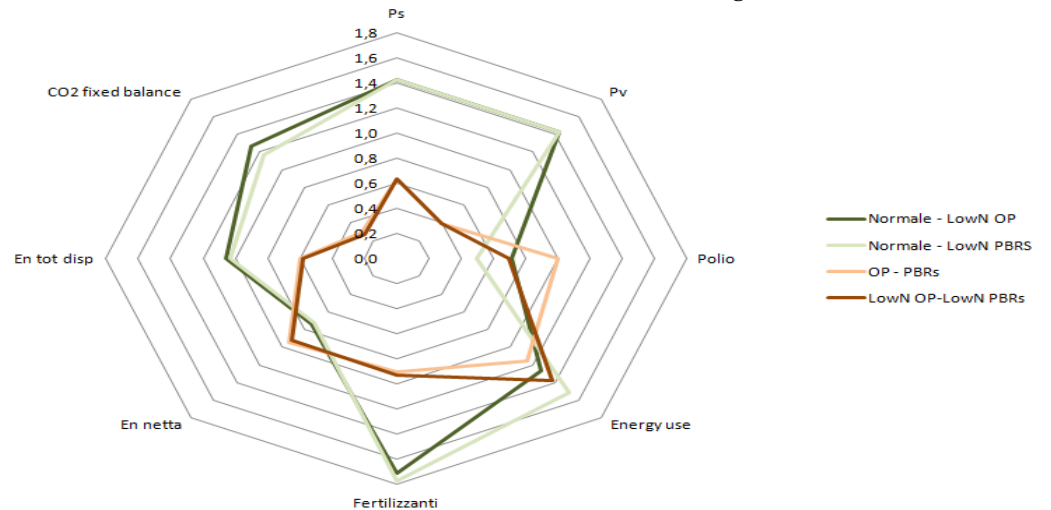


Figura 35: Confronto tra la coltivazione di micro e macro alghe



6.2 PRODUZIONE DI ENERGIA ED ELETTRICITÀ

Per meglio analizzare le potenzialità della biomassa algale quale fonte di energia, si è simulata, sulla base delle premesse finora indicate, la produzione sia di biofuel che di elettricità mediante quattro schemi di processo. Essi sono stati scelti quali realistici sistemi di produzione energetica sulla scorta delle informazioni di letteratura finora citate. Si tratta delle possibili migliori configurazioni di processo che ottimizzino la conversione dell'energia algale in vettori consumabili. La simulazione ed il calcolo dei relativi bilanci di materia ed energia ha riguardato:

DIGESTIONE ANAEROBICA E PRODUZIONE DI ELETTRICITÀ *scenario 1, S1*
della biomassa algale concentrata al 25%. Tale schema consente di processare biomassa molto umida, evitando lo step di essiccamento, energeticamente oneroso. La biomassa, sia micro che macroalgale, prodotta secondo le tecniche già descritte, è inviata ad un digestore mesofilico. Quindi, il biogas prodotto è inviato ad una turbina con efficienza elettrica pari al 33%. Si assume di poter recuperare almeno il 50% di tale energia sotto forma di calore ulteriormente processabili a fini industriali, agricoli o civili;

Figura 36: Scenario 1: digestione anaerobica e produzione di elettricità



ESTRAZIONE DI LIPIDI, TRANSESTERIFICAZIONE seguite da digestione della biomassa residua e produzione di elettricità *scenario 2, S2*; analogamente allo schema precedente, la biomassa è digerita col fine di produrre elettricità. A monte, dopo la coltivazione ed il dewatering, i lipidi vengono estratti e transesterificati a biodiesel. Si assume l'impiego di una tecnica che minimizzi l'uso di energia per preparare la biomassa all'estrazione, sia esso uno shock chimico-fisico, una estrazione e transesterificazione diretta in pasta umida: su tale punto è già stato scritto nel capitolo precedente. Per considerare l'impatto di un eventuale step di essiccamento è necessario sommare ai risultati mostrati più sotto un carico conservativo di $10\text{MJ}/\text{Kg}_{\text{biomassa da f}}$

LIQUEFAZIONE A DARE BIODIESEL *scenario 3, S3* della biomassa umida; consente di produrre lipidi trattando una biomassa poco concentrata; si assume che l'olio prodotto abbia i connotati di un biodiesel;

GASSIFICAZIONE UMIDA A BASSA TEMPERATURA e produzione di elettricità *scenario 4, S4* trasforma in gas la biomassa pervenuta, poi combusta a dare elettricità e calore.

Figura 37: Scenario 2: estrazione di lipidi e transesterificazione per la produzione di biodiesel

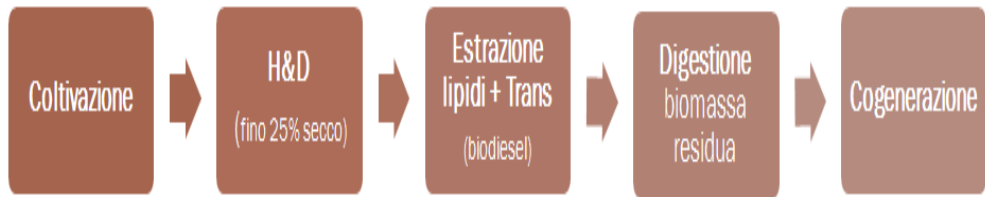


Figura 38: Scenario 3: liquefazione termochimica a dare biodiesel

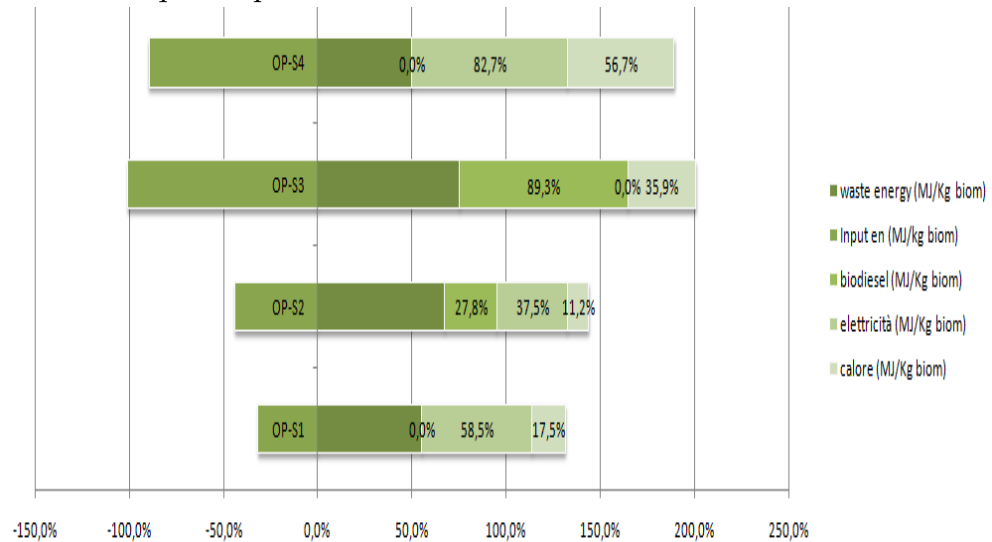


Figura 39: Scenario 4: gassificazione umida a bassa temperatura e produzione di elettricità



Per tutti gli schemi mostrati si assume il riciclo dei nutrienti residui nella fase liquida di reazione. Per liquefazione e gassificazione si assume che circa il 50% dell'energia necessaria al funzionamento dei reattori sia recuperabile sotto forma di calore utile. Una *standard microalga* avviata ai quattro processi sopra descritti mostra un comportamento energetico (in termini di energia richiesta e prodotta) quale quello evidenziato nella fig. 40.

Figura 40: Energia richiesta e prodotta in % del $PCI_{DAF_{alga}}$ per i quattro processi studiati¹



Il grafico evidenzia immediatamente l'onerosità della conversione termochimica in termini di input energetici richiesti. Inoltre, è importante la quantità di energia che si ritrova nella forma di calore recuperato, certamente meno nobile dei prodotti ricercati nella conversione, ovvero biodiesel ed elettricità. L'estrazione dei lipidi a monte della digestione anaerobica ne abbattè il vantaggio energetico a causa dell'energia da destinare alla estrazione e conversione degli oli a biodiesel. La fig. 41 nella pagina seguente mostra il comportamento di micro e macroalga standard soggette ai diversi processi. La fig. 42 nella pagina successiva, mostra invece la distribuzione delle componenti del bilancio di energia nei quattro scenari indagati. Le tre *vette* del grafico evidenziano l'impatto energetico dei processi termochimici, i quali sono caratterizzati da un elevato tenore di energia persa o trasformata in calore recuperato. Sullo sfondo si nota come il passaggio dallo scenario 1 allo scenario 2 denoti, significativamente, solo un differenziamento dei prodotti.

