



# **Università degli Studi di Padova**

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

*TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN  
IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI CHIMICI*

## **PRODUZIONE DI OLIO COMBUSTIBILE DA MICROALGHE: ANALISI DELLE TECNOLOGIE DI PROCESSO E DELL'IMPATTO SULLE RISORSE IDRICHE**

***Relatore: Prof. Fabrizio Bezzo***

***Correlatore: Ing. Sara Giarola***

***Laureando: FEDERICO CALDANA***

***Anno Accademico 2011-2012***



# Riassunto

Le microalghe rappresentano una fonte ad alto potenziale per la produzione di biocarburanti di terza generazione. Tuttavia, ci sono ancora numerose questioni di tipo economico, energetico e ambientale che devono essere opportunamente considerate. In particolare, questa Tesi affronta una delle problematiche più discusse, ovvero l'utilizzo di risorse idriche per la produzione di microalghe a scopo energetico. Sono stati presi in considerazione due processi: in un caso le alghe sono coltivate in sistemi chiusi, detti fotobioreattori; nell'altro si adottano delle vasche esposte all'atmosfera, chiamati "open pond". È stata anche analizzata la fase di recupero della biomassa, un aspetto tecnologico molto importante del processo, che presenta ancora molte incertezze tecnologiche. Si è determinata la differenza di consumi idrici tra le due opzioni e si è evidenziato come il processo con fotobioreattore abbia consumi sensibilmente minori (9.36 kg di acqua per kg di alga prodotta contro 487.2 kg di acqua per kg di alga prodotta).



# Indice

<b>INTRODUZIONE .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPITOLO 1 - PRODUZIONE DI BIOENERGIA DA MICROALGHE .....</b>	<b>3</b>
1.1 INTRODUZIONE.....	3
1.1.1 Applicazioni delle microalghe .....	6
1.1.2 Microalghe: vantaggi nella produzione di bioenergia.....	7
1.2 PROCESSO DI PRODUZIONE DI BIO-OLIO DA MICROALGHE .....	9
1.2.1 Stadio di crescita delle microalghe.....	9
1.2.3 Separazione della biomassa.....	11
1.2.4 Estrazione dei lipidi.....	11
1.2.4.1 Estrazione con <i>dry route</i> .....	12
1.2.4.2 Estrazione con <i>wet route</i> .....	12
1.2.5 Produzione del biodiesel .....	12
1.3 CRITICITÀ DELLA PRODUZIONE DI OLIO DA MICROALGHE .....	13
1.3.1 Consumi d'acqua.....	14
1.3.2 Consumo dei nutrienti .....	14
1.3.3 Consumi energetici.....	14
1.4 SCOPO DELLA TESI .....	15
<b>CAPITOLO 2 - ANALISI DEL SISTEMA PRODUTTIVO .....</b>	<b>17</b>
2.1 SISTEMI DI PRODUZIONE PER LE MICROALGHE.....	17
2.1.1 Open pond .....	18
2.1.2 Fotobioreattori.....	19
2.1.2.1 Fotobioreattori tubolari .....	20
2.1.2.2 Fotobioreattori flat-plate .....	21
2.1.3 Confronto tra fotobioreattori e open pond.....	21
2.1.4 Sistema di produzione a due fasi .....	22
2.2 ANALISI DEL MECCANISMO DI PRODUZIONE .....	22
2.2.1 Descrizione dell'alga <i>Nannocloropsis Salina</i> .....	23
2.2.2 Calcolo dei nutrienti necessari .....	23
2.2.3 Calcolo dell'efficienza fotosintetica.....	24
2.2.3.1 Energia solare incidente .....	26
2.2.3.2 Energia della biomassa.....	26
2.2.3.3 Contenuto energetico dei carboidrati .....	26
2.2.3.4 Frazione fotosintetica dello spettro .....	26
2.2.3.5 Energia media dei fotoni .....	26

2.2.3.6 Quantum requirement.....	27
2.2.3.7 Efficienza di trasmissione dei fotoni .....	27
2.2.3.8 Efficienza di utilizzo dei fotoni .....	27
2.2.3.9 Efficienza di accumulo della biomassa .....	27
2.2.4 Determinazione della produttività areale .....	29
2.2.5 Calcolo dell'area necessaria .....	29
2.2.6 Esempio di calcolo della produttività per un open pond e un PBR.....	30
<b>CAPITOLO 3 - MODELLAZIONE DEI SISTEMI DI PRODUZIONE .....</b>	<b>33</b>
3.1 DESCRIZIONE DEL MODELLO CON FOTOBIOREATTORE.....	33
3.1.1 Modellazione del sistema di produzione .....	34
3.1.2 Dati in ingresso e specifiche assegnate .....	35
3.1.2.1 Simulazione della fase di separazione.....	36
3.1.3 Perdite d'acqua .....	37
3.2 DESCRIZIONE DEL MODELLO CON <i>OPEN POND</i> .....	38
3.2.1 Bilanci di materia sul sistema con open pond .....	39
3.2.1.1 Fase di separazione.....	40
3.2.2 Calcolo della portata evaporata .....	41
3.2.2.1 Equazione di Penman .....	42
3.2.3 Risultati dei bilanci sull'open pond.....	43
3.3 CONFRONTO TRA I SISTEMI DI PRODUZIONE.....	44
<b>CAPITOLO 4 - SEPARAZIONE DELLA BIOMASSA .....</b>	<b>47</b>
4.1 STRUTTURA GENERALE DELLA FASE DI SEPARAZIONE.....	47
4.1.1 Criteri per la scelta delle tecnologie di separazione .....	48
4.2 PRIMA FASE DI SEPARAZIONE .....	49
4.2.1 Centrifugazione .....	49
4.2.2 Filtrazione.....	50
4.2.3 Flocculazione .....	52
4.2.4 Scelta del treno di separazione per la prima fase .....	53
4.2.5 Preconcentrazione con filtrazione tangenziale (TFF) .....	53
4.3 DESCRIZIONE DELLE TECNOLOGIE PER LA SECONDA FASE DI SEPARAZIONE.....	54
4.3.1 Deidratazione totale della biomassa .....	55
4.3.2 Metodi termici di essiccazione.....	57
4.3.3 Estrazione con via a umido .....	60
4.4 RIASSUNTO DELLA FASE DI SEPARAZIONE .....	60
<b>CONCLUSIONI .....</b>	<b>63</b>
<b>RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....</b>	<b>65</b>

# Introduzione

Negli ultimi anni lo sviluppo di fonti di energia alternative alle fonti fossili è diventato un problema di scala mondiale. Il ridursi delle riserve di petrolio ha portato ad un aumento dei prezzi su tutto il mercato internazionale. La dipendenza dalle fonti fossili può essere superata solo incentivando lo sviluppo di tecnologie alternative per la produzione di energia. La produzione di biocarburanti, ad esempio, è già arrivata alla seconda generazione ed ora si parla di sviluppare una terza generazione che produca energia a partire da microalghe.

Le microalghe sono organismi che si riproducono con un meccanismo fotosintetico. La loro fonte principale di energia è la luce solare, ampiamente disponibile in modo gratuito. Hanno diversi vantaggi rispetto ad altre fonti di bioenergia tra i quali il principale è la minor richiesta di superficie per la coltivazione. Le coltivazioni di cereali dedicate alla produzione di biocarburanti sono state accusate di aver causato l'aumento dei prezzi del pane, ma non ci sono stime chiare e definitive dato che il mercato è caratterizzato da speculazioni notevoli. Questo ha portato la comunità internazionale a interrogarsi sul vantaggio di destinare grandi fette di terreno alla produzione di bioenergia quando gran parte della popolazione mondiale fatica a procurarsi il grano per cibarsi. Le microalghe permettono di risolvere questo conflitto poiché non vanno in concorrenza con il terreno dedicato alla produzione di nutritivi.

Ad oggi, tuttavia, la tecnologia per la produzione di energia dalle microalghe non è diffusa su scala industriale. Ci sono ancora tanti punti irrisolti che devono essere superati. Ad esempio le tecnologie per la crescita delle alghe più promettenti sono i bioreattori chiusi, i quali però non sono ancora competitivi economicamente. Inoltre se si considera la sostenibilità del processo, in termini di efficienza energetica, emissione di gas serra e consumo di risorse idriche, la produzione di energia da microalghe presenta ancora delle problematiche.

In questo lavoro di Tesi si intende indagare come le diverse tecnologie per la produzione di olio dalle microalghe incidano sui consumi d'acqua.

Nel primo capitolo verrà descritta la situazione energetica globale. Si presenteranno le possibilità d'impiego delle microalghe nel campo della bioenergia ed i vantaggi rispetto ad altre soluzioni. Si elencheranno i diversi utilizzi energetici che queste possono avere e particolare attenzione verrà dedicata al processo di produzione di olio, composto da uno stadio di crescita delle cellule algali, una fase di separazione della biomassa prodotta dall'acqua nella quale coltivazione viene coltivata ed una fase di estrazione dei lipidi accumulati all'interno dei microrganismi. Saranno infine elencate le criticità più importanti del processo evidenziate nell'ampia ricerca in letteratura effettuata per questo lavoro di Tesi.

Il secondo capitolo sarà incentrato sull'analisi del sistema produttivo. Nella prima parte verranno descritte le due tipologie principali di reattori per la crescita delle alghe: i sistemi

all'aperto, chiamati *open pond* e i sistemi chiusi, chiamati fotobioreattori, confrontandone pregi e difetti. Nella seconda parte del capitolo invece sarà analizzato il meccanismo di crescita cellulare, basato sulla fotosintesi e sarà considerato come l'efficienza fotosintetica influenzi produttività e dimensionamento dell'impianto.

Il terzo capitolo sarà dedicato alla modellazione del processo di produzione di olio. Saranno modellati le due possibili tipologie di reattori: fotobioreattori e vasche aperte. Nel primo caso, sarà sviluppato un modello in AspenPlus<sup>®</sup> sulla base di dati cinetici di laboratorio. Nel secondo caso, il processo, basato sull'utilizzo di vasche aperte, sarà invece modellato con bilanci macroscopici basati sul calcolo della produttività a partire dall'efficienza fotosintetica. Per entrambi i sistemi verranno fatte considerazioni in termini di bilanci idrici.

Il quarto capitolo sarà dedicato alla descrizione e modellazione della fase di separazione e di estrazione dei lipidi. Sarà descritto e discusso il campo di applicabilità delle tecnologie principali in uso, individuando configurazioni di separazione e di concentrazione dei lipidi ottimali.

La Tesi sarà conclusa da alcune considerazioni finali sul lavoro svolto e una breve descrizione dei possibili sviluppi futuri.



# Capitolo 1

## Produzione di bioenergia da microalghe

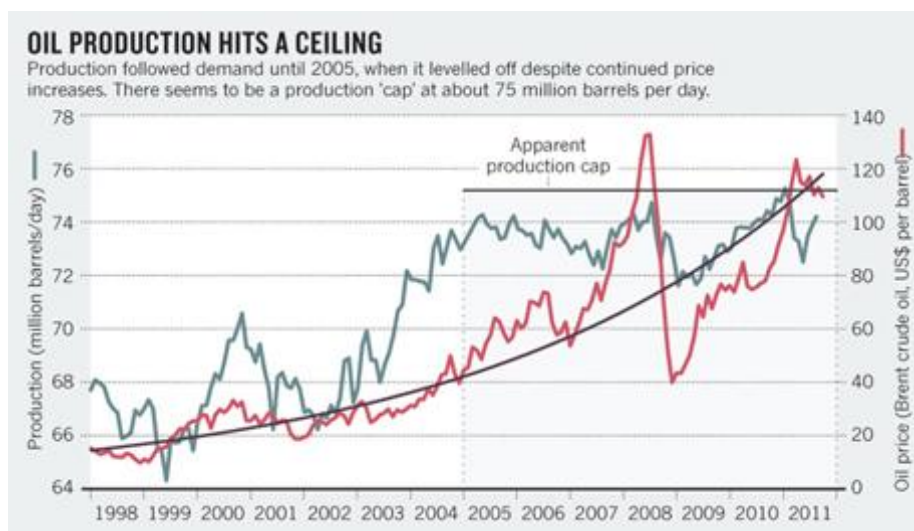
Dopo una preliminare descrizione generale del contesto energetico globale attuale, in questo capitolo si evidenzieranno le problematiche principali che hanno portato alla necessità di sviluppare nuovi biocombustibili, in grado di sostituire, almeno parzialmente, le fonti fossili tradizionali. In particolare, si vuole fornire un quadro descrittivo dei metodi di produzione di biocombustibili da microalghe. Verrà proposta una panoramica delle tecnologie disponibili per la produzione di bioenergia a partire da questi microrganismi. Evidenziandone pregi e criticità, si presenteranno, infine, le motivazioni ed obiettivi generali del presente lavoro di Tesi.