Infine, l'energia netta prodotta per ciascun processo e ciascuna alga standard secondo le diverse tecniche di coltivazione, è mostrata nella fig. 47 a pagina 97. Se ne può concludere che lo schema di processo a maggiore energia netta prodotta è la coltivazione in fotobioreattori, in condizioni nutritive normali, seguita dalla digestione anaerobica della biomassa e la successiva produzione di elettricità. L'energia netta prodotta con una

¹S1: digestione anaerobica ed elettricità; S2: estrazione di lipidi, transesterificazione, digestione dei residui e produzione di elettricità; S3: liquefazione; S4: gassificazione e produzione di elettricità

Figura 41: Energia richiesta e prodotta in % del $PCI_{DAFAlga}$ per alghe standard

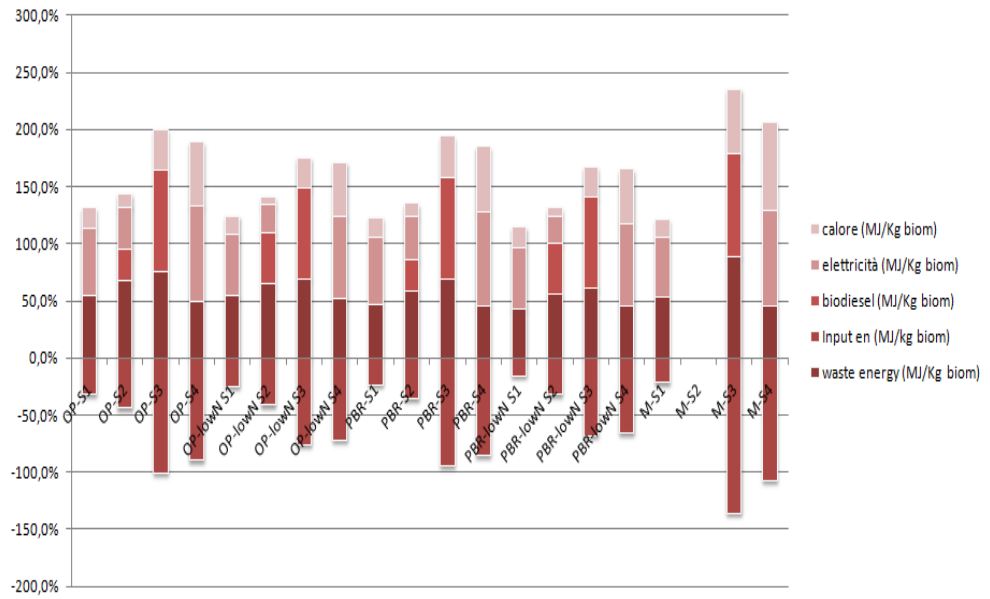
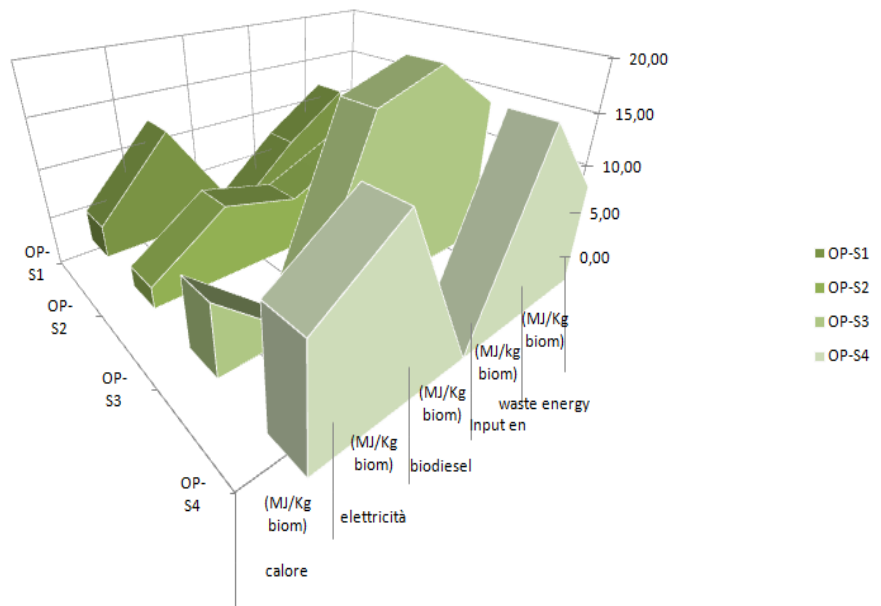


Figura 42: Componenti del bilancio energetico per i quattro processi analizzati



standard microalga è nell'ordine dei 400MWh/hay. I bilanci di materia ed energia dettagliati per ciascuno degli step di tale processo sono illustrati nelle figure 43 nella pagina successiva, 45 a pagina 97, 44 a pagina 96, 46 a pagina 97.

La digestione a valle dell'estrazione di lipidi è energeticamente comparabile e la sua adozione può essere motivata da esigenze economiche o dalla necessità di produrre biocarburante. Lo stress nutritivo, a seguito della caduta di produttività, comporta in genere una minore produzione di energia, salvo che per il caso della liquefazione. In questa circostanza si è ipotizzato (coerentemente con quanto segnalato in letteratura) che un superiore contenuto di lipidi nella biomassa facilitasse il processo di conversione. Esiste, tuttavia, una grande dispersione (e scarsità) di dati attorno a questo aspetto. La gassificazione, seppur una grossa quantità (circa il 50%) di energia si trovi recuperata nella forma di calore, presenta un bilancio netto pari a 350MWh/hay. La produzione di energia elettrica da macroalghe è sempre inferiore al caso delle microalghe per effetto della minore produttività superficiale. Il bilancio di energia è per esse: 70 (S1), 16 (S3), 82 (S4) MWh/hay. Si osservi nello stesso grafico la frazione di calore sull'energia netta prodotta: essa è rilevante per i processi termochimici, per i quali si è assunto di recuperare il 50% dell'energia fornita per liquefare e gassificare proprio nella forma di calore: tale frazione è sostanzialmente pari al 100% dell'energia netta, o addirittura superiore, il che consente di concludere che l'energia impiegata per produrre i prodotti di tali processi è superiore a quella in essi contenuti, salvo per l'effetto compensante del calore. Se si esclude dal computo tale componente, assumendo cioè che non vi sia alcun recupero o che esso non sia consumabile industrialmente o sul mercato, allora si ottengono bilanci per l'energia netta come mostrato nella fig. 48 a pagina 98.

Si osserva che la soluzione energeticamente più premiante è costituita dalla digestione anaerobica, con una energia complessiva prodotta superiore per le coltivazioni in fotobioreattori, essendo queste caratterizzate da produttività superficiali maggiori. I due picchi del grafico risultano orientati in direzioni diverse, ovvero verso la digestione della biomassa tal quale nel caso di coltivazione in condizioni nutritive normali, verso lo schema di estrazione di lipidi e digestione dei residui nel caso sia applicata la tecnica di limitazione di azoto. Il computo dell'energia prodotta diviene invece negativo per i processi termochimici se è escluso il calore, salvo che per la biomassa ad elevato contenuto di lipidi per la quale si è assunto una incrementata resa della conversione in oli e gas.

I risultati dei bilanci di materia sono, infine, mostrati nella fig. 50 a pagina 98. Le macroalghe presentano, per tutti gli schemi proposti, un bilancio di anidride carbonica negativo, abbattuto dalla CO₂ equivalente all'energia necessaria per alimentare i processi di conversione, in particolare quelli termochimici. La gassificazione si presenta abbastanza onerosa, in termini di input energetici, da azzerare il beneficio dell'impiego di biomasse a fini energetici per abbattere il contenuto di anidride carbonica

Figura 43: Produzione di Elettricità da standard microalga coltivata in fotobioreattori: Bilanci Materiali