### 1.1 Introduzione

Durante gli ultimi anni, un argomento che trova ampi spazi di discussione non solo in ambito scientifico ma anche in ambito sociale e politico riguarda l'entità delle riserve di combustibili fossili e la loro disponibilità nel tempo. Un recente studio pubblicato sulla rivista *Nature* (Murray e King, 2012) ha proposto una visione molto pessimistica al riguardo: gli autori sostengono che il picco di produzione del petrolio sia stato superato, come evidenziato dall'altalena dei prezzi del greggio sul mercato mondiale. Come appare evidente dalla figura 1.1, l'oscillazione dei prezzi del greggio a partire dal 2005, affonda le proprie radici nel fatto che la produzione di greggio non riesca a soddisfarne la domanda. E' difficile stimare le giacenze di combustibili fossili, ma appare chiaro che in futuro sarà sempre più scarso il combustibile tradizionale a basso costo. Di fatto, stanno esaurendosi i giacimenti in uso attualmente e per compensare la loro diminuzione bisognerebbe aprire tempestivamente nuovi pozzi. Gli Stati Uniti, ad esempio, stanno finendo le proprie risorse petrolifere e ormai dipendono per il 60% dall'importazione (come pubblicato dal Dipartimento dell'Energia nel 2010).

I combustibili fossili attualmente contribuiscono per circa l'88% al consumo globale di energia primaria (Brennan e Owende, 2010): il petrolio per il 35%, il carbone per il 29%, il gas naturale, infine, per il 24%. Di fronte allo scenario di incertezza dell'attuale approvvigionamento energetico, diventa cruciale ridurre la dipendenza dalle energetiche fossili, anche alla luce della futura crescita della domanda di energia

L'impiego di combustibili fossili, oltre alle problematiche già citate, ha creato nel tempo problemi anche dal punto di vista ambientale con un indiscriminato aumento delle emissioni di gas serra in atmosfera. Essi infatti sono la causa per il 98% dell'accumulo di gas serra (GHG, *greenhouse gas*) nell'atmosfera e dell'anidride carbonica (Demirbas *et al*, 2009). Le politiche comunitarie e mondiali, a partire dal protocollo di Kyoto del 1997, hanno posto dei limiti agli stati per le emissioni, indicando, come possibili strategie risolutive, misure che vanno dall'aumento dell'efficienza energetica allo sviluppo di nuove tecnologie rinnovabili.



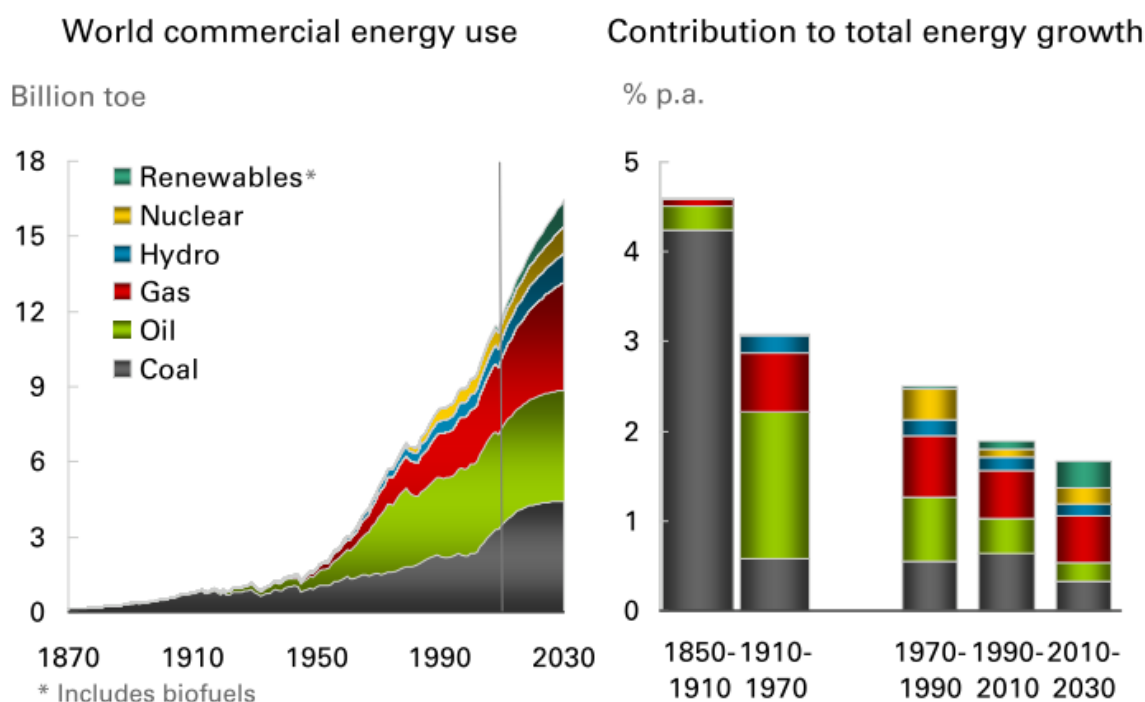
**Figura 1.1** Andamento della produzione mondiale di petrolio e del prezzo. Dal 2005 potrebbe essere arrivato il picco di produzione (Murray e King, 2012).

Un ulteriore aspetto critico, relativamente trascurato sinora, ma di cui le politiche energetiche del futuro dovranno tenere conto sempre più, è l'uso delle risorse idriche. Il ruolo fondamentale dell'acqua per l'industria ed ancora di più per l'uomo, rende la salvaguardia di queste risorse l'elemento basilare delle future politiche economiche ed energetiche. Molti studi negli ultimi anni si basano sull'analisi dei consumi d'acqua e tracciano la cosiddetta "impronta" lasciata sulle risorse idriche consumate (*water footprint*). Questo indicatore mette in relazione le risorse idriche con la popolazione che ne fa uso. Ad esempio per una nazione la *water footprint* è il volume di acqua usato per la produzione di beni e servizi necessari ai suoi abitanti (Hoekstra and Chapagain, 2006). Applicato ai cicli produttivi diventa un indicatore di quanto vengano usate le risorse idriche e dell'efficienza dei loro impieghi.

In questo quadro giocano un ruolo decisivo le energie rinnovabili (figura 1.2) ed, in particolare lo sviluppo di combustibili derivati da biomasse, come il biodiesel, che possono svolgere un ruolo di primo piano nel diversificare le fonti di approvvigionamento di energia nel settore dei trasporti.

Si possono distinguere essenzialmente tre categorie di biocarburanti: i biocombustibili di prima, di seconda e di terza generazione (Brennan e Owende, 2010).

I biocarburanti di prima generazione vengono prodotti a partire da colture alimentari come il mais o la canna da zucchero. Si tratta di tecnologie disponibili a livello commerciale e relativamente competitive con i combustibili fossili, ma presentano che tra le limitazioni più importanti, la competizione con la produzione di colture destinate al mercato alimentare. Appare preoccupante che possa avvenire un uso indiscriminato di terreno per la produzione di biodiesel, che sottrarrebbe terra arabile alle colture alimentari. L'aumento del prezzo dei cereali e del cibo che ne conseguirebbe, sarebbe insostenibile, soprattutto nelle regioni povere e già economicamente più vulnerabili. Oltre alle paventate preoccupazioni sul mercato alimentare, le colture terrestri tradizionali utilizzate per la produzione di biodiesel, richiedono tipicamente anche un considerevole utilizzo di risorse idriche e di fertilizzanti, divenendo particolarmente impattanti sull'ambiente sotto questo profilo (Yang *et al*, 2011).



**Figura 1.2** Andamento delle fonti di energia previsto per il 2030 dallo studio BP Energy Outlook (2011). La frazione di energie rinnovabili avrà sempre più peso sulla produzione mondiale di energia

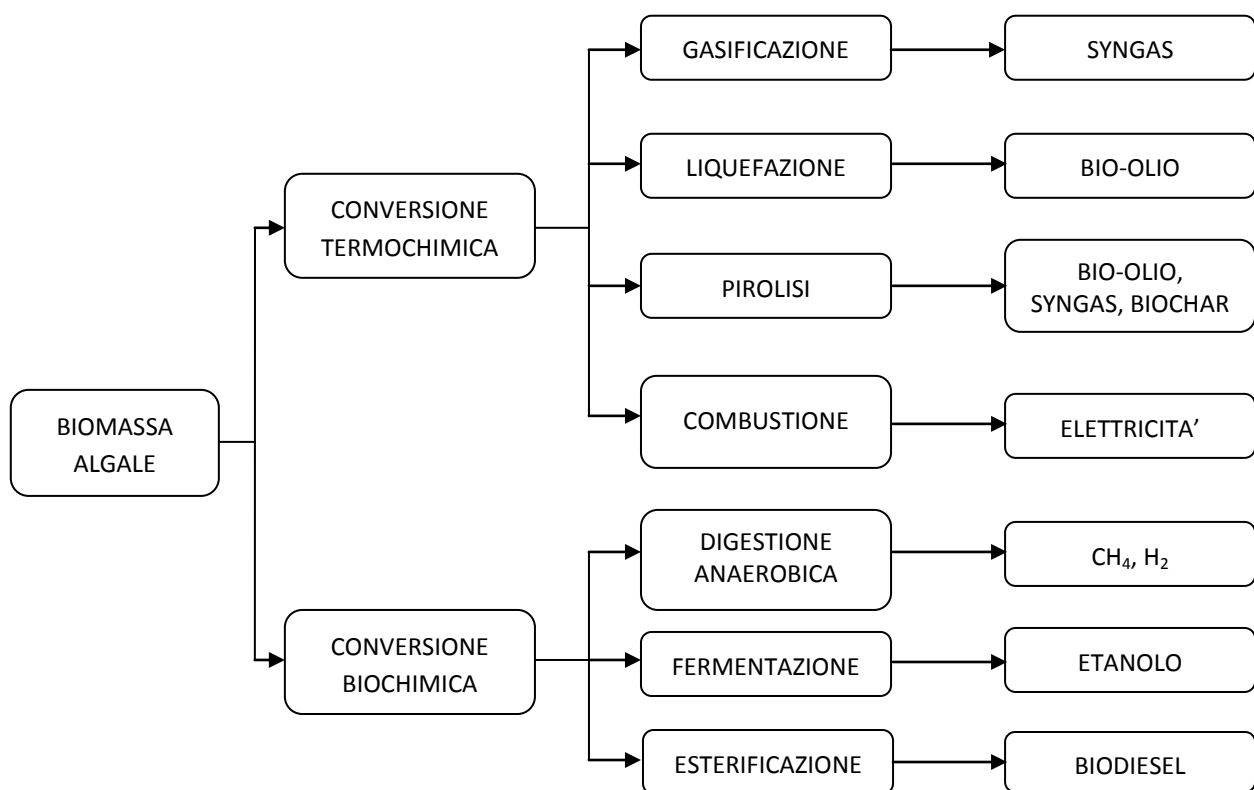
I biocarburanti di seconda generazione sono prodotti a partire da residui o scarti di processi alimentari, attività agricole o di silvicoltura. Questi, nella maggior parte dei casi, non hanno raggiunto scale di produzione molto elevate ma sono usate per piccole utenze, soprattutto dove vi è una buona disponibilità di materiale celluloso di scarto.

Infine, biocarburanti di terza generazione sono ottenuti a partire dalle microalghe, ovvero microrganismi fotosintetici, eucarioti o procarioti, che hanno la capacità di crescere rapidamente sotto adeguata fornitura di luce e semplici nutrienti, quali anidride carbonica,

nitriti e fosfati. La loro caratteristica principale è quella di riuscire ad accumulare grandi quantità di lipidi al loro interno. Come si illustrerà più approfonditamente nel seguito, le microalghe vengono usate da molti anni per prodotti cosmetici o alimentari (mangimi ad esempio) ma la nuova sfida è sfruttare la loro capacità di accumulare lipidi per estrarne olio da convertire in biodiesel.

### 1.1.1 Applicazioni delle microalghe

Ad oggi le microalghe sono usate per diversi scopi, che possono andare dalla produzione di prodotti nutritivi a quella di cosmetici e di medicinali per l'uomo. Si tratta di un mercato molto regolamentato e dominato da poche specie di microalghe, di cui si conoscono bene le proprietà (*Spirulina*, *Dunaliella* e *Chlorella*). La *Chlorella* ad esempio ha effetti benefici sui reni e viene usata per produrre medicinali. Altre microalghe sono invece usate per le loro capacità medicinali e si usano per produrre gli acidi grassi polinsaturi (PUFA) capaci di ridurre i rischi cardiovascolari o anche come additivi nel latte per bambini.



**Figura 1.3** Processi di conversione in energia delle microalghe (Brennan e Owende, 2010)

Un altro campo di impiego delle microalghe è rappresentato dall'alimentazione animale, dove si sfruttano gli effetti benefici che queste producono, come l'aumento della risposta immunitaria, miglioramento della fertilità e di altre caratteristiche estetiche dell'animale

stesso. Le specie animali che vengono principalmente nutrite con microalghe sono i molluschi, i pesci, i gamberetti. La destinazione di microalghe per queste applicazioni è bassa, con fette di mercato non molto rilevanti, ma si tratta di produzioni ad alto valore aggiunto.

Da alcuni anni però si studiano processi per produrre energia dalle microalghe e le possibilità che esse danno sono molte (figura 1.3).

Con la conversione biochimica si possono ottenere biodiesel (con la transesterificazione), l'etanolo (con la fermentazione) e il biogas (con la digestione anaerobica). Per la produzione di biodiesel si passa dall'estrazione dei lipidi dalla biomassa e poi questi vengono convertiti in biocarburante. La produzione di etanolo invece prevede una fermentazione diretta della biomassa dopo averne distrutto le cellule degli utilizzando opportuni enzimi o metodi meccanici. Infine, la digestione anaerobica, che trasforma materia organica in un gas contenente per la maggior parte metano, è un processo adatto per trattare la biomassa spenta che rimane dall'estrazione dei lipidi.

Si annoverano poi un'ampia gamma di processi termochimici per il trattamento di biomasse. La gasificazione è un esempio di conversione termochimica, dove un certo substrato (idrocarburi, biomassa) sono trasformati in gas di sintesi (*syngas*, una miscela di CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>). Con questa tecnologia, la biomassa viene convertita direttamente in metano senza essere essiccata e l'azoto presente viene trasformato in ammoniaca. La biomassa liquida può anche essere convertita direttamente in carburante liquido se viene liquefatta con acqua in condizioni supercritiche (liquefazione). Un altro processo termochimico è la pirolisi che converte la biomassa, precedentemente essiccata, in biocarburante liquido, residuo carbonioso (*biochar*, che ha mercato come fertilizzante per terreni) e gas, eseguendo una combustione in assenza di aria. Infine, si può bruciare direttamente la biomassa in presenza di aria (combustione) convertendola in gas caldi i quali possono essere usati per produrre energia elettrica.

### 1.1.2 Microalghe: vantaggi nella produzione di bioenergia

Negli ultimi anni le microalghe si stanno affermando come una delle alternative alle fonti fossili a più alto potenziale (Chisti, 2008) presentando considerevoli vantaggi rispetto ad altre colture nella produzione di biocombustibili. Nella tabella 1.1 sono confrontate le diverse fonti di biocarburante attualmente disponibili.

Innanzitutto, la produttività delle microalghe per ettaro di superficie coltivata risulta molto elevata. Richiedono una minor quantità di terreno rispetto alle coltivazioni estensive di cereali. Si calcola che se una percentuale tra l'1% e il 3% del terreno degli Stati Uniti fosse coltivata con microalghe il biodiesel prodotto basterebbe a soddisfare il 50% della richiesta di carburante per il trasporto; se si volesse raggiungere lo stesso risultato con la produzione di olio di palma servirebbe il 24% del terreno (Chisti, 2007). La produttività di biocombustibili da microalghe dipende dalla percentuale di olio in esse contenuto, che può assumere valori

variabili in base alla tipologia, ma tipicamente il livello di lipidi è piuttosto elevato: mediamente intorno al 50%, anche se alcune specie possono arrivare all'80% (Hu *et al.*, 2008).

Inoltre, questi microrganismi hanno ritmi di crescita più brevi delle comuni coltivazioni terrestri, poiché mediamente riescono a duplicarsi nell'arco di 24 ore.

Alcune alghe crescono in ambiente marino, piuttosto che in acqua dolce. Questo permette di limitare l'uso di fonti fresche di acqua, soprattutto rispetto all'utilizzo estensivo che si ha con le colture di cereali.

**Tabella 1.1** Area richiesta per sostituire il 50% dei carburanti attualmente richiesti negli Stati Uniti per i trasporti con biocarburanti di varia origine. (Chisti, 2007).

Fonte	Produttività di olio (L/ha)	Area coltivabile richiesta (M ha)	Percentuale dell'area coltivabile attualmente esistente negli USA
Mais	172	1,540	846
Soia	446	594	326
Canola	1,190	223	122
Jatrofa	1,892	140	77
Olio di palma	5,950	45	24
Microalghe, 30% di olio	58,700	4.5	2.5
Microalghe, 70% di olio	136,900	2	1.1

La crescita delle microalghe è consentita dalla luce, fondamentale per la fotosintesi, oltre che dalla presenza di anidride carbonica e nutrienti, principalmente nitrati e fosfati. Per quanto riguarda la fonte di carbonio, la possibilità di sintetizzare CO<sub>2</sub> gassosa (circa 2 grammi di CO<sub>2</sub> ogni grammo di alga) contraddistingue questi microrganismi e produce interessanti opportunità di mitigazione delle concentrazioni di gas serra in atmosfera. Va anche sottolineato come il recupero di questo composto gassoso sia possibile anche da correnti relativamente contaminate da altre sostanze, come i fumi di combustione di centrali elettriche. Per quanto riguarda gli altri elementi nutritivi, fosfati e nitrati sono solitamente forniti tramite fertilizzanti, anche se buona parte della ricerca scientifica si occupa del loro potenziale recupero da effluenti provenienti da altri processi, tipicamente dalle acque reflue degli impianti di trattamento. Lo sviluppo di microalghe a fini energetici rispetto alle colture di cereali, è inoltre incentivato dallo scarso utilizzo di prodotti chimici, quali erbicidi e pesticidi.

## 1.2 Processo di produzione di bio-olio da microalghe

Tra le varie possibili destinazioni della biomassa algale a fini energetici, illustrate in figura 1.3, questo lavoro di Tesi prende in considerazione la produzione di olio, analizzando le varie fasi del processo, dalla coltivazione dei microrganismi fino all'estrazione dei lipidi.

Scendendo più nel dettaglio, i processi per la produzione di olio da microalghe prevedono essenzialmente uno stadio di produzione, dove avviene la crescita cellulare, seguito da uno stadio di separazione della biomassa e da uno di estrazione dei lipidi. L'olio può essere destinato a diversi trattamenti. Una possibilità è convertire i lipidi in esteri metilici, che costituiscono il biodiesel. Ci sono anche altre possibilità per trarre energia dall'olio, come la produzione di elettricità, o di biogas. La figura 1.4 riporta un tipico schema a blocchi di un processo per la produzione di biodiesel e biogas.

Nei seguenti paragrafi verrà effettuato un rapido riassunto delle caratteristiche generali comuni a tutte le possibili alternative.

### 1.2.1 Stadio di crescita delle microalghe

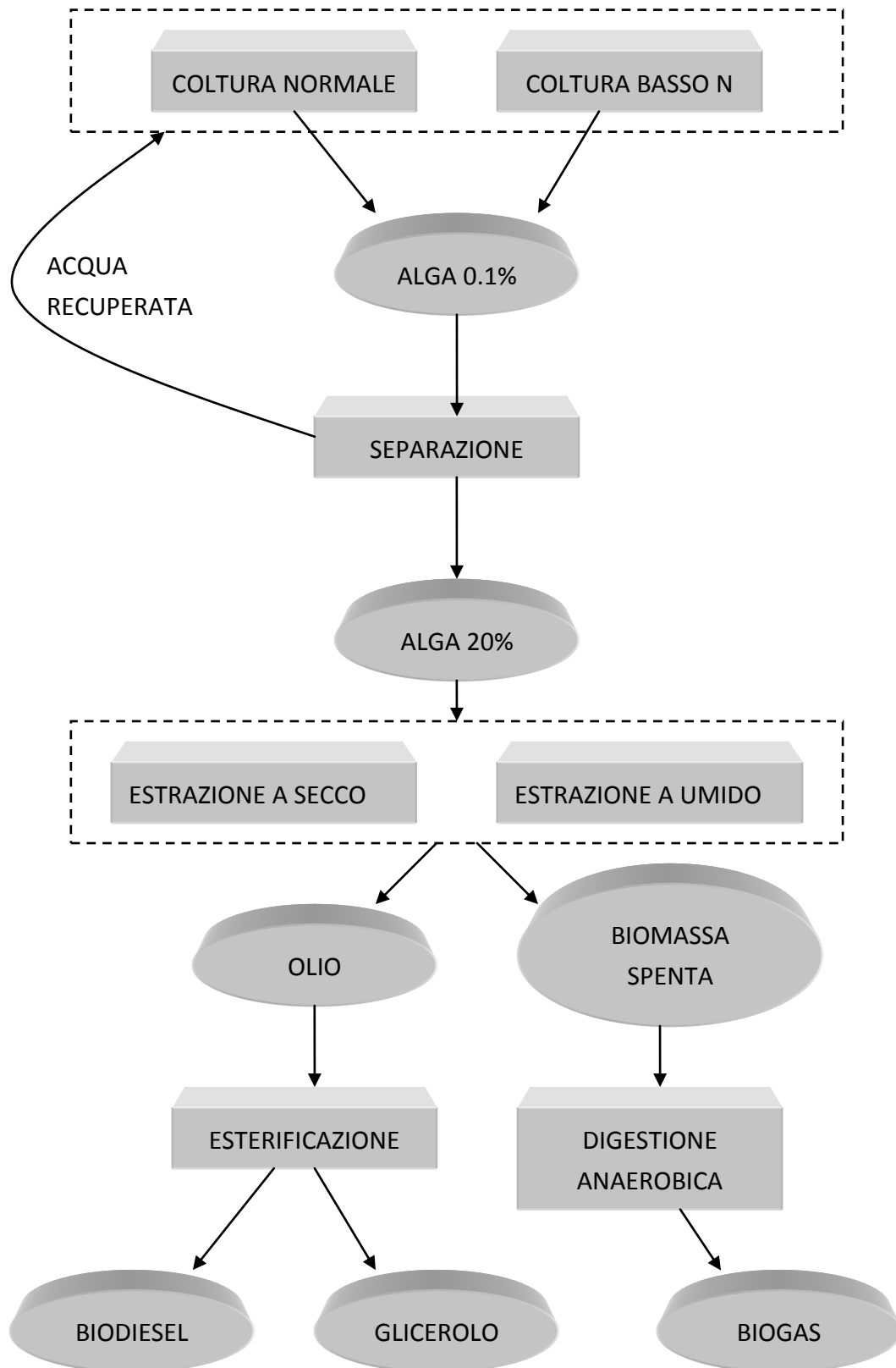
Lo stadio di crescita delle microalghe è quello su cui si stanno concentrando i maggiori sforzi della ricerca a causa della complessità dei fenomeni coinvolti. Questa fase del processo ha luogo nei bioreattori, termine generico che indica un reattore dove avviene una reazione biologica. Di seguito verranno descritti i requisiti generali che dovrebbero essere soddisfatti da un bioreattore generico, mentre le diverse tipologie costruttive saranno illustrate nel capitolo 2.

Le microalghe sono organismi particolarmente sensibili alle variazioni dell'ambiente esterno e necessitano che le condizioni favorevoli alla loro crescita vengano garantite in modo relativamente stabile. La velocità di crescita è influenzata da diversi fattori: quantità e qualità di luce, temperatura, concentrazione di nutrienti, quantità di ossigeno, pH, salinità, livello di inquinamento (dovuto a batteri, funghi e virus), mescolamento, *shear stress*, frequenza delle sequenze luce/buio.

La progettazione di un bioreattore deve tenere conto di tutti i fattori citati e garantirne la combinazione tale da ottimizzare la velocità di crescita. Tra questi fattori, nel seguito si prendono in esame: luce, temperatura, salinità e mescolamento.

L'energia solare è il motore principale della crescita delle cellule algali, che, infatti, avviene solo nelle ore diurne nel caso si usi luce naturale. Pertanto è necessario che tutta la massa algale sia investita dalla radiazione e non ci siano porzioni in ombra, per non avere perdite di produttività.

Per quanto riguarda la temperatura, essa è considerata il più importante fattore di influenza dopo la luce. Gli effetti della temperatura su piccole colture di laboratorio è ben documentato, mentre non ne è nota l'influenza su scala industriale.



**Figura 1.4** Schema tipico di un processo di produzione di biodiesel e di biogas da microalghe.



Molte microalghe sono in grado di tollerare temperature fino a 15 gradi inferiori rispetto al loro punto di ottimo, ma spesso bastano solo 2-4°C di eccesso per generare la totale perdita di vitalità della coltura. Un bioreattore deve essere in grado di mantenere la temperatura della coltura vicina al punto di ottimo (in genere 20-26°C) mediante opportuni sistemi di raffreddamento e riscaldamento.

Anche la salinità può influenzare la crescita e la composizione cellulare delle microalghe. Ogni microalga possiede degli intervalli ottimali di salinità che possono variare in condizioni ambientali ostili. In genere il modo più semplice per controllare la salinità consiste nell'aggiungere acqua desalinizzata.

Infine, è fondamentale garantire un adeguato mescolamento, per avere un'omogenea distribuzione di cellule, metaboliti, nutrienti e gas, mantenendo così la velocità di crescita su livelli accettabili. Il grado di turbolenza non deve però essere eccessivo perché potrebbe causare danneggiamento cellulare per effetto dello stress meccanico. Nella progettazione di un bioreattore vanno quindi studiati il livello limite di turbolenza accettabile e le modalità di mescolamento più convenienti.

### *1.2.3 Separazione della biomassa*

La separazione della biomassa è un processo altamente specifico per la specie microalgale che viene trattata, e generalmente può richiedere uno o più stadi perché si ottenga la percentuale desiderata di solidi sospesi (TSS). Secondo diversi autori, il costo complessivo richiesto da questa fase arriva ad incidere per una quota pari al 20-30% dei costi totali di produzione (Molina Grima *et al.* 2003).