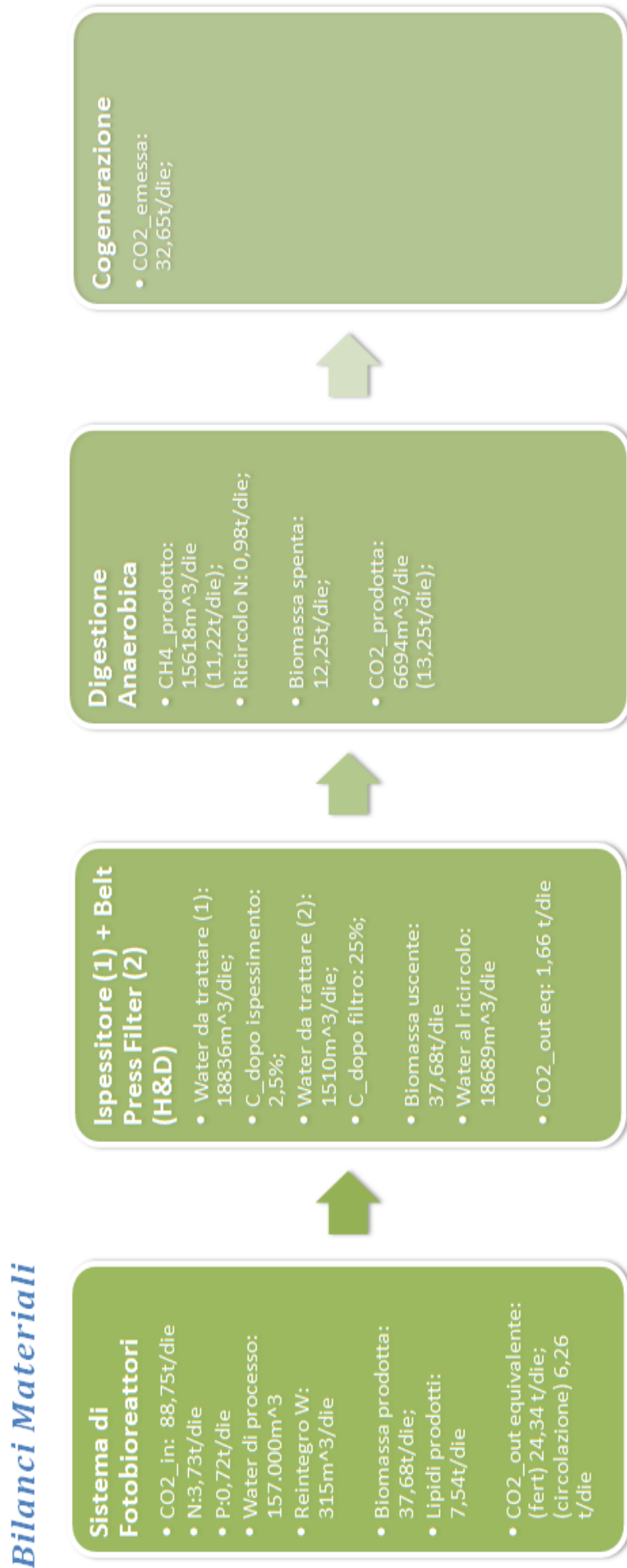


Figura 44: Produzione di Elettricità da standard microalga coltivata in fotobioreattori: Bilanci di Energia

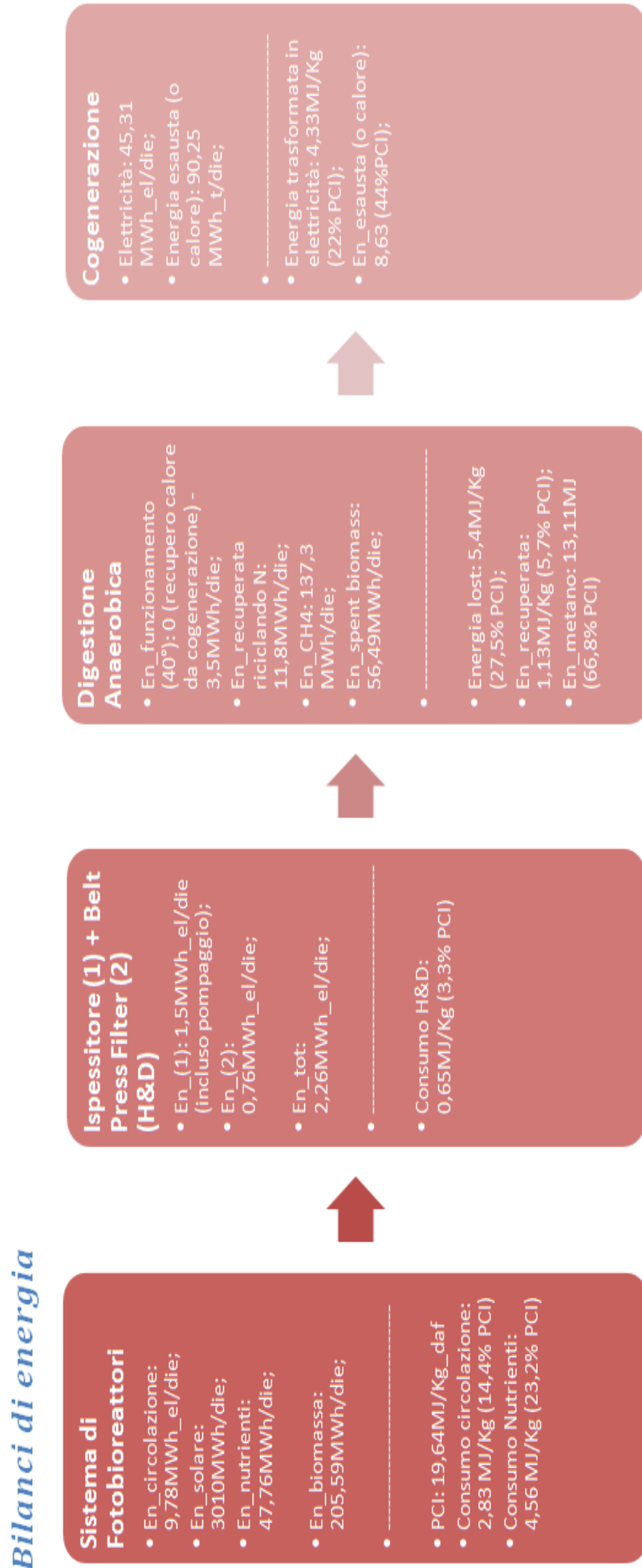


Figura 45: Input ed Output materiali totali per il processo di digestione anaerobica di standard microalga

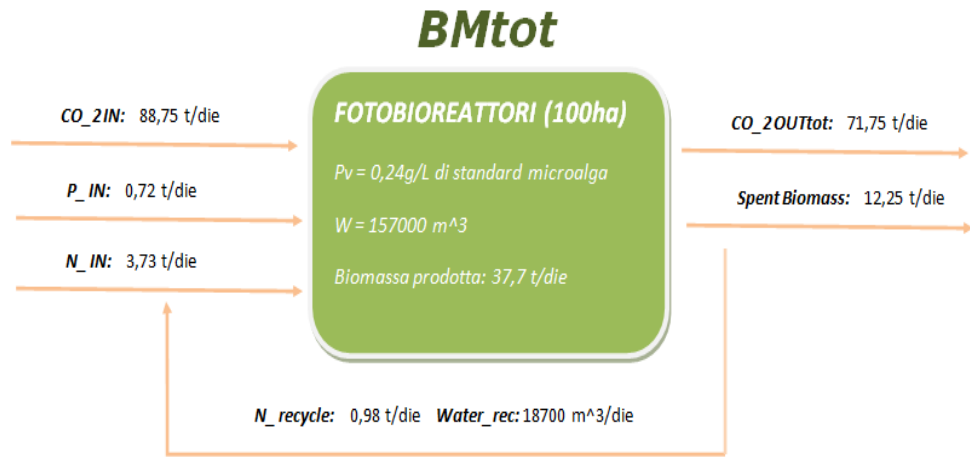


Figura 46: Input ed Output energetici totali per il processo di digestione anaerobica di standard microalga