Le tecniche più comuni per condurre la separazione sono la sedimentazione, la centrifugazione, la filtrazione, l'ultrafiltrazione, la flottazione e la flocculazione o una combinazione delle tecniche precedenti. Le difficoltà principali del processo sono determinate dalla bassa concentrazione di biomassa che spesso si ritrova negli impianti (0.3-0.5 g l<sup>-1</sup>) e dalle dimensioni molto ridotte di molte specie microalgali (2-40 μm).

Nel capitolo 4 verranno descritte e analizzate ampiamente le diverse tecniche di separazione al fine di determinare quelle le più adatte ad un processo industriale di produzione di olio da microalghe.

### *1.2.4 Estrazione dei lipidi*

A valle della fase di separazione, si separa una soluzione più concentrata in biomassa, con una percentuale del 5-15% di solido secco, che, per la sua elevata deperibilità, va sottoposta in modo rapido al trattamento successivo di estrazione dei lipidi, dai quali può essere poi prodotto il biodiesel.

Esistono due tecniche alternative per l'estrazione dei lipidi: una tecnica "a umido" (*wet route*) e una tecnica "a secco" (*dry route*), che si differenziano nei valori tipici iniziali di solidi sospesi su cui vengono applicate. Con la tecnica a secco la concentrazione deve essere molto alta, mentre con la tecnica a umido, l'estrazione avviene direttamente sulla fase liquida a basse concentrazioni di solidi sospesi.

#### 1.2.4.1 Estrazione con *dry route*

Nel caso si voglia estrarre i lipidi a secco, la concentrazione dei solidi sospesi in uscita dal primo stadio di separazione, risulta troppo bassa. E' necessario quindi operare un ulteriore passaggio, che consiste in un'essiccazione (*drying*), meccanica o termica, tra cui, il secondo trattamento risulta più efficiente, ma anche molto dispendioso dal punto di vista energetico.

Una volta portata la biomassa a concentrazioni prossime al 90% di TSS, si deve operare una distruzione della parete cellulare, così da poter estrarre i lipidi senza difficoltà. Questo passaggio si può operare con diverse tecnologie basate su ultrasuoni, omogeneizzatori o mulini a microsferi (Chisti e Moo-Young, 1986, Lee *et al*, 2010).

Una volta distrutte le cellule, si può procedere all'estrazione con solvente, analogamente a quanto avviene nella procedura impiegata per ricavare l'olio dai semi di soia (Xu *et al*, 2011). Generalmente, il metodo di Bligh and Dyer viene consigliato in letteratura (Lee *et al*, 2010), che utilizza una miscela metanolo/cloroformio oppure esano/etanolo come solventi di estrazione.

#### 1.2.4.2 Estrazione con *wet route*

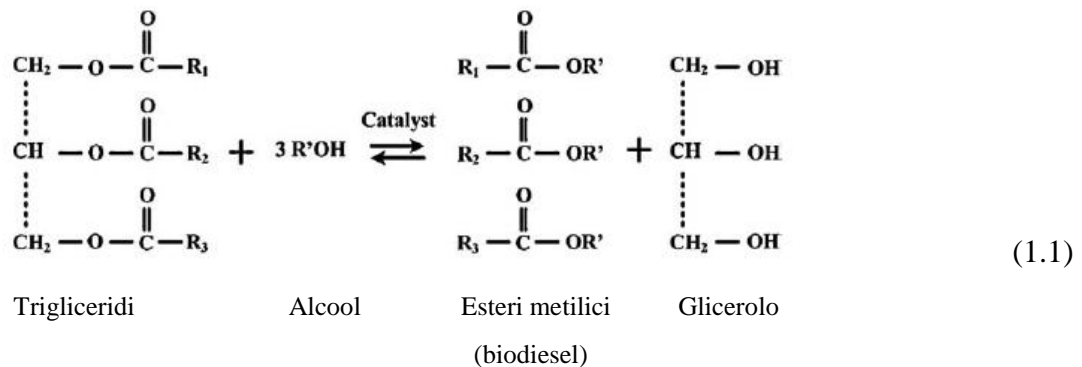
Con lo scopo di abbassare i costi energetici delle *dry route*, che per più del 70% sono dovuti all'essiccamento termico (Lardon *et al*, 2009), si sono cercate soluzioni tecnologiche diverse. Nella via a secco, risulta particolarmente critica la necessità di raggiungere elevate concentrazioni di biomassa prima dell'estrazione. Di conseguenza, tra le alternative tecnologiche, si è proposta la cosiddetta via ad umido, nella quale si esegue l'estrazione a valle di una fase di distruzione cellulare effettuata direttamente sulla biomassa umida ottenuta dopo lo stadio di separazione. Le tecnologie più indicate sembrano essere dei mulini a sfere, oppure l'ultrasonificazione (a patto di abbassarne i costi su scala industriale, Molina Grima *et al*, 2003, Geciova *et al*, 2002).

Ad oggi non esistono impianti a livello industriale che utilizzino la via ad umido (Xu *et al*, 2011), ma sembra molto promettente per garantire vantaggio competitivo della futura produzione di biodiesel dalle microalghe (Lardon *et al*, 2009).

### **1.2.5 Produzione del biodiesel**

In genere la produzione di biodiesel avviene mediante la reazione di transesterificazione, rappresentata nell'equazione 1.1. Tipicamente, i trigliceridi vengono fatti reagire con

metanolo per produrre esteri metilici o acidi grassi (che costituiscono il biodiesel) e glicerolo (Chisti 2007).



La reazione si svolge in tre passaggi intermedi: dapprima i trigliceridi sono convertiti in digliceridi, poi in monogliceridi ed infine in glicerolo. Si tratta di una reazione d'equilibrio che prevede l'utilizzo di un largo eccesso di metanolo (rapporto molare 6:1) per raggiungere rese del 98%. In genere si predilige una catalisi di tipo basico (NaOH, KOH) condotta a 60°C in condizioni di pressione atmosferica. In queste condizioni il tempo di permanenza richiesto in reattori discontinui è di circa 90 minuti.

Poiché i reagenti iniziali sono immiscibili tra loro, coesistono nel reattore due fasi liquide distinte. Sfruttando lo stesso principio, la separazione finale dei prodotti, può essere compiuta mediante ripetuti lavaggi con acqua per asportare il metanolo ed il glicerolo residui.

Studi molto recenti si propongono di migliorare le prestazioni di questa fase operando in continuo mediante particolari tipologie di reattori (a microonde, a cavitazione, ad ultrasuoni, Chisti e Moo-Young, 1986).

### 1.3 Criticità della produzione di olio da microalghe

I processi di produzione di olio da microalghe non sono ancora diffusi su scala industriale. I pregi delle applicazioni delle microalghe nella bioenergia, permettono di catalogarla come una delle tecnologie più promettenti, ma persistono dei limiti che ne impediscono fattibilità e diffusione industriale: scarsa economicità e controversi giudizi sull'impatto ambientale.

Secondo un'analisi del ciclo di vita (LCA, *life cycle assessment*) operata da Clarens *et al* (2010) la produzione di biodiesel da microalghe in un impianto operante con tecnologia *open pond*, presenta diverse criticità rispetto ad altri processi per la produzione di bioenergia. Se, da un lato, le microalghe comportano un minor uso di terra a parità di energia prodotta, dall'altro, hanno bisogno di più energia e di maggior acqua. Dal punto di vista delle emissioni di gas serra (GHG) le microalghe emettono meno dei processi con combustibili fossili (Batan *et al*, 2010), ma hanno comunque un bilancio negativo, ovvero emettono più CO<sub>2</sub> di quanta ne

assorbano, mentre gli altri processi “verdi” hanno un bilancio positivo, ovvero contribuiscono a diminuire la presenza di CO<sub>2</sub> nell’atmosfera.

Gli aspetti più delicati che devono essere affrontati per migliorare il processo sono i consumi idrici, i consumi dei nutrienti e i consumi energetici.

### 1.3.1 Consumi d’acqua

Il consumo d’acqua è sicuramente una delle criticità da studiare per apportare delle migliorie e rendere più efficiente il processo.

Se si considera la tecnologia *open pond*, l’impatto idrico è variabile tra i 3726 kg di acqua per kg di alga in assenza di riciclo del *medium* (dove pesa l’effetto dell’evaporazione), e i 591 kg di acqua per kg di alga prodotta se si ricicla tutta l’acqua a valle della separazione (Yang *et al.*, 2011). Per ridurre l’impatto sul bilancio delle risorse idriche, si possono coltivare specie marine, che, richiedendo acqua salata, disponibile in maggior quantità, non mettono a rischio le riserve di acqua fresca. Un altro modo per ridurre considerevolmente il consumo idrico, è quello di passare a una produzione con fotobioreattori chiusi che attenuino le perdite di acqua per evaporazione.

### 1.3.2 Consumo dei nutrienti

Per fornire azoto e fosforo alle microalghe si usano dei fertilizzanti, i quali hanno un costo e un impatto notevole sulla tossicità, l’acidificazione e l’inquinamento. Per diminuirne la quantità di nutrienti consumata si può ricorrere al riciclo dell’acqua separata: con un riciclo del 100% dell’acqua dopo la separazione, si può diminuire l’uso dei nutrienti del 55% (Yang *et al.*, 2011).

Un altro modo per diminuire il consumo dei fertilizzanti è quello di usare acque reflue provenienti da impianti di trattamento. Le acque di scarico sono solitamente ricche di azoto e fosforo e possono essere usate per alimentare le microalghe. Ricorrendo a questa soluzione diminuirebbero di conseguenza anche la quantità di acqua fresca necessaria e il consumo di energia del processo (Clarens *et al.*, 2010). Anche la CO<sub>2</sub> può essere recuperata da altri processi, in particolare dai fumi di scarico delle centrali elettriche.

### 1.3.3 Consumi energetici

La maggior parte dei consumi energetici è dovuta alla fase di estrazione dei lipidi (Khoo *et al.*, 2011). Nel caso venga effettuata un’ estrazione a secco, questa comporta il 90% dei consumi dell’intero processo; nel caso venga usata un’ estrazione a umido, la percentuale scende al 70% (Lardon *et al.*, 2009). Risulta chiaro, quindi, come l’efficienza del processo dipenda soprattutto dall’ottimizzazione della fase di estrazione, sviluppando configurazioni innovative, come la via a umido.

## 1.4 Scopo della Tesi

Alla luce delle problematiche esposte sull'utilizzo delle microalghe per la produzione di olio, appare necessario ottimizzare il processo per limitarne l'impatto energetico e ambientale. Il suo sviluppo su larga scala nel campo della bioenergia, in realtà può avvenire solo assicurando la competitività del processo, attraverso l'aumento di efficienza e riduzione dei consumi. Lo sviluppo di fotobioreattori e tecniche di separazione competitive, l'uso di nutrienti da fonti di riciclo, la minimizzazione dei consumi idrici, sono tra i principali obiettivi da raggiungere e determinano la soluzione di complesse ed interconnesse problematiche.

Questo lavoro di Tesi si focalizzerà sull'individuazione delle configurazioni di processo ottimali per la produzione di olio da microalghe, con particolare riguardo alla riduzione dei consumi idrici ed energetici.

Dopo aver individuato le fasi di processo più critiche, si prenderanno in esame le molteplici tecnologie disponibili, nel breve o medio termine, caratterizzandole e combinandole tra loro, proponendo delle sequenze tecnologiche opportune per l'implementazione della filiera produttiva.

Dapprima, saranno confrontare le due tipologie principali di sistemi produttivi, i sistemi all'aperto e i sistemi chiusi, analizzando le conseguenze macroscopiche in termini di dimensionamento, consumo di nutrienti e risorse idriche, che verranno legati all'efficienza del meccanismo di produzione algale. Saranno poi analizzati il sistema di separazione della biomassa ed estrazione dei lipidi, confrontando le diverse tecnologie a disposizione.

Poiché lo sfruttamento di microalghe a fini energetici rappresenta un processo ancora in fase di evoluzione, e costellato di notevoli fonti di incertezza in termini di caratterizzazione tecnico-economica, il lavoro riportato non vuole essere esaustivo ma porre un primo tassello per una successiva analisi più completa.



# Capitolo 2

## Analisi del sistema produttivo

Nella prima parte di questo capitolo verranno descritti i principali sistemi in uso per la coltivazione delle microalghe. In particolare si descriveranno e confronteranno le soluzioni tecnologiche relative ai sistemi all'aperto (*open pond*) e ai sistemi al chiuso (fotobioreattori) e se ne analizzeranno gli aspetti positivi e negativi.

Nella seconda parte del capitolo invece si descriverà la trattazione teorica della produzione di olio da microalghe e verrà evidenziata l'importanza dell'efficienza fotosintetica. Verranno illustrati i calcoli che dimostrano come i sistemi chiusi abbiano la possibilità di produrre in modo più efficiente rispetto ai sistemi all'aperto. Inoltre si calcoleranno la produttività areale e la superficie necessaria ai due sistemi per produrre annualmente una stessa quantità di biomassa.

### 2.1 Sistemi di produzione per le microalghe

I sistemi di reazione nel quale vengono fatte crescere le microalghe possono essere suddivisi in due categorie: i sistemi all'aperto e i sistemi al chiuso, che si differenziano rispettivamente in base al loro contatto o meno con l'atmosfera.

Con il termine fotobioreattori (*PBR, photobioreactor*) si indicano solitamente i sistemi chiusi, dove sono ridotti i rischi di contaminazione delle microalghe, e dove si possono migliorare i controlli delle condizioni operative all'interno del sistema. Con il termine *open pond* si indicano invece i sistemi all'aperto, caratterizzati da ampie superfici di massa acquosa entro la quale viene coltivata l'alga. Sono i sistemi più semplici ma anche i più difficili da controllare dal punto di vista delle condizioni di crescita. Le principali caratteristiche sono riassunte e confrontate nella tabella 2.1.

Nonostante l'ambiente della coltura sia più sensibile alle contaminazioni e parametri come la temperatura e il pH non siano facilmente gestibili, i sistemi aperti rappresentano la tecnologia più consolidata e matura. Tuttavia, allo scopo di rendere il biodiesel prodotto da microalghe competitivo con il combustibile fossile, sembra cruciale la capacità di sviluppare e migliorare la tecnologia dei fotobioreattori.

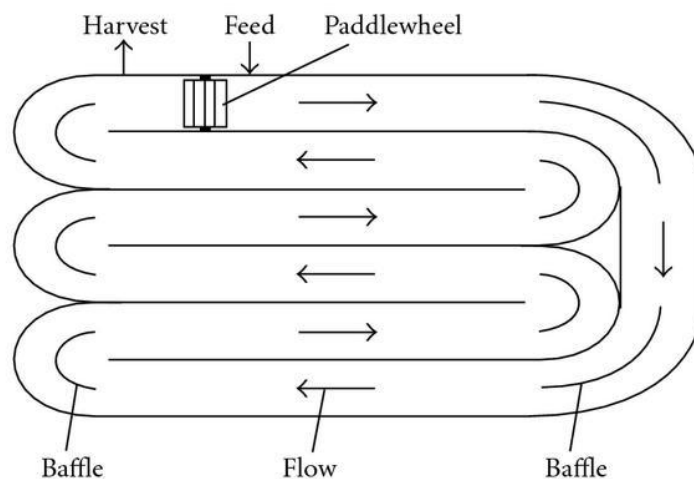
**Tabella 2.1** Confronto qualitativo tra gli open pond e i fotobioreattori

	OPEN POND	FOTOBIOREATTORI
Rischi di contaminazione	ALTA	BASSA
Perdite di CO <sub>2</sub>	ALTA	BASSA
Perdite per evaporazione	ALTA	BASSA
Efficienza fotosintetica	BASSA	ALTA
Rapporto Area/Volume	BASSA	ALTA
Area necessaria	ALTA	BASSA
Controllo del processo	DIFFICILE	FACILE
Produttività di biomassa	BASSA	ALTA
Costi di investimento	BASSA	ALTA
Costi operativi	BASSA	ALTA
Costi per la separazione	ALTA	BASSA
Scale-up	FACILE	DIFFICILE

### 2.1.1 Open pond

Attualmente la coltivazione a livello industriale delle microalghe avviene in sistemi di produzione basati su *open pond*. Il motivo principale è l'economicità del sistema, dovuta alla semplicità della gestione e legata sia ai bassi costi di costruzione che di esercizio. A contribuire al successo di queste apparecchiature, è stata sicuramente la loro diffusione fin dagli anni '50 che ha determinato l'approfondita conoscenza e consolidamento della tecnologia. Ci sono molti tipi di *open pond* che si differenziano per forma, dimensioni, materiale, inclinazione e agitazione della massa acquosa. I più usati a livello industriale sono di due tipi: sistemi inclinati, dove la miscelazione è data dalla forza di gravità e dalle pompe, e vasche "a circuito" (*raceway pond*) dove la massa compie un circuito chiuso mosso da pale rotanti. La seconda tipologia, rappresentata schematicamente in figura 2.1, è senz'altro la più diffusa. Il modello più semplice è rappresentato da una vasca di spessore variabile dai 15 cm ai 30 cm, coperta con un telo di plastica che non permetta perdite della coltura attraverso il terreno. Le pale sono sempre in movimento per evitare che ci siano sedimentazioni ma la coltura cresce solamente nelle ore diurne dove la luce solare batte sulla superficie della vasca. Le tecnologie degli *open pond* presentano molti aspetti problematici che ne limitano la produttività. Lo spessore ad esempio non può essere minore di 15 cm (che consentirebbe di abbassare i volumi in gioco) perché altrimenti non ci sarebbe più un buon mescolamento, e non può superare i 30 cm altrimenti ci sarebbero problemi di penetrazione dei raggi solari con relativa diminuzione dell'efficienza.





**Figura 2.1** Veduta in pianta di un raceway pond (Chisti, 2007).

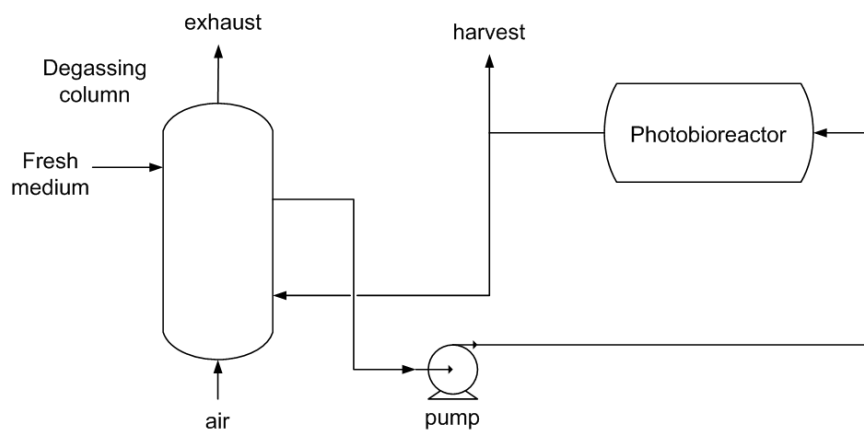
La concentrazione algale è molto bassa e questo facilita la contaminazione oltre che aumentare i costi della separazione della biomassa dalla massa acquosa. Inoltre la produttività areale ha un limite sui 12-13 g/m<sup>2</sup>/d (Norsker *at al*, 2011) a meno di portare modifiche sostanziali alla tecnologia, facendole perdere la sua caratteristica principale, ovvero l'economicità e la semplicità di esercizio. I sistemi all'aperto sono sensibili alle variazioni climatiche e risentono molto del fenomeno dell'evaporazione, che rende questo sistema poco efficiente nell'uso delle risorse idriche. Un altro problema è la grande necessità di aree di coltivazione e quindi di volumi da trattare, che a parità di produttività maggiore sono superiori rispetto ad un sistema chiuso, per la minore efficacia nello sfruttamento della fotosintesi. Anche la distribuzione della CO<sub>2</sub> è meno efficiente rispetto ad un fotobioreattore. Tutti questi problemi non sono superabili da questa tecnologia la quale ad oggi può ancora essere conveniente ma non presenta buone prospettive per il futuro.

### 2.1.2 Fotobioreattori

I fotobioreattori sono sistemi ancora in fase di sviluppo e sembrano essere la soluzione tecnologica più promettente per il futuro dei biocarburanti di terza generazione. Contrariamente ai sistemi all'aperto, i fotobioreattori permettono di crescere le colture evitando che ci siano contaminazioni. Ce ne sono diversi tipi, reattori tubolari, reattori a bolle, orizzontali, verticali e a piatti (*flat-plate*). Di seguito saranno descritti solamente le due tipologie di fotobioreattori più diffuse, tubolari e *flat-plate*, anche se le caratteristiche possono essere estese in generale a qualsiasi sistema di produzione al chiuso.

### 2.1.2.1 Fotobioreattori tubolari

I reattori tubolari consistono in una serie di tubi trasparenti, di vetro o plastica, all'interno dei quali viene fatta scorrere la coltura. I tubi devono essere esposti alla fonte di luce, la quale può essere artificiale o solare. Il diametro dei tubi è limitato poiché non si deve permettere alle alghe di rimanere in ombra altrimenti non riceverebbero l'energia sufficiente a crescere. Per questo difficilmente si costruiscono tubi con diametri superiori a 0.1 m (Chisti, 2007). La coltura è ricircolata dall'interno dei tubi a una colonna di degasaggio dove è alimentato il *medium* fresco. La figura 2.2 mostra uno schema tipico di un fotobioreattore tubolare. La movimentazione della massa acquosa può avvenire tramite pompaggio oppure con insufflazione di aria. Questo metodo comporta un minore stress meccanico applicato alle cellule e quindi meno possibilità di danneggiarle; permette un miglior scambio tra la fase gassosa ricca di CO<sub>2</sub> e la fase liquida; la movimentazione avviene senza parti meccaniche in moto (Xu *et al*, 2009). La disposizione dei tubi deve essere tale da rendere massima l'illuminazione, quindi i tubi sono disposti in direzione nord-sud e non di rado la superficie sui quali poggiano i tubi è resa bianca (con un rivestimento ad esempio) in modo da riflettere la luce e aumentare l'esposizione della coltura. Molti reattori tubolari sono costruiti in forma elicoidale, attorno ad una struttura cilindrica.



**Figura 2.2** Schema tipico di un fotobioreattore tubolare con relativa colonna di degasaggio

L'illuminazione è garantita di solito attraverso luce naturale, per garantire l'economicità del processo. Tuttavia, riscuote molto interesse anche l'applicabilità dell'illuminazione artificiale, sia in ambito di laboratorio, sia su scala industriale per ricavare prodotti ad alto valore aggiunto. La lunghezza dei tubi è limitata dall'accumulo di ossigeno all'interno del fotobioreattore, infatti non è possibile scaricare l'ossigeno prima che la coltura non sia uscita dai tubi, ovvero fino a che non sia passata un tempo pari al tempo di residenza. Per questo nella colonna di accumulo avviene il degasaggio, con la liberazione dell'ossigeno generato.

Tra i vantaggi dei fotobioreattori c'è senz'altro il miglior controllo delle condizioni operative della coltura. È infatti più semplice rispetto ad un *open pond* controllare la temperatura di crescita delle alghe, il pH all'interno dei tubi, le concentrazioni. Il pH in particolare è molto importante perché il consumo di CO<sub>2</sub> porta ad un aumento del pH che deve rimanere entro certi limiti per non danneggiare la coltura. Se necessario si può controllare questo fenomeno con delle alimentazioni intermedie nei tubi di altra CO<sub>2</sub>.

### 2.1.2.2 Fotobioreattori flat-plate

I fotobioreattori *flat-plate* godono dei criteri di progettazione più robusti ed affidabili tra tutti i reattori chiusi attualmente realizzabili (Posten, 2009). Sono molto semplici dal punto di vista costruttivo, in quanto consistono essenzialmente nell'unione di due piani in vetro o plastica trasparente opportunamente distanziati: il risultato è una piastra sottile dentro la quale fluisce la soluzione nutriente con le microalghe.

Ai vantaggi tipici dei fotobioreattori se ne aggiungono altri, come la possibilità di un ridotto accumulo di ossigeno rispetto ad altre tipologie di fotobioreattori e i bassi consumi energetici necessari per l'esercizio (Kunjapur *et al.*, 2010). Inoltre, spesso è possibile garantire il sufficiente livello di mescolamento del sistema affidandosi alla sola alimentazione del gas nutriente (principalmente costituito di anidride carbonica). Ciò consente di ridurre al minimo i fenomeni di stress meccanico ed il costo energetico che deriverebbe dall'eventuale agitazione meccanica.

In letteratura sono presenti diverse informazioni sulla progettazione e sulle prestazioni dei fotobioreattori *flat-plate* (Posten 2009, Eriksen 2008, Cheng-Wu 2001), ma nessuno di questi fornisce indicazioni chiare sulla progettazione di scala industriale.

### *2.1.3 Confronto tra fotobioreattori e open pond*

Nella tabella 2.2 vengono confrontati i due sistemi proposti per la crescita delle microalghe considerati considerando una stessa produzione di biomassa, ipotizzata uguale a 100 t/anno.

Come si evince dai risultati, mentre i consumi di nutrienti, che dipendono principalmente dalla natura dell'alga, sono invariati (trascurando possibili dispersioni in atmosfera dei sistemi aperti), le tipologie di sistemi reattivi si differenziano notevolmente in termini di prestazioni. I sistemi chiusi si contraddistinguono per la superiore produttività di biomassa (48 grammi di biomassa prodotta per metro quadro al giorno contro i 35 grammi di un *open pond* secondo quanto riportato da Chisti, 2007) che consente di raggiungere concentrazioni superiori (fino a 4 g/l), favorendo la riduzione dei volumi di reazione e le separazioni a valle. Per contro, i sistemi aperti consentono di ottenere una biomassa che risulta dispersa in un volume elevatissimo (0.14 g/l), sono favoriti solo dai bassi costi che garantiscono l'economicità del processo.