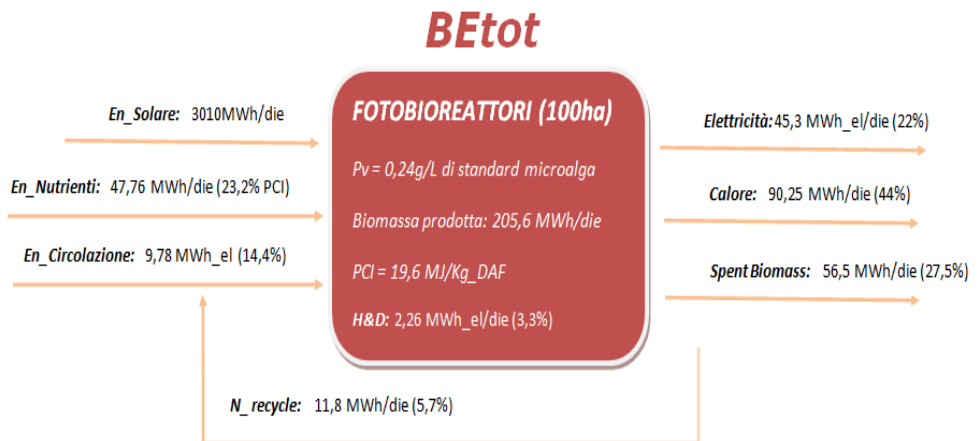


Figura 47: Energia totale prodotta nei quattro scenari per alghe standard

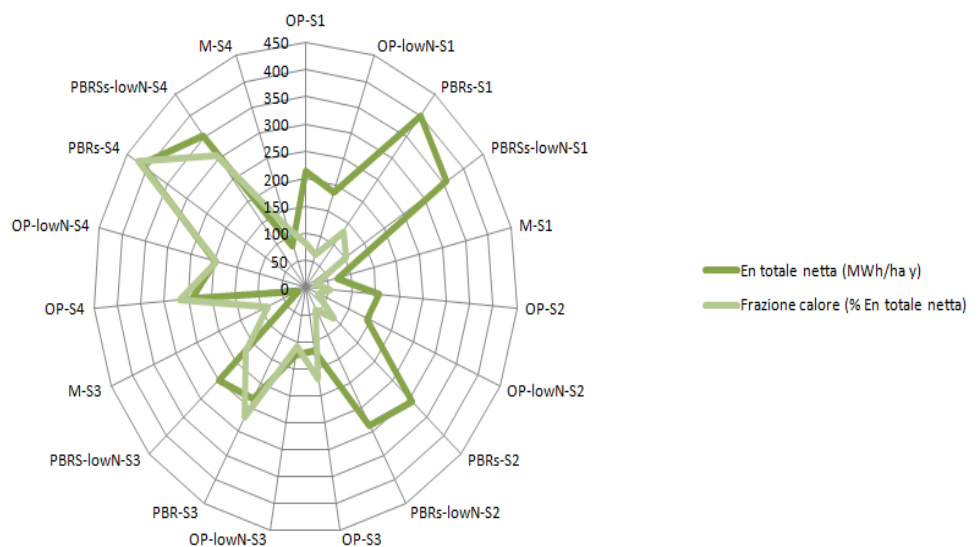


Figura 48: Energia totale prodotta nei quattro scenari per alghe standard, escluso l'eventuale recupero di calore

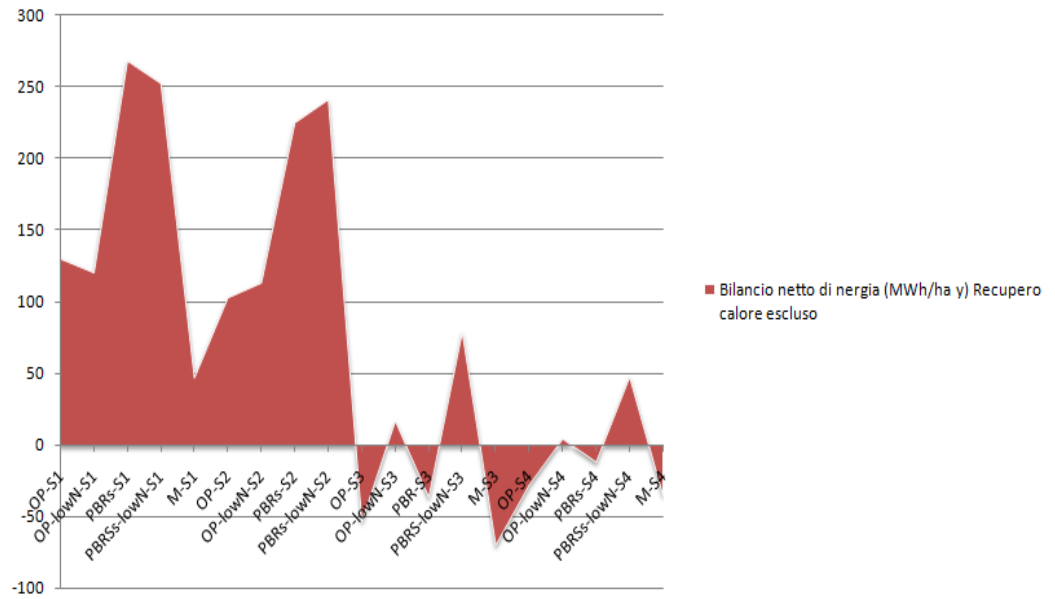
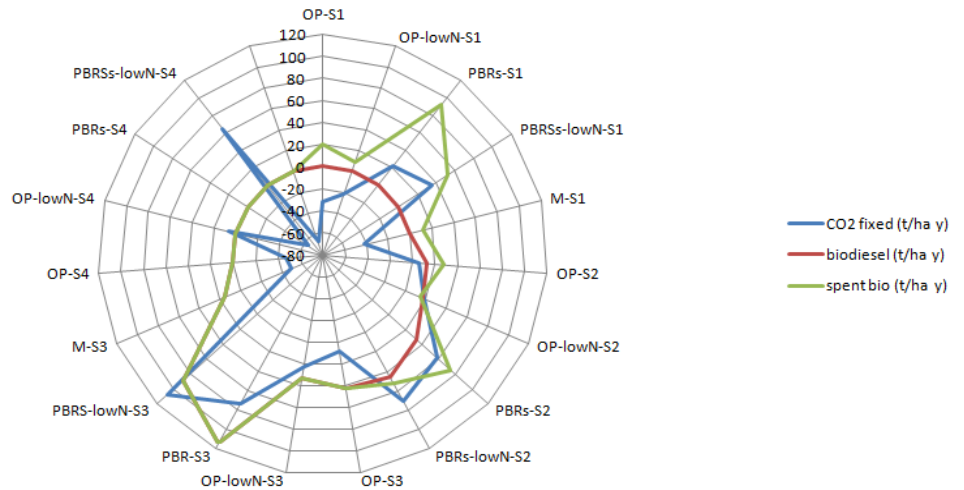


Figura 49: Componenti del bilancio energetico per i quattro processi analizzati

nell'atmosfera.

Figura 50: Bilancio di CO₂ e biodiesel e biomassa spenta prodotta nei quattro processi indagati



6.3 UN PREZZO RAGIONEVOLE PER LA BIOMASSA ALGALE

Oggi il mercato della biomassa microalgale produce circa 5000t di materia secca all'anno, generando ricavi per $1.25E^9$ US\$ [119], ovvero $250\$/Kg_{biomassa}$. Quello delle macroalghe vanta un mercato ben più ampio dimensionalmente e stimabile in un intorno delle 10 milioni di tonnellate all'anno, con un costo medio della biomassa pari a $5\$/Kg$, ma una produttività per impiegato nel settore di sole 4 tonnellate all'anno, indicativa di un

settore dall'automatizzazione e sistematizzazione rudimentali. L'impiego a fini energetici della biomassa algale (in particolare per la produzione di biocarburante) implica la riduzione dei costi e quindi dei ricavi ad almeno 1\$/Kg_{secco}: occorre ovvero convertire tecnologie e know-how applicate ad un mercato dai piccoli volumi, ma dall'alto valore a vettori energetici intrinsecamente di larghi volumi, ma minore valore. La diffusione delle alghe quali nuova fonte di energia soffre al momento la forte competizione delle risorse di origine fossile. Le economie di scala del petrolio, unitamente alle sue innegabili qualità oltre che al consolidato radicamento nelle dinamiche industriali globali, costituiscono un invalicabile freno allo sviluppo di tecnologie alternative. E' possibile, con qualche strumento razionale, approssimare tale problema della competitività, stimando il costo massimo che può essere accettato per la produzione di biomassa microalgale con un certo contenuto in olio in funzione del costo del petrolio. La quantità di biomassa algale equivalente all'energia contenuta in un barile di petrolio è data dalla relazione[80] seguente:

$$M = \frac{E_{\text{petrolio}}}{q(1-w)E_{\text{biogas}} + ywE_{\text{biodiesel}}}$$

dove $E_{\text{petrolio}} = 6100\text{MJ}$ è l'energia contenuta in un barile di petrolio; q (m^3/ton) è il volume di biogas prodotto dalla digestione anaerobica della biomassa residua; w è il contenuto di olio della biomassa in rapporto al peso; E_{biogas} ed $E_{\text{biodiesel}}$ sono rispettivamente il contenuto energetico del biogas e del biodiesel; y è la resa in biodiesel da olio algale. Tipici valori per l'equazione sopra sono: $y = 0.8$; $E_{\text{biodiesel}} = 37800\text{MJ}/\text{ton}$; $E_{\text{biogas}} = 23.4\text{MJ}/\text{m}^3$; $q = 400\text{m}^3/\text{ton}$. Assumendo che i costi per convertire un barile di petrolio in carburante siano simili a quelli per convertire le microalghe in biodiesel, si può scrivere:

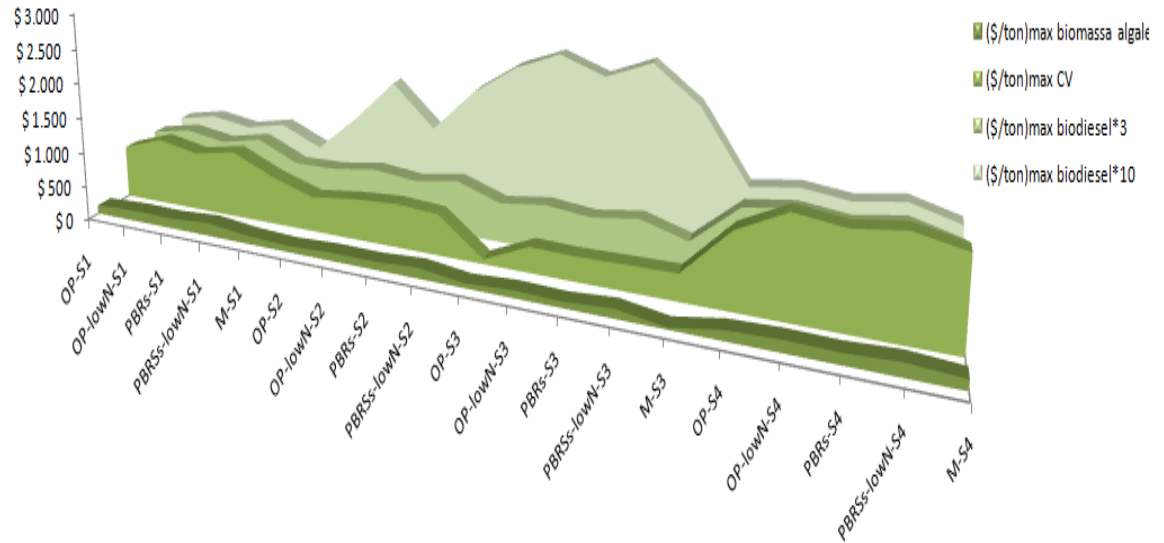
$$\text{PrezzoAccettabile}_{\text{biomassa}}(\$/\text{ton}) = \frac{\text{Prezzodelbariledipetrolio}(\$)}{M}$$

Inserendo nelle relazioni sopra l'attuale costo del barile di petrolio (85\$), si ottengono prezzi accettabili per la biomassa nell'intorno di 100 – 200\$/ton, valori attualmente sfidanti rispetto a quelli ricorrenti in letteratura. Seppur la trattazione presenti alcune limitazioni², essa fornisce una indicazione degli sforzi da effettuare per rendere approcciabile l'alternativa algale. Sarà certamente necessario considerare l'introduzione di incentivi appannaggio della produzione di biodiesel (incentivi fiscali, certificati verdi et alia), tuttavia anche soluzioni tecniche possono supportare questa alternativa energetica. La fig. 51 nella pagina successiva mostra il costo massimo ammissibile per ciascuno degli scenari calcolati ed in corrispondenza di alghe standard.

In assenza di forme incentivanti, P_{max} è compreso tra i 50 ed i 200\$/ton, un livello di costo fuori portata per l'attuale tecnologia. Considerando le incentivazioni presenti in Italia alla produzione di elettricità da biomassa, ovvero il meccanismo

²l'analisi trascura possibili entrate da residui della biomassa; i costi di conversione sono certamente diversi ed è presumibile che siano minori i costi nel caso del biodiesel

Figura 51: Prezzo massimo ammissibile per biomassa microalgale nei quattro processi calcolati



dei certificati verdi secondo le disposizioni della recente Legge 23/07/2009, n.99, è possibile aumentare notevolmente P_{max} . L'attuale meccanismo incentivante consente, infatti, di vendere l'energia elettrica ad un prezzo fino a cinque volte superiore quello di mercato, in particolare quando essa sia prodotta dalla cogenerazione di biogas, oppure impiegando biomassa da filiera corta. Applicando tale fattore correttivo, P_{max} raggiunge i 1000\$/ton, in particolare per quei processi (S1 ed S4) che hanno tra i loro prodotti una maggiore quantità di elettricità. E' ragionevole attendersi che, per sostenere parimenti l'estrazione di biocarburanti da biomassa, sia definita una policy di sostegno anche per il biofuel prodotto. Applicando un fattore correttivo pari a 3 (ovvero ipotizzando che l'energia associata ad 1ton di carburante sia cedibile ad un prezzo triplo rispetto a quello di mercato) si calcola che anche gli scenari a maggiore produzione di biodiesel (S2 e S3) possono arrivare a tollerare costi della biomassa fino a 1000/ton.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Sheehan. Engineering direct conversion of CO₂ to biofuel. *Nature Biotechnology*, 27(12):1128–1129, 2009. (Cited on page 1.)
- [2] C. Sheridan. Making green. *Nature Biotechnology*, 27(12):1074–1076, 2009. (Cited on page 1.)
- [3] J.S. Burlew. Algal culture. *From Laboratory to Pilot Plant, Carnegie Inst. Washington Publ*, 600. (Cited on pages 1 and 13.)
- [4] R. León-Bañares, D. González-Ballester, A. Galván, and E. Fernández. Transgenic microalgae as green cell-factories. *TRENDS in Biotechnology*, 22(1):45–52, 2004. (Cited on page 1.)
- [5] Eere. National algal biofuels technology roadmap. Technical report, Energy Efficiency Renewable Energy Office - U.S. Department of Energy, 2009. Draft. (Cited on pages 2, 14, 33, 36, 57, 79, and 80.)
- [6] D.P. Chynoweth. Review of biomethane from marine biomass. *Gainesville, Florida, USA, Department of Agricultural and Biological Engineering, University of Florida*, 2002. (Cited on pages 2, 8, 9, 10, 11, 30, 31, 51, 52, 76, 77, 78, 80, and 82.)
- [7] Y. Chisti. Biodiesel from microalgae. *Biotechnol Adv*, 25(3):294–306, 2007. (Cited on pages 7, 14, 15, 25, 27, and 57.)
- [8] D.J. McHugh. *A guide to the seaweed industry*. Food and Agriculture Organization, 2003. (Cited on pages 7 and 24.)
- [9] A.P. Carvalho, L.A. Meireles, and F.X. Malcata. Microalgal reactors: a review of enclosed system designs and performances. *Biotechnology progress*, 22(6), 2006. (Cited on pages 7 and 24.)
- [10] Y.K. Lee. Microalgal mass culture systems and methods: Their limitation and potential. *Journal of applied phycology*, 13(4):307–315, 2001. (Cited on pages 7, 25, 26, and 72.)
- [11] T. Minowa and S. Sawayama. A novel microalgal system for energy production with nitrogen cycling. *Fuel*, 78(10):1213–1215, 1999. (Cited on pages 7, 39, 40, 41, and 70.)
- [12] YF Yang, CP Feng, Y. Inamori, and T. Maekawa. Analysis of energy conversion characteristics in liquefaction of algae. *Resources, Conservation & Recycling*, 43(1):21–33, 2004. (Cited on pages 7, 41, 43, and 84.)
- [13] S. Sawayama, T. Minowa, and SY Yokoyama. Possibility of renewable energy production and CO₂ mitigation by thermochemical liquefaction of microalgae. *Biomass and Bioenergy*, 17(1):33–39, 1999. (Cited on pages 7, 42, 43, 55, 79, and 84.)

- [14] X. Miao, Q. Wu, and C. Yang. Fast pyrolysis of microalgae to produce renewable fuels. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 71(2):855–863, 2004. (Cited on pages 7 and 44.)
- [15] B. Sialve, N. Bernet, and O. Bernard. Anaerobic digestion of microalgae as a necessary step to make microalgal biodiesel sustainable. *Biotechnology Advances*, 27(4):409–416, 2009. (Cited on pages 7, 47, 48, 49, 58, 82, 83, and 84.)
- [16] AM Illman, AH Scragg, and SW Shales. Increase in *Chlorella* strains calorific values when grown in low nitrogen medium. *Enzyme and microbial technology*, 27(8):631–635, 2000. (Cited on pages 8, 49, 59, and 84.)
- [17] C. Yoo, S.Y. Jun, J.Y. Lee, C.Y. Ahn, and H.M. Oh. Selection of microalgae for lipid production under high levels carbon dioxide. *Bioresource Technology*, 101(1S):71–74. (Cited on pages 8 and 55.)
- [18] E.W. Becker. *Microalgae: biotechnology and microbiology*. Cambridge Univ Pr, 1994. (Cited on pages 8, 19, 26, 27, 60, and 75.)
- [19] (Cited on pages 8 and 62.)
- [20] J.N. Rosenberg, G.A. Oyler, L. Wilkinson, and M.J. Betenbaugh. A green light for engineered algae: redirecting metabolism to fuel a biotechnology revolution. *Current Opinion in Biotechnology Tissue, cell and pathway engineering*, 19(5):430–436, 2008. (Cited on pages 8, 22, and 63.)
- [21] M.J. Griffiths and S.T.L. Harrison. Lipid productivity as a key characteristic for choosing algal species for biodiesel production. *Journal of Applied Phycology*, 21(5):493–507, 2009. (Cited on pages 8, 19, 20, 66, and 72.)
- [22] L. Gouveia and A.C. Oliveira. Microalgae as a raw material for biofuels production. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 36(2):269–274, 2009. (Cited on pages 8, 66, and 79.)
- [23] I. Ahmed, J. Decker, and D. Morris. How much energy does it take to make a gallon of soydiesel. *Jefferson City, Mo.: National Soydiesel Development Board*, 1994. (Cited on pages 9 and 81.)
- [24] J. Sheehan, T. Dunahay, J. Benemann, and P. Roessler. A look back at the u.s. department of energy’s aquatic species program - biodiesel from algae. Technical report, National Renewable Energy Laboratory, 1998. (Cited on pages 10, 18, 22, 34, and 61.)
- [25] I.S. Suh and C.G. Lee. Photobioreactor engineering: design and performance. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 8(6):313–321, 2003. (Cited on pages 10, 21, and 22.)