**Tabella 2.2** Confronto quantitativo tra i fotobioreattori e gli open pond (Chisti, 2007)

VARIABILE	UNITÁ	FOTOBIOREATTORI	OPEN POND
Produzione di biomassa	kg y <sup>-1</sup>	100000	100000
Produzione volumetrica	kg m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup>	1.535	0.117
Produzione areale	kg m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>	0.048	0.035
Concentrazione biomassa	kg m <sup>-3</sup>	4.00	0.14
Velocità di diluizione	d <sup>-1</sup>	0.384	0.250
Area necessaria	m <sup>2</sup>	5681	7828
Consumo di CO <sub>2</sub>	kg y <sup>-1</sup>	183333	183333

### 2.1.4 Sistema di produzione a due fasi

In letteratura è proposta una soluzione tecnologica che tenta di massimizzare la produzione di olio combustibile dalle microalghe utilizzando un processo a due fasi (Huntley *et al*, 2004, Jiang *et al*, 2011). La prima fase richiede delle condizioni stabili che favoriscano la divisione cellulare e una prevenzione della contaminazione, e può essere convenientemente realizzata in un fotobioreattore. Nella seconda fase si espone la coltura a una deprivazione dell'azoto, che impedisce alle cellule di crescere portandole ad aumentare il loro contenuto di lipidi. Questo secondo stadio comporta un livello di sofferenza cellulare, detto *starvation*, può essere effettuato in un *open pond*. In relazione all'alga presa in considerazione questa soluzione tecnologica può essere molto conveniente per favorire l'arricchimento in olio. Nel caso della *Nannocloropsis Salina* è stato infatti dimostrato che la deprivazione dell'azoto aumenta il contenuto di lipidi (Rodolfi *et al*, 2009).

## 2.2 Analisi del meccanismo di produzione

La crescita delle microalghe si basa sul fenomeno della fotosintesi, richiedendo l'approvvigionamento di CO<sub>2</sub>, nutrienti ed una buona illuminazione.

I nutrienti vengono forniti solitamente sotto forma di, nitrati, fosfati e altre sostanze nutritive in dosi minori. Vengono forniti alle alghe sotto forma di fertilizzanti (soprattutto nitrati e fosfati). La luce invece può essere di origine solare oppure artificiale mentre la CO<sub>2</sub> è insufflata con aria.

Ciò che incisivamente differenzia i sistemi di produzione tra loro è l'efficienza con cui la luce trasmessa viene effettivamente usata dalle cellule algali. Le cellule, infatti, riescono ad usare solo una minima parte delle radiazioni, il resto viene disperso.

Diventa vitale per lo sviluppo dei futuri sistemi di produzione di biomassa algale promuovere l'efficienza dello scambio dei tra fase gas e fase liquida, in particolare della CO<sub>2</sub> e di utilizzo della luce incidente dalle alghe.

### 2.2.1 Descrizione dell'alga *Nannocloropsis Salina*

Vista la notevole varietà di microorganismi algali, si è deciso di focalizzare l'attenzione solo su una specie particolare, la *Nannocloropsis Salina*, che verrà adottata come riferimento in questo lavoro di Tesi. L'approccio utilizzato ha valore generale e può essere esteso allo studio delle configurazioni di processo di biomasse algali diverse.

La microalga *Nannocloropsis Salina* (che nel resto del lavoro di Tesi verrà indicata solamente come *Nannocloropsis*) è un organismo fotosintetico eucariote che cresce in ambiente marino. Caratterizzata da tempi di crescita brevi, dato che può raddoppiare la sua massa nell'arco di 24 ore, raggiunge dimensioni molto piccole, dai 2 ai 4 µm di diametro. Il suo utilizzo era già noto in ambito industriale per i suoi valori nutrizionali, che la rendono adatta alla produzione di steroli e acidi grassi insaturi. L'elevato tenore di lipidi che denota questa biomassa, la rende altresì adatta in ambito bioenergetico, in particolare alla produzione di biodiesel. Nella tabella 2.3 si può vedere come il contenuto di carbonio sia del 40% in peso, un valore molto alto rispetto ad altre tipologie di microalghe (Rodolfi *et al*, 2009)

**Tabella 2.3** Composizione dell'alga *Nannocloropsis Salina* (fonte: laboratorio Chelab di Resana, TV)

Composto	Quantità	Quantità (peso secco)
Carbonio	40.20 (% w/w)	59.44 (% w/w)
Idrogeno	6.28 (% w/w)	9.29 (% w/w)
Ossigeno	16.70 (% w/w)	24.69 (% w/w)
Azoto	4.37 (% w/w)	6.46 (% w/w)
Fosforo	777 (mg/kg)	0.11 (% w/w)
TOT	67.63	100

### 2.2.2 Calcolo dei nutrienti necessari

Le dosi di nutrienti (anidride carbonica, azoto e fosforo) necessari alla crescita delle microalghe vanno determinate in modo stechiometrico rispetto alla loro composizione. Per esempio il calcolo di  $Q_{CO_2}$  [ $g_{CO_2}/g_{alga}$ ], cioè della quantità di CO<sub>2</sub> necessaria sulla base della stechiometria, si può effettuare come segue:

$$Q_{CO_2} = \frac{PM_{CO_2}}{PM_C} X_C \quad (2.1)$$

dove il peso molecolare  $PM_{CO_2}$  è di 44 g/mol, il peso molecolare del carbonio  $PM_C$  è 12 g/mol, e con il termine  $X_C$  è indicata la frazione su base secca di carbonio nell'alga in questione. Nota la quantità di carbonio presente nell'alga su base secca, 594.4 g di C/kg di alga, si ottengono 2.18 g di  $CO_2$ /g di alga. Allo stesso modo si può procedere per azoto e fosforo, considerando  $NaNO_3$  e  $Na_3PO_4$  come possibili fonti per le alghe. Nella tabella 2.4 sono riassunte le quantità dei nutrienti principali che devono essere fornite alla *Nannocloropsis Salina*.

**Tabella 2.4** Calcolo stechiometrico dei nutrienti necessari alla *Nannocloropsis Salina*

Elementi	Composizione dell'alga (peso secco)	Composizione molare dell'alga	Quantità di nutrienti per kg di alga	
C	594.43 (g/kg di alga)	49.54 (mol/kg)	$CO_2$	2179.58 (g/kg)
H	92.86 (g/kg di alga)	92.86 (mol/kg)		(g/kg)
O	246.94 (g/kg di alga)	15.43 (mol/kg)		(g/kg)
N	64.62 (g/kg di alga)	4.62 (mol/kg)	$NaNO_3$	392.33 (g/kg)
P	1.15 (g/kg di alga)	0.04 (mol/kg)	$Na_3PO_4$	6.24 (g/kg)

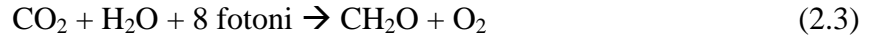
### 2.2.3 Calcolo dell'efficienza fotosintetica

L'analisi e la progettazione dei sistemi di produzione di microalghe si basa sulla conoscenza del limite teorico di produttività, che permette un confronto tra le rese ottenute e le massime ottenibili. Si tratta di un valore massimo alla crescita dei microorganismi che va calcolato con riferimento a sistemi di produzione *outdoor*. Per sistemi produttivi basati su queste condizioni, l'unica fonte di energia disponibile per la produzione di biomassa è costituita dalla radiazione solare incidente, che rappresenta pertanto il primo limite alla produttività di biomassa:

$$E_{IN} \geq E_{STORED} \quad (2.2)$$

dove  $E_{IN}$  indica l'energia solare incidente sulla superficie di produzione [ $MJ m^{-2} anno^{-1}$ ] mentre  $E_{STORED}$  è l'energia chimica che l'alga può immagazzinare sotto forma di biomassa [ $MJ m^{-2} anno^{-1}$ ]. Tradotto in termini pratici significa che la massima energia che può essere accumulata dall'alga è limitata da quanta è la radiazione solare incidente.

A questo punto, per stimare la massima quantità teorica di energia che può essere utilizzata dalle alghe per la sintesi della biomassa, dipende dall'efficienza fotosintetica. Il meccanismo con cui la fotosintesi permette di immagazzinare l'energia solare in chimica può essere rappresentato in prima approssimazione prendendo come molecola di riferimento la formaldeide ( $CH_2O$ ):



A questo punto, si può definire la massima produzione di biomassa algale per unità di superficie su base annuale (produttività areale,  $P_A$ , [kg/m<sup>2</sup>/y]) grazie alla relazione 2.4 (Norsker *et al*, 2011):

$$P_A = \psi \frac{E_{IN}}{E_{BIO}} \quad (2.4)$$

dove  $E_{IN}$  è l'energia solare incidente [MJ/m<sup>2</sup>/y],  $E_{BIO}$  è l'energia della biomassa [MJ/kg], mentre  $\psi$  rappresenta l'efficienza fotosintetica globale.

L'efficienza fotosintetica può essere calcolata a partire dall'efficienza massima teorica  $\psi_{\max}$  ottenibile dall'equazione seguente:

$$\psi_{\max} = f_{PAR} \frac{E_{CARB}}{E_{FOT} QR} \quad (2.5)$$

dove  $f_{PAR}$  rappresenta la frazione di luce visibile disponibile alla fotosintesi, detta PAR (*photosynthetically active radiation*),  $E_{CARB}$  [kJ/mol] è il contenuto energetico del carboidrato sintetizzato nella fotosintesi,  $E_{FOT}$  [kJ/mole di fotoni] è l'energia media di una mole di fotoni mentre  $QR$  [moli fotoni/mole CO<sub>2</sub> ridotta a carboidrato] è il *quantum requirement*, ovvero il numero di moli di fotoni richieste per formare una mole di carboidrato. L'efficienza fotosintetica così determinata rappresenta un valore limite per la determinazione della produttività teorica, basato sull'ipotesi che il sistema riesca a sfruttare tutti i fotoni incidenti sulla propria superficie e che tutta l'energia ricevuta dalle microalghe venga utilizzata per produrre biomassa (Weier *et al*, 2010). Si tratta di assunzioni che descrivono condizioni operative ottimali, che non si verificano nei sistemi reali. In primo luogo, i fotoni incidenti possono essere soggetti a fenomeni di riflessione da parte della superficie del fotobioreattore e fenomeni dissipativi, causando un inefficiente utilizzo dei fotoni trasmessi. In secondo luogo, l'energia trasmessa viene adoperata dalle microalghe per adempiere a funzioni cellulari quali la respirazione o la sintesi di molecole complesse, oltre che per la produzione di biomassa. Per tenere conto di questi fenomeni, che riducono la produttività effettiva dei sistemi reali, si sono introdotti dei termini di efficienza tali da quantificare questi scostamenti dalla condizione ideale di utilizzo dell'energia. La relazione che lega l'efficienza fotosintetica massima a quella globale è:

$$\psi = \psi_{\max} \eta_{TF} \eta_{UF} \eta_{AB} \quad (2.6)$$

dove  $\eta_{TF}$  è l'efficienza di trasmissione dei fotoni, legata alle perdite di energia solare incidente dovute alla geometria del reattore;  $\eta_{UF}$  è l'efficienza di utilizzo dei fotoni rispetto a

quelli assorbiti, legata a condizioni cellulari non ottimali;  $\eta_{AB}$  è l'efficienza di accumulo della biomassa, indicativo dell'energia destinata a funzioni cellulari. Di seguito verranno caratterizzati i contributi nella definizione dell'efficienza fotosintetica.

### 2.2.3.1 Energia solare incidente

Indicata col termine  $E_{IN}$ , l'energia solare incidente è funzione delle condizioni atmosferiche e della locazione geografica in cui si trova il sito di produzione. Per il calcolo della produttività si sono usati valori variabili da 5000 MJ/m<sup>2</sup>/y calcolati per la latitudine di Venezia, a 5870 MJ/m<sup>2</sup>/y calcolato per Palermo (Sciortino, 2010).

### 2.2.3.2 Energia della biomassa

Con il termine  $E_{BIO}$  si descrive l'energia che può essere prodotta dalla biomassa algale in base alla quantità di energia che riesce ad assorbire, chiamato anche calore di combustione. I valori utilizzati in letteratura per questo termine variano da 20 a 23.75 MJ/kg (Weier *et al*, 2009). In questa trattazione si assume un valore intermedio di 21.3 MJ/kg.

### 2.2.3.3 Contenuto energetico dei carboidrati

Con il termine  $E_{CARB}$  [kJ/mol] si rappresenta il contenuto energetico del carboidrato sintetizzato nella fotosintesi a causa dell'energia solare incidente. Nel caso semplificato della reazione (2.3) l'energia solare viene stoccata sotto forma di energia chimica nella formazione del carboidrato più semplice CH<sub>2</sub>O. Il valore medio assunto in letteratura per questo termine è pari a 482.5 kJ/mol (Weier *et al*, 2009).

### 2.2.3.4 Frazione fotosintetica dello spettro

Solo una porzione dell'energia totale incidente su un sistema di produzione di biomassa è effettivamente sfruttabile nella fotosintesi. Questa porzione (PAR) coincide con la frazione dello spettro che presenta lunghezze d'onda del visibile, comprese tra 400 e 700 nm. Questa frazione è calcolata in letteratura come il 45.8% della radiazione solare incidente.

In realtà lo spettro effettivamente utilizzato dalla fotosintesi è minore, in quanto la clorofilla assorbe maggiormente agli estremi (cioè verso le luci blu e rossa) rispetto che al centro (verde). Quindi la percentuale del PAR è sovrastimata, poiché lo spettro disponibile è minore.

### 2.2.3.5 Energia media dei fotoni

Il termine  $E_{FOT}$  considera la variazione del contenuto energetico nello spettro PAR e può essere determinata attraverso l'equazione di Planck:

$$E_{FOT} = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.7)$$



Il termine  $h$  indica la costante di Planck (pari a  $6.63 \times 10^{-34}$  Js),  $c$  è la velocità della luce (pari a  $2.998 \times 10^8$  m/s<sup>2</sup>) e  $\lambda$  è la lunghezza d'onda [m]. Le basse lunghezze d'onda tipiche del colore blu (300 nm) posseggono un contenuto energetico di 299 kJ/mol; le alte lunghezze d'onda corrispondenti al colore rosso (700 nm), sono invece caratterizzate da un'energia pari a 171 kJ/mol. Prendendo un valore medio della lunghezza d'onda (531 nm) si ottiene un valore medio di energia dei fotoni pari a 225.3 kJ/mol.

#### 2.2.3.6 Quantum requirement

Il termine *quantum requirement* rappresenta il numero di moli di fotoni richieste per ridurre una molecola di CO<sub>2</sub> a CH<sub>2</sub>O secondo la reazione elementare (2.3). Se il sistema fotosintetico possedesse efficienza perfetta, basterebbero 3 moli dei fotoni meno energetici (che possiedono una energia pari a  $171 \cdot 3 = 513$  kJ) per sintetizzare una molecola di CH<sub>2</sub>O. In realtà i fotoni richiesti sono molti di più e la letteratura non è unanime sul valore effettivo; il valore che attualmente raccoglie più consensi è di 8 moli di fotoni, valido per i meccanismi fotosintetici maggiormente efficienti.

#### 2.2.3.7 Efficienza di trasmissione dei fotoni

L'efficienza di trasmissione dei fotoni tiene conto delle perdite di energia solare incidente sul sistema produttivo dovute alla particolare geometria del bioreattore (ovvero ai fenomeni di riflessione o di assorbimento delle superfici dell'apparecchiatura) ed allo *scattering* della radiazione da parte della particelle microalgali. Questa efficienza può essere massimizzata mediante un'adeguata progettazione del reattore, e secondo dati di letteratura può raggiungere in sistemi ottimizzati valori del 90%.

#### 2.2.3.8 Efficienza di utilizzo dei fotoni

Questo termine tiene conto del fatto che, quando la cellula non si trova in condizioni ottimali di temperatura o di illuminazione, non riesce ad utilizzare tutti i fotoni assorbiti e dissipa parte dell'energia disponibile. In condizioni di sovrassaturazione di luce l'efficienza  $\eta_{UF}$  assume valori variabili dal 10 al 30% mentre in condizioni di sottosaturazione si assesta a valori che vanno dal 50 al 90%. L'efficienza attualmente conseguita nei sistemi reali risulta in genere prossima al 50%.

#### 2.2.3.9 Efficienza di accumulo della biomassa

Questo termine quantifica l'energia che viene adoperata per svolgere funzioni cellulari anziché essere accumulata come biomassa. Viene quindi definita come rapporto tra l'energia chimica stoccata nella cellula come biomassa e l'energia totale ricevuta. Tutte le funzioni cellulari che richiedono energia sono contenute in questo termine: mantenimento, riparazione, sintesi di molecole complesse, etc. Il fabbisogno energetico di queste funzioni cellulari risulta

difficilmente quantificabile, in quanto derivante da meccanismi molto complessi e altamente dipendenti da fattori quali la specie coinvolta, la temperatura e la fonte di azoto. D'altronde, assumere un valore  $\eta_{AB}$  del 100% è irrealistico in quanto equivale ad affermare che la cellula non richiede alcuna energia per svolgere le proprie funzioni vitali.

In letteratura si reperiscono diverse stime per questa efficienza che variano nell'intervallo 11-88% a seconda del tipo di alga e delle condizioni operative. Per i calcoli effettuati si è deciso di utilizzare un valore medio del 50%.

**Tabella 2.5** Efficienze di utilizzo della radiazione luminosa e loro campo di valori. (a) indica condizioni di sovrasaturazione luminosa, (b) condizioni di sottosaturazione luminosa

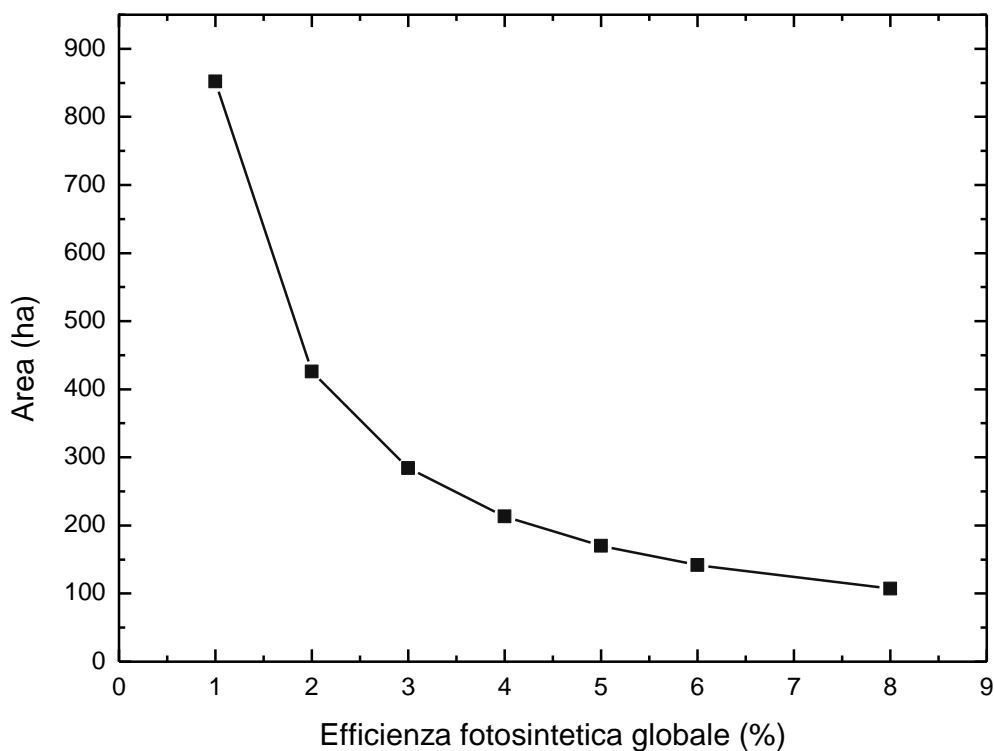
TERMINE	SIMBOLO	UNITA DI MISURA	VALORI TIPICI	VALORI USATI
Efficienza di trasmissione dei fotoni	$\eta_{TF}$	$\frac{\text{moli fotoni trasmessi}}{\text{moli fotoni incidenti}}$	85 - 95%	90%
Efficienza di utilizzo dei fotoni	$\eta_{UF}$	$\frac{\text{moli fotoni utilizzati}}{\text{moli fotoni trasmessi}}$	10 - 30% (a) 50 - 90% (b)	50%
Efficienza di accumulo della biomassa	$\eta_{AB}$	$\frac{\text{kJ biomassa accumulata}}{\text{kJ CH}_2\text{O formati}}$	11 - 88 %	50%

Nella tabella 2.5 sono riassunti i valori tipici rinvenuti in letteratura per l'efficienza di trasmissione ed utilizzo dei fotoni, e di accumulo della biomassa. Dalla loro media sono ricavati i valori del caso base. Componendo le tre efficienze (90%, 50% e 50% rispettivamente) si ottiene un'efficienza di fotoconversione del 2.75%. Il campo di variabilità può oscillare tra lo 0.5% e il 9%, tanto da rendere la stima di questo parametro così critico piuttosto controversa.

In letteratura sono riportati alcuni valori di efficienza per diverse configurazioni di fotobioreattori. Posten (2009) riporta un'efficienza del 4.75% per un reattore *flat-plate*, mentre Xu *et al* (2009) propongono valori dell'8% e del 13.4% per i reattori tubulari. Norsker *et al* (2011) propongono invece valori dell'1% per gli *open pond*, e un valore medio del 3% per i fotobioreattori tubolari con un valore massimo del 7%.

### 2.2.4 Determinazione della produttività areale

La produttività areale viene calcolata applicando l'equazione (2.3). Facendo variare l'efficienza tra i valori che sono stati trovati in letteratura si possono avere delle indicazioni sui valori tipici per i diversi sistemi di produzione. Il valore massimo si trova usando come valore della energia incidente quello relativo a Palermo e usando come valore dell'efficienza fotosintetica l'8%, relativo a un fotobioreattore tubolare particolarmente efficiente. Risulta una produzione areale di 220.5 t/ha/y con l'utilizzo di 91 ettari di superficie illuminata. Con l'uso dell'energia incidente di Venezia e un'efficienza fotosintetica dell'1% si raggiunge invece una produttività areale 23.5 t/ha/y con una superficie dedicata alla produzione pari a 852 ettari.



**Figura 2.3** Andamento dell'area necessaria in funzione dell'efficienza fotosintetica globale con energia incidente costante.

### 2.2.5 Calcolo dell'area necessaria

Si propone un caso studio che considera una produttività richiesta di 24 t/d di olio microalgale. Dal momento che la biomassa viene generata soltanto durante le ore diurne, ed assumendo che vi siano 12 ore di luce al giorno, la produttività giornaliera di olio da conseguire è di 2 t/h.

A partire da questo dato, si può ricavare la produzione complessiva di biomassa microalgale che il sistema deve essere in grado di fornire, conoscendo la frazione di olio su massa secca ( $w_{olio}$ ) dell'alga. La produttività di biomassa  $P$  [t/d] richiesta è:

$$P = \frac{P_{olio}}{w_{olio}} \quad (2.8)$$

Si può quindi calcolare l'area necessaria per ottenere una certa produzione di biomassa: fissata un'efficienza di fotoconversione e nota l'energia incidente su una certa locazione geografica, dall'equazione (2.4) si ricava la produttività areale  $P_A$ , per cui l'area richiesta è:

$$A = \frac{P}{P_A} \quad (2.9)$$

La figura 2.3 riporta l'andamento dell'area necessaria in funzione dell'efficienza per ottenere la produttività di olio richiesta (2 t/h) per la microalga presa in considerazione, la quale ha una frazione di olio su massa secca del 40%. I calcoli sono riferiti all'energia incidente della zona di Venezia.

### 2.2.6 Esempio di calcolo della produttività per un open pond e un PBR

Ciò che differenzia la capacità di produrre dei due sistemi descritti è senz'altro l'efficienza fotosintetica. I sistemi chiusi riescono ad ottenere efficienze più alte perché riescono a migliorare il meccanismo di utilizzo dell'energia solare abbassando le dispersioni. Certamente il sistema deve essere ottimizzato in tal senso ed opportunamente progettato e costruito andando ad aumentare i costi di installazione ed esercizio, ma allo stato attuale delle cose è l'unica possibilità per incrementare la produttività di olio. Nella tabella 2.6 sono riportati i risultati dei calcoli ottenuti con due diverse efficienze, una per un *open pond* e una per un fotobioreattore.

**Tabella 2.6** Confronto tra PBR e open pond a partire dall'efficienza fotosintetica.

VARIABILE	UNITÁ	PBR	OPEN POND
Efficienza fotosintetica	%	5.00	1.50
Energia incidente	MJ m <sup>-2</sup> y <sup>-1</sup>		5000
Energia della biomassa	MJ kg <sup>-1</sup>		21.3
Produttività di olio	t d <sup>-1</sup>		24.0
Frazione di olio ( <i>Nannocloropsis</i> )	%		40.0
Produttività areale	g m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>	32.16	9.65
Area necessaria	ha	170	568

Calcolare l'efficienza fotosintetica non è facile, poiché sono molte le incognite di difficile valutazione. Un modo per determinarla è partire da dati sperimentali di produttività e da quelli risalire all'efficienza. Prendendo dati da sistemi che operano con *open pond* e sistemi chiusi si può avere un'idea del valore medio che può raggiungere l'efficienza (Norsker *et al*, 2011). Per i sistemi all'aperto i valori di efficienza non superano mai il 2 - 3%, e in media si attestano sull'1.5%. Per i sistemi chiusi esiste un'incertezza maggiore data la diversificazione delle diverse tecnologie di fotobioreattori. Si trovano molti dati in letteratura che spaziano dal 4.8% per un reattore *flat-plate* a un 13.4% per un reattore tubolare. Un valore medio ragionevole dato lo stato dell'arte dei fotobioreattori (soprattutto dal punto di vista di uno sviluppo industriale) sembra essere il 5%.