- [26] A.M. Kunjapur and R.B. Eldridge. Photobioreactor Design for Commercial Biofuel Production from Microalgae. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pages 4661–4670. (Cited on pages 10, 26, 27, and 28.)
- [27] S. Yokoyama, K. Jonouchi, and K. Imou. Energy Production from Marine Biomass: Fuel Cell Power Generation Driven by Methane Produced from Seaweed. *International Journal of Applied Science, Engineering and Technology*, 4:3. (Cited on pages 10, 29, 51, and 76.)
- [28] B.H. Buck and C.M. Buchholz. The offshore-ring: A new system design for the open ocean aquaculture of macroalgae. *Journal of Applied Phycology*, 16(5):355–368, 2004. (Cited on pages 10, 29, 30, and 31.)
- [29] B. Kirke. Enhancing fish stocks with wave-powered artificial upwelling. *Ocean & Coastal Management*, 46(9-10):901–915, 2003. (Cited on pages 10 and 32.)
- [30] S. Amin. Review on biofuel oil and gas production processes from microalgae. *Energy Conversion and Management*, 50(7):1834–1840, 2009. (Cited on pages 10, 41, and 45.)
- [31] BH Buck, G. Krause, and H. Rosenthal. Extensive open ocean aquaculture development within wind farms in Germany: the prospect of offshore co-management and legal constraints. *Ocean & Coastal Management*, 47(3-4):95–122, 2004. (Cited on pages 10, 50, and 59.)
- [32] E.I. Yantovski. Solar energy conversion through seaweed photosynthesis and zero emissions power generation. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 44(2):138–145, 2008. (Cited on pages 10, 29, 50, 51, and 77.)
- [33] I. Douskova, J. Doucha, K. Livansky, J. Machat, P. Novak, D. Umysova, V. Zachleder, and M. Vitova. Simultaneous flue gas bioremediation and reduction of microalgal biomass production costs. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 82(1):179–185, 2009. (Cited on pages 10, 55, 56, and 66.)
- [34] P. Schenk, S. Thomas-Hall, E. Stephens, and U. Marx. Second generation biofuels: High-efficiency microalgae for biodiesel production. *Bioenergy Resources*, (1):20–43, 2008. (Cited on pages 10 and 61.)
- [35] K. Tyson, J. Bozell, R. Wallace, E. Petersen, and L. Moens. Biomass oil analysis: Research needs and recommendations. Technical report, National Renewable Energy Laboratory, 2004. (Cited on pages 10, 14, 63, and 64.)
- [36] E.W. Becker. Micro-algae as a source of protein. *Biotechnology Advances*, 25(2):207–210, 2004. (Cited on page 13.)

- [37] P. McKendry. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83(1):37–46, 2002. (Cited on pages 14 and 15.)
- [38] J. Fargione, J. Hill, D. Tilman, S. Polasky, and P. Hawthorne. Land clearing and the biofuel carbon debt. *Science*, 319(5867):1235, 2008. (Cited on page 16.)
- [39] X. Miao and Q. Wu. Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil. *Bioresource technology*, 97(6):841–846, 2006. (Cited on page 19.)
- [40] D. Bilanovic, A. Andargatchew, T. Kroeger, and G. Shelef. Freshwater and marine microalgae sequestering of CO₂ at different C and N concentrations—Response surface methodology analysis. *Energy Conversion and Management*, 50(2):262–267, 2009. (Cited on page 21.)
- [41] L. Rodolfi, G.C. Zittelli, N. Bassi, G. Padovani, N. Biondi, G. Bonini, and M.R. Tredici. Microalgae for oil: strain selection, induction of lipid synthesis and outdoor mass cultivation in a low-cost photobioreactor. *Biotechnology and bioengineering*, 102(1):100–112, 2008. (Cited on page 22.)
- [42] M.A. Tedesco and E.O. Duerr. Light, temperature and nitrogen starvation effects on the total lipid and fatty acid content and composition of *Spirulina platensis* UTEX 1928. *Journal of Applied Phycology*, 1(3):201–209, 1989. (Cited on page 22.)
- [43] G. Tornabene and N. Burris. Lipid composition of the nitrogen starved green alga *Neochloris oleoabundans*. *Enzyme and Microbial Technology*, 5(6):435–440, 1983. (Cited on page 22.)
- [44] Y. Li, M. Horsman, B. Wang, N. Wu, and C.Q. Lan. Effects of nitrogen sources on cell growth and lipid accumulation of green alga *Neochloris oleoabundans*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 81(4):629–636, 2008. (Cited on pages 22, 23, 66, and 67.)
- [45] K.J. Hennenberg, U. Fritsche, R. Herrera, B. Energie, K.A. Eggert, P. Oceanography, I.M. Renato, S. Hunt, and B. Bunag. Aquatic Biomass: Sustainable Bio-energy from Algae? (Cited on page 23.)
- [46] C.X. Chan, C.L. Ho, and S.M. Phang. Trends in seaweed research. *Trends in Plant Science*, 11(4):165–166, 2006. (Cited on page 23.)
- [47] M.A. Borowitzka. Commercial production of microalgae: ponds, tanks, tubes and fermenters. *Journal of Biotechnology*, 70(1-3):313–321, 1999. (Cited on page 24.)
- [48] A. Ben-Amotz. Biofuel and CO₂ capture by algae. Technical report, reported at NASA, 20 Novembre, 2008. (Cited on pages 24, 38, and 55.)

- [49] P.M. Pedroni, G. Lamenti, G. Prosperi, L. Ritorto, G. Scolla, F. Capuano, and M. Valdiserri. EniTecnologie R&D project on microalgae biofixation of CO₂: outdoor comparative tests of biomass productivity using flue gas CO₂ from a NGCC power plant. *Proceedings of GHGT*, 7:5–9, 2004. (Cited on page 25.)
- [50] FG Acién Fernández, JM Fernández Sevilla, JA Sánchez Pérez, E. Molina Grima, and Y. Chisti. Airlift-driven external-loop tubular photobioreactors for outdoor production of microalgae: assessment of design and performance. *Chemical Engineering Science*, 56(8):2721–2732, 2001. (Cited on page 27.)
- [51] G. Vunjak-Novakovic, Y. Kim, X. Wu, I. Berzin, and J.C. Merchuk. Air-lift bioreactors for algal growth on flue gas: Mathematical modeling and pilot-plant studies. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44(16):6154–6163, 2005. (Cited on page 28.)
- [52] A. Werner, D. Clarke, and S. Kraan. Strategic review of the feasibility of seaweed aquaculture in Ireland. *Marine Institute Galway Technology Park, Productive Sector Operational Programme, National Development Plan*, 2006, 2000. (Cited on page 29.)
- [53] K.E. Kenyon. Upwelling by a wave pump. *Journal of Oceanography*, 63(2):327–331, 2007. (Cited on page 32.)
- [54] N. Williamson, A. Komiya, S. Maruyama, M. Behnia, and S.W. Armfield. Nutrient transport from an artificial upwelling of deep sea water. *Journal of Oceanography*, 65(3):349–359, 2009. (Cited on page 32.)
- [55] C. Liu. Research on artificial upwelling and mixing at the University of Hawaii at Manoa. *IOA Newsletter*, 10(4):1–8, 1999. (Cited on pages 32 and 78.)
- [56] R.L. Fletcher. Epiphytism and fouling in *Gracilaria* cultivation: an overview. *Journal of Applied Phycology*, 7(3):325–333, 1995. (Cited on page 33.)
- [57] A. Mitsui, S. Kumazawa, A. Takahashi, H. Ikemoto, S. Cao, and T. Arai. Strategy by which nitrogen-fixing unicellular cyanobacteria grow photoautotrophically. 1986. (Cited on page 33.)
- [58] O. Hammouda, A. Gaber, and N. Abdelraouf. Microalgae and wastewater treatment. *Ecotoxicology and Environmental safety*, 31(3):205–210, 1995. (Cited on page 34.)
- [59] E. Sandau, P. Sandau, and O. Pulz. Heavy metal sorption by microalgae. *Engineering in Life Sciences*, 16(4):227–235. (Cited on page 34.)
- [60] V. Patil, K.Q. Tran, and H.R. Giselerød. Towards sustainable production of biofuels from microalgae. *International Journal of Molecular Sciences*, 9(7):1188, 2008. (Cited on page 35.)

- [61] E. Molina Grima, E.H. Belarbi, F.G. Acien Fernández, A. Robles Medina, and Y. Chisti. Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics. *Biotechnology Advances*, 20(7-8):491–515, 2003. (Cited on pages 35, 36, 37, 58, 62, 74, 79, and 81.)
- [62] JQ Jiang, NJD Graham, and C. Harward. Comparison of polyferric sulphate with other coagulants for the removal of algae and algae-derived organic matter. *Water Science and Technology WSTED 4*, 27(11), 1993. (Cited on page 36.)
- [63] R. Divakaran and VN Sivasankara Pillai. Flocculation of algae using chitosan. *Journal of Applied Phycology*, 14(5):419–422, 2002. (Cited on page 36.)
- [64] L. Brennan and P. Owende. Biofuels from microalgae: A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009. (Cited on page 37.)
- [65] M. Heasman, J. Diemar, W. O’connor, T. Sushames, and L. Foulkes. Development of extended shelf-life microalgae concentrate diets harvested by centrifugation for bivalve molluscs—a summary. *Aquaculture Research*, 31(8-9):637–659, 2000. (Cited on page 37.)
- [66] K.L. Kadam. Power plant flue gas as a source of CO₂ for microalgae cultivation: economic impact of different process options. *Energy Conversion and Management*, 38(1):505–510, 1997. (Cited on page 38.)
- [67] H. Desmorieux and N. Decaen. Convective drying of *Spirulina* in thin layer. *Journal of food engineering*, 77(1):64–70, 2006. (Cited on page 38.)
- [68] M. Cooney, G. Young, and N. Nagle. Extraction of Bio-oils from Microalgae. *Separation & Purification Reviews*, 38(4):291–325, 2009. (Cited on page 38.)
- [69] DC Elliott and LJ Sealock. CHEMICAL PROCESSING IN HIGH-PRESSURE AQUEOUS ENVIRONMENTS—Low-Temperature Catalytic Gasification. *Chemical Engineering Research and Design*, 74(a):563–566, 1996. (Cited on page 39.)
- [70] K. Tsukahara and S. Sawayama. Liquid fuel production using microalgae. *J Jpn Petrol Inst*, 48(5):251–259, 2005. (Cited on page 39.)
- [71] A.G. Haiduc, M. Brandenberger, S. Suquet, F. Vogel, R. Bernier-Latmani, and C. Ludwig. SunCHem: an integrated process for the hydrothermal production of methane from microalgae and CO₂ mitigation. *Journal of Applied Phycology*, 21(5):529–541, 2009. (Cited on page 39.)
- [72] A.G. Chakinala, D.W.F.W. Brilman, W.P.M. van Swaaij, and S.R.A. Kersten. Catalytic and Non-catalytic Supercritical Water Gasification of Microalgae and Glycerol. 2009. (Cited on pages 40 and 41.)

- [73] A. Kruse. Hydrothermal biomass gasification. *The Journal of Supercritical Fluids*, 47(3):391–399, 2009. (Cited on page 40.)
- [74] T. Matsui, A. Nishihara, C. Ueda, M. Ohtsuki, N. Ikenaga, and T. Suzuki. Liquefaction of micro-algae with iron catalyst. *Fuel*, 76(11):1043–1048, 1997. (Cited on page 43.)
- [75] Y. Dote, S. Sawayama, S. Inoue, T. Minowa, and S. Yokoyama. Recovery of liquid fuel from hydrocarbon-rich microalgae by thermochemical liquefaction. *Fuel*, 73(12):1855–1857, 1994. (Cited on page 43.)
- [76] W. Peng, Q. Wu, and P. Tu. Effects of temperature and holding time on production of renewable fuels from pyrolysis of *Chlorella protothecoides*. *Journal of Applied Phycology*, 12(2):147–152, 2000. (Cited on pages 43 and 44.)
- [77] HB Goyal, D. Seal, and RC Saxena. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(2):504–517, 2008. (Cited on page 43.)
- [78] A. DEMIRBAS. Hydrogen from Mosses and Algae via Pyrolysis and Steam Gasification. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 32(2):172–179. (Cited on page 44.)
- [79] J.K. Bourne Jr and R. Clark. Biofuels: green dreams. *Natl. Geogr. Mag*, pages 41–59, 2007. (Cited on page 45.)
- [80] Y. Chisti. Biodiesel from microalgae beats bioethanol. *Trends in biotechnology*, 2008. (Cited on pages 45, 79, and 99.)
- [81] H. Fukuda, A. Kondo, and H. Noda. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of bioscience and bioengineering*, 92(5):405–416, 2001. (Cited on pages 45, 47, and 81.)
- [82] K. Hon-Nami. A unique feature of hydrogen recovery in endogenous starch-to-alcohol fermentation of the marine microalga, *Chlamydomonas perigranulata*. *Applied biochemistry and biotechnology*, 131(1):808–828, 2006. (Cited on page 45.)
- [83] A. Demirbas. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. *Energy Conversion and Management*, 49(1):125–130, 2008. (Cited on page 47.)
- [84] J. Jitputti, B. Kitiyanan, P. Rangsunvigit, K. Bunyakiat, L. Attanatho, and P. Jenvanitpanjakul. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 116(1):61–66, 2006. (Cited on page 47.)
- [85] E.S. Umdu, M. Tuncer, and E. Seker. Transesterification of *Nannochloropsis oculata* microalgas lipid to biodiesel on Al₂O₃ supported CaO and MgO catalysts. *Bioresource Technology*, 100(11):2828–2831, 2009. (Cited on page 47.)

- [86] H. Halleux, S. Lassaux, R. Renzoni, and A. Germain. Comparative life cycle assessment of two biofuels ethanol from sugar beet and rapeseed methyl ester. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 13(3):184–190, 2008. (Cited on page 47.)
- [87] H.W. Yen and D.E. Brune. Anaerobic co-digestion of algal sludge and waste paper to produce methane. *Bioresource technology*, 98(1):130–134, 2007. (Cited on page 49.)
- [88] DP Chynoweth, CE Turick, JM Owens, DE Jerger, and MW Peck. Biochemical methane potential of biomass and waste feedstocks. *Biomass and Bioenergy*, 5(1):95–111, 1993. (Cited on pages 51 and 61.)
- [89] C. Habig, D.A. Andrews, and J.H. Ryther. Nitrogen recycling and methane production using *Gracilaria tikvahiae*: a closed system approach. *Resources and Conservation*, 10(4):303–313, 1984. (Cited on pages 51 and 77.)
- [90] M. Aresta, A. Dibenedetto, and G. Barberio. Utilization of macro-algae for enhanced CO₂ fixation and biofuels production: Development of a computing software for an LCA study. *Fuel Processing Technology*, 86(14-15):1679–1693, 2005. (Cited on pages 52, 79, and 80.)
- [91] J. Fleurence. Seaweed proteins:: biochemical, nutritional aspects and potential uses. *Trends in Food Science & Technology*, 10(1):25–28, 1999. (Cited on page 52.)
- [92] K. Ito and K. Hori. Seaweed: chemical composition and potential food uses. *Food Reviews International*, 5(1):101–144, 1989. (Cited on page 52.)
- [93] C.S. Goh and K.T. Lee. A visionary and conceptual macroalgae-based third-generation bioethanol (TGB) biorefinery in Sabah, Malaysia as an underlay for renewable and sustainable development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009. (Cited on page 52.)
- [94] E. Marinho-Soriano, PC Fonseca, MAA Carneiro, and WSC Moreira. Seasonal variation in the chemical composition of two tropical seaweeds. *Bioresource technology*, 97(18):2402–2406, 2006. (Cited on page 52.)
- [95] AB Ross, JM Jones, ML Kubacki, and T. Bridgeman. Classification of macroalgae as fuel and its thermochemical behaviour. *Bioresource technology*, 99(14):6494–6504, 2008. (Cited on page 53.)
- [96] P. Ruperez. Mineral content of edible marine seaweeds. *Food Chemistry*, 79(1):23–26, 2002. (Cited on page 53.)
- [97] BM Jenkins, LL Baxter, TR Miles Jr, and TR Miles. Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology*, 54(1-3):17–46, 1998. (Cited on page 53.)

- [98] M. Akai, T. Kagajo, and M. Inoue. Performance evaluation of fossil power plant with CO₂ recovery and sequestering system. *Energy Conversion and Management*, 36(6-9):801–804, 1995. (Cited on page 54.)
- [99] JGJ Olivier, AF Bouwman, JJM Berdowski, C. Veldt, JPJ Bloos, AJH Visschedijk, CWM Van der Maas, and PYJ Zandveld. Sectoral emission inventories of greenhouse gases for 1990 on a per country basis as well as on 1 × 1. *Environmental Science and Policy*, 2(3):241–263, 1999. (Cited on page 54.)
- [100] H. Nagase, K. Yoshihara, K. Eguchi, Y. Okamoto, S. Murasaki, R. Yamashita, K. Hirata, and K. Miyamoto. Uptake pathway and continuous removal of nitric oxide from flue gas using microalgae. *Biochemical Engineering Journal*, 7(3):241–246, 2001. (Cited on page 55.)
- [101] H. Nagase, K. Eguchi, K.I. Yoshihara, K. Hirata, and K. Miyamoto. Improvement of microalgal NO_x removal in bubble column and airlift reactors. *Journal of fermentation and bioengineering*, 86(4):421–423, 1998. (Cited on page 55.)
- [102] KL Kadam. Environmental implications of power generation via coal-microalgae cofiring. *Energy*, 27(10):905–922, 2002. (Cited on page 55.)
- [103] J.R. Benemann. Biofixation of CO₂ and Greenhouse Gas Abatement with Microalgae–Technology Roadmap. *Final report to the US Department of Energy, National Energy Technology Laboratory*, 2003. (Cited on page 55.)
- [104] H. Matsumoto. Influence of CO₂, SO₂ and NO in Flue Gas on Microalgae Productivity. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 30(4):620–624, 1997. (Cited on page 56.)
- [105] T. Van Harmelen and H. Oonk. Microalgae biofixation processes: applications and potential contributions to greenhouse gas mitigation options. *TNO Built Environment and Geosciences, Apeldoorn, The Netherlands*, 2006. (Cited on page 56.)
- [106] I. Woertz, A. Feffer, T. Lundquist, and Y. Nelson. Algae Grown on Dairy and Municipal Wastewater for Simultaneous Nutrient Removal and Lipid Production for Biofuel Feedstock. *Journal of Environmental Engineering*, 1:78, 2009. (Cited on pages 57 and 58.)
- [107] L. Wang, Y. Li, P. Chen, M. Min, Y. Chen, J. Zhu, and R.R. Ruan. Anaerobic digested dairy manure as a nutrient supplement for cultivation of oil-rich green microalgae *Chlorella* sp. *Bioresource Technology*, 2009. (Cited on pages 57 and 58.)
- [108] W. Mulbry, S. Kondrad, C. Pizarro, and E. Kebede-Westhead. Treatment of dairy manure effluent using freshwater algae: Algal productivity and recovery of manure nutrients using pilot-scale algal turf scrubbers. *Bioresource Technology*, 99(17):8137–8142, 2008. (Cited on pages 57 and 58.)

- [109] E. Kebede-Westhead, C. Pizarro, and W.W. Mulbry. Treatment of swine manure effluent using freshwater algae: Production, nutrient recovery, and elemental composition of algal biomass at four effluent loading rates. *Journal of Applied Phycology*, 18(1):41–46, 2006. (Cited on page 58.)
- [110] E.J. Olguin. Phycoremediation: key issues for cost-effective nutrient removal processes. *Biotechnology advances*, 22(1-2):81–91, 2003. (Cited on page 58.)
- [111] C. Pizarro, W. Mulbry, D. Blersch, and P. Kangas. An economic assessment of algal turf scrubber technology for treatment of dairy manure effluent. *Ecological engineering*, 26(4):321–327, 2006. (Cited on page 58.)
- [112] K.B. Cantrell, T. Ducey, K.S. Ro, and P.G. Hunt. Livestock waste-to-bioenergy generation opportunities. *Biore-source Technology*, 99(17):7941–7953, 2008. (Cited on pages 58 and 84.)
- [113] B.H. Buck, G. Krause, T. Michler-Cieluch, M. Brenner, C.M. Buchholz, J.A. Busch, R. Fisch, M. Geisen, and O. Zielinski. Meeting the quest for spatial efficiency: progress and prospects of extensive aquaculture within offshore wind farms. *Helgoland Marine Research*, 62(3):269–281, 2008. (Cited on page 59.)
- [114] A. Neori, T. Chopin, M. Troell, A.H. Buschmann, G.P. Kraemer, C. Halling, M. Shpigel, and C. Yarish. Integrated aquaculture: rationale, evolution and state of the art emphasizing seaweed biofiltration in modern mariculture. *Aquaculture*, 231(1-4):361–391, 2004. (Cited on page 59.)
- [115] R.J. Petrell and S.Y. Alie. Integrated cultivation of salmonids and seaweeds in open systems. *Hydrobiologia*, 326(1):67–73, 1996. (Cited on page 59.)
- [116] P. Troell, C. Halling, N. Kautsky, and A. Buschmann. Ecological engineering in aquaculture: use of seaweeds for removing nutrients from intensive mariculture. *Journal of Applied Phycology*, 11(1):89–97, 1999. (Cited on page 60.)
- [117] Y.F. Yang, X.G. Fei, J.M. Song, H.Y. Hu, G.C. Wang, and I.K. Chung. Growth of *Gracilaria lemaneiformis* under different cultivation conditions and its effects on nutrient removal in Chinese coastal waters. *Aquaculture*, 254(1-4):248–255, 2006. (Cited on page 60.)
- [118] T. Kalnes, T. Marker, , and D.R. Shonnard. Green diesel: A second generation biofuel. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 5(A48), 2007. (Cited on page 61.)
- [119] P. Spolaore, C. Joannis-Cassan, E. Duran, and A. Isambert. Commercial applications of microalgae. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 101(2):87–96, 2006. (Cited on pages 61, 62, and 98.)
- [120] (Cited on page 62.)

- [121] L. Lardon, A. He?lias, B. Sialve, J.P. Steyer, and O. Bernard. Life-Cycle Assessment of Biodiesel Production from Microalgae. *Environmental science & technology*, 43(17):6475–6481, 2009. (Cited on pages 66, 67, and 79.)
- [122] O. Iik, E. Sarihan, E. Kuvuran, O. G. ul, and O. Erbatur. Comparison of the fatty acid composition of the freshwater fish larvae *Tilapia zillii*, the rotifer *Brachionus calyciflorus*, and the microalgae *Scenedesmus abundans*, *Monoraphidium minutum* and *Chlorella vulgaris* in the algae-rotifer-fish larvae food chains. *Aquaculture*, 174(3-4):299–311, 1999. (Cited on page 67.)
- [123] C.J. Zhu and Y.K. Lee. Determination of biomass dry weight of marine microalgae. *Journal of applied phycology*, 9(2):189–194, 1997. (Cited on page 67.)
- [124] S.M. Renaud, L.V. Thinh, and D.L. Parry. The gross chemical composition and fatty acid composition of 18 species of tropical Australian microalgae for possible use in mariculture. *Aquaculture*, 170(2):147–159, 1999. (Cited on page 67.)
- [125] Y. Chisti. Response to Reijnders: Do biofuels from microalgae beat biofuels from terrestrial plants? *Trends in Biotechnology*, 26(7):351–352, 2008. (Cited on pages 70, 79, and 83.)
- [126] I. Dousková, F. Kastánek, Y. Maléterová, P. Kastánek, J. Doucha, and V. Zachleder. Utilization of distillery stillage for energy generation and concurrent production of valuable microalgal biomass in the sequence: Biogas-cogeneration-microalgae-products. *Energy Conversion and Management*, 2009. (Cited on pages 72 and 84.)
- [127] C. Habig, T.A. DeBusk, and J.H. Ryther. The effect of nitrogen content on methane production by the marine algae *Gracilaria tikvahiae* and *Ulva* sp. *Biomass*, 4(4):239–251, 1984. (Cited on page 77.)
- [128] A. Beavis and R.H. Charlier. An economic appraisal for the onshore cultivation of *Laminaria* spp. *Hydrobiologia*, 151(1):387–398, 1987. (Cited on page 77.)
- [129] M. Hassebrauck and G. Ermel. Two examples of thermal drying of sewage sludge. *Water Science & Technology*, 33(12):235–242, 1996. (Cited on pages 79 and 80.)
- [130] T.U. Gerngross. Can biotechnology move us toward a sustainable society? *Nature Biotechnology*, 17(6):541–544, 1999. (Cited on page 80.)
- [131] K. Vijayaraghavan and K. Hemanathan. Biodiesel Production from Freshwater Algae. *Energy Fuels*, 23(11):5448–5453, 2009. (Cited on page 80.)

- [132] M.B. Johnson and Z. Wen. Production of biodiesel fuel from the microalga *schizochytrium limacinum* by direct transesterification of algal biomass. *Energy Fuels*, 23(10):5179–5183, 2009. (Cited on page 80.)
- [133] N. Sazdanoff. Modeling and simulation of the algae to biodiesel fuel cycle. *Honors Undergraduate thesis for College of Engineering, Ohio State University*, 2006. (Cited on page 80.)
- [134] J. Rodríguez-Ruiz, E.H. Belarbi, J.L.G. Sánchez, and D.L. Alonso. Rapid simultaneous lipid extraction and transesterification for fatty acid analyses. *Biotechnology techniques*, 12(9):689–691, 1998. (Cited on page 81.)
- [135] GD Zupani and M. Ro. Heat and energy requirements in thermophilic anaerobic sludge digestion. *Renewable energy*, 28(14):2255–2267, 2003. (Cited on page 82.)