Come si può vedere dai risultati della tabella 2.6 la produttività di un fotobioreattore è almeno 3 volte superiore a quella di un *open pond*, mentre al contrario serve un area più di tre volte superiore al sistema aperto per pareggiare la produzione del sistema chiuso.



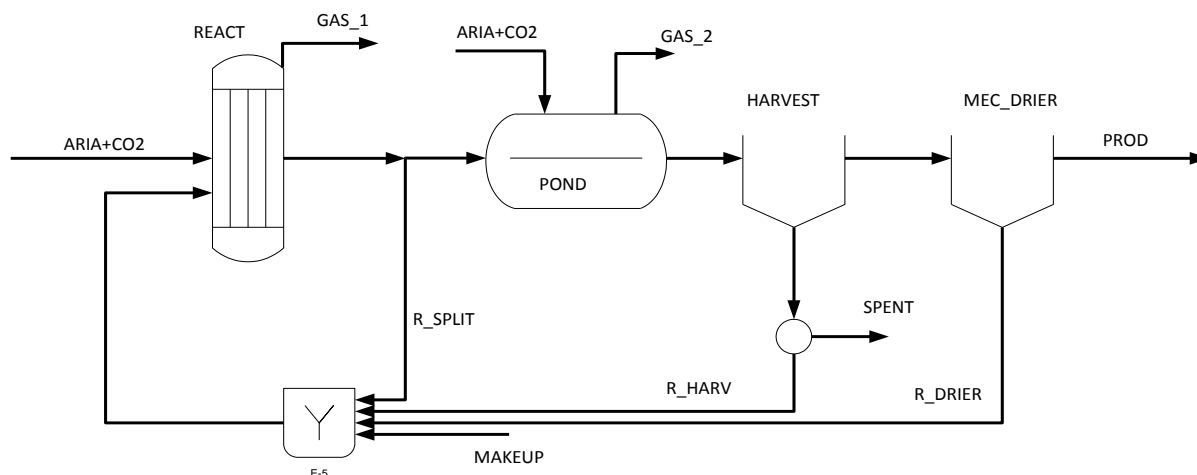
# Capitolo 3

## Modellazione dei sistemi di produzione

In questo capitolo vengono descritte le modellazioni dei processi di produzione di olio da microalghe. Un primo processo vede l'utilizzo di due stadi, uno di crescita delle cellule all'interno di un fotobioreattore e uno di accumulo di lipidi all'interno di un *pond* coperto. Il secondo processo è basato invece su un sistema all'aperto dove la coltivazione avviene in un *open pond*. Per entrambi i processi sono riportati i risultati ottenuti dalle modellazioni, operate sia attraverso l'uso di software per le simulazioni di processo sia attraverso il calcolo di bilanci di materia. Alla fine del capitolo viene fatto un confronto tra le due tecnologie, con particolare riguardo ai consumi idrici.

### 3.1 Descrizione del modello con fotobioreattore

Modellare un sistema di produzione di olio dalle microalghe presenta aspetti difficili da trattare e varie incognite sul funzionamento dell'apparecchiatura nella realtà. Ad oggi infatti non sono molto diffusi dati tecnici di impianti che producano olio da microalghe con reattori chiusi e i dati più diffusi appartengono a esperimenti su scala di laboratorio, ottenuti nell'ambito di ricerca di sistemi ottimizzati che permettano di abbassare i costi di produzione e rendere questo processo tecnologicamente ed economicamente vantaggioso in modo da portarlo su larga scala. La simulazione è stata pertanto basata su dati parziali provenienti da risultati sperimentali, come ad esempio la cinetica di crescita, e il layout è stato progettato prendendo spunto da diverse soluzioni tecnologiche viste in letteratura. Si è scelto di modellare un sistema strutturato in due fasi. La prima è una fase di crescita delle microalghe dove ad esse vengono forniti tutti i nutrienti necessari ovvero l'anidride carbonica, i nitrati e i fosfati e ha luogo all'interno del fotobioreattore, la seconda fase, detta comunemente di *starvation*, ovvero affamamento, ha luogo in un *pond* coperto da una membrana plastica dove non viene somministrato l'azoto dando così luogo all'accumulo di lipidi all'interno delle cellule. Questo modello a due fasi è stato preso da diversi articoli in letteratura (Huntley *et al*, 2004, Rosenberg *et al*, 2011, Jiang *et al*, 2011). La cinetica usata nella simulazione è stata fornita dai laboratori del DII e i dati da cui è stata ricavata sono stati ottenuti proprio con l'alga oggetto dello studio, la *Nannocloropsis Salina*. La modellazione della fase di separazione, invece, è stata basata su dati di letteratura che hanno fornito le efficienze con le quali le tecnologie esaminate riescono a lavorare.



**Figura 3.1** Schema di processo del sistema di produzione a due stadi (fotobioreattore e pond).

### 3.1.1 Modellazione del sistema di produzione

Il sistema di produzione è stato simulato con AspenPlus<sup>®</sup>. La figura 3.1 riporta il layout completo della simulazione. I due stadi di produzione sono rappresentati dal reattore REACT e dalla vasca di accumulo dei lipidi chiamata POND. Nel primo stadio avviene la crescita delle alghe, con l'aumento del numero di celle che segue la cinetica di Michaelis-Menten, implementata in linguaggio Fortran, nel secondo stadio avviene l'ingrassamento delle alghe, le quali non incrementano il numero di celle in maniera significativa, ma aumentano di molto il contenuto di lipidi. La prima fase è simulata come un fotobioreattore chiuso mentre la seconda è un *pond* coperto da una cupola di polietilene. In entrambi viene alimentata una quantità di CO<sub>2</sub> in eccesso del 50% rispetto alla quantità stechiometrica necessaria, in una corrente d'aria arricchita al 5% in anidride carbonica. Il fotobioreattore è simulato con un reattore CSTR a due fasi, liquida e gassosa, le quali si dividono nelle due correnti in uscita. La velocità di reazione riportata all'interno del foglio scritto in linguaggio Fortran è:

$$R = \left( \frac{k}{3600 \cdot 24} \right) \left( \frac{c_{CO_2} c_{BIO}}{0.0000891 + c_{CO_2}} \right) \quad (3.1)$$

dove  $k$  è la costante cinetica [d<sup>-1</sup>],  $c_{CO_2}$  e  $c_{BIO}$  sono rispettivamente la concentrazione di anidride carbonica e di biomassa all'interno del reattore [g/L]. Si può notare come la cinetica non dipenda dalla concentrazione di azoto e fosforo, benché essi siano necessari nella fase di crescita. Nel simulare il sistema quindi verrà trascurata l'alimentazione di azoto e fosforo, i quali nella realtà sono alimentati in forma di fertilizzanti (NaNO<sub>3</sub> e Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). La corrente dei nutrienti (ARIA+CO<sub>2</sub>) in pratica contiene solo l'aria arricchita in CO<sub>2</sub> che viene insufflata



all'interno del fotobioreattore. Nel foglio Fortran sono inoltre calcolate le velocità di scomparsa o produzione delle altre specie in gioco, come l'anidride carbonica assorbita dalle alghe, l'ossigeno prodotto durante la fotosintesi e l'acqua consumata. Le costanti che regolano questi termini di produzione e scomparsa sono anch'essi ricavati da dati sperimentali e sono riportate nelle equazioni seguenti:

$$\begin{aligned}R_{H_2O} &= -0.046484RV_L \\R_{CO_2} &= -0.049593RV_L \\R_{O_2} &= 0.065968RV_L\end{aligned}\tag{3.2}$$

dove  $V_L$  è il volume di liquido nel quale avviene la reazione. La corrente R\_SPLIT ricircola all'interno del fotobioreattore una parte della biomassa prodotta, così da diminuire la richiesta di inoculo fresco da alimentare e mantenere parte di biomassa viva all'interno del reattore, necessaria per avere una buona velocità di produzione. Il separatore simula le operazioni di *harvesting* dalle quali in uscita abbiamo una concentrazione di solidi sospesi del 22%. Il separatore di solidi successivo simula il *drying* meccanico, dal quale in uscita la concentrazione è del 40%. Da entrambi questi step di *dewatering* riusciamo a ricircolare una portata d'acqua, mentre la quantità che viene persa è reintrodotta da una corrente di makeup. L'analisi delle tecnologie con le quali è possibile ottenere questi risultati è sviluppata nel capitolo seguente.

### 3.1.2 Dati in ingresso e specifiche assegnate

La produttività che si vuole avere è pari a 2500 kg/h di biomassa prodotta. Questo dato è preso a partire dalla produttività desiderata di 24 t/d voluta, la quale va suddivisa nelle ore di utilizzo dell'impianto giornaliere. Nel caso del fotobioreattore, come nel caso di *open pond*, l'energia solare viene da luce naturale, non artificiale, quindi si può supporre un utilizzo medio di 12 ore al giorno. La cinetica però è stata ricavata come media della reazione all'interno di un ciclo completo luce-buio, quindi all'interno delle 24 ore. La simulazione pertanto prevederà un utilizzo continuo dell'impianto all'interno dell'intera giornata. È stata impostata una *design specification* per fissare questa produttività che va a modificare la quantità di inoculo alimentata. La quantità di inoculo è inoltre sensibile allo split, in quanto maggiore è la biomassa ricircolata e minore sarà l'esigenza di alga fresca da introdurre. La simulazione finale ha visto l'utilizzo di una separazione della corrente in uscita dal fotobioreattore di cui una parte è riciclata mentre l'altra viene alimentata alla seconda fase di produzione. La corrente mandata alla seconda fase è pari al 54% della portata in uscita dal fotobioreattore, mentre il restante 44% viene ricircolato nel reattore. Questo valore di split è stato determinato con una procedura *trial and error*, in modo da trovare il miglior compromesso tra due esigenze: mantenere al minimo la necessità di un inoculo fresco e avere

la produttività desiderata. Aumentando il riciclo la simulazione non necessita più di un inoculo fresco e la produttività aumenta oltre i valori trovati in letteratura. Questo problema è un sintomo della difficoltà di rappresentare il processo in maniera realistica attraverso un approccio modellistico di questo tipo. Si è deciso di attenersi ai dati che sovente vengono indicati come tipici e per fare ciò si è limitato il riciclo al valore massimo che consentiva di ottenere la produttività desiderata. Nella corrente dei nutrienti è introdotta aria arricchita al 5% di CO<sub>2</sub> la quale sarà in eccesso del 50%. La concentrazione all'interno del reattore viene restituita dal codice Fortran che implementa la cinetica e si vuole mantenere questo valore entro limiti precisi. In letteratura i valori di concentrazione all'interno dei fotobioreattori sono di circa 4.0 g/L (Chisti, 2007). Per mantenere questo valore bisogna ottimizzare la portata di reintegro (MAKEUP) in modo da non diluire in maniera eccessiva l'alga all'interno del reattore. Il tempo di permanenza nel reattore è di 26 ore, per dare la possibilità alle alghe di raddoppiare dato che la costante cinetica utilizzata è pari a 0.5 d<sup>-1</sup>. Nella tabella 3.1 sono riportati i principali risultati della simulazione. La quantità di inoculo necessaria a mantenere la produzione desiderata di alghe è di 6.9 kg/h mentre la concentrazione di biomassa all'interno del reattore risulta essere di 4.63 g/l.

**Tabella 3.1** *Riepilogo delle portate nel sistema di produzione con fotobioreattore e pond.*

	NUTRIENT	GAS_1	CO2	GAS_2	PROD	R_SPLIT	R_HARV	R_DRIER	SPENT	MAKEUP
<b>Component Mass Flow [kg/h]</b>										
ALGA					2500	2651			625	
H2O		3424		3225	3749	470073	542230	5115		13000
CO2	8200	1922	8200	7671		148	703			
N2	123770	123574	123770	123764		623	741			
O2	38095	44630	38095	38141		282	286			
<b>Total Mass Flow [kg/h]</b>										
	170065	173550	170065	172801	6249	473777	543960	5115	625	13000

### 3.1.2.1 Simulazione della fase di separazione

Il blocco usato per simulare la prima fase di separazione è stato il blocco di separazione SEP, al quale si devono impostare le correnti in uscita o in maniera quantitativa fissando una portata, oppure fissando delle frazioni di split. Nella simulazione si sono calcolate le portate relative alla quantità di solidi sospesi in fase acquosa che si pensa di ottenere con la separazione studiata (in questo caso il 22% TSS) e si sono impostate all'interno del blocco. Così per avere le specifiche desiderate il separatore farà uscire 8865 kg/h di acqua insieme a 2500 kg/h di alghe. È stata impostata anche un'efficienza di separazione dell'80% per la separazione delle alghe, valore che media quelli riportati in letteratura (Molina-Grima *et al*,

2003). Le alghe che finiscono nel ricircolo non possono essere alimentate al reattore in quanto sono oramai biomassa spenta e quindi non più utile alla crescita. Si è quindi inserito un altro separatore, un blocco SSplit, che tolga questa biomassa spenta dal ricircolo in quanto il reattore non vede la differenza tra biomassa viva e biomassa spenta. La corrente SPENT contiene la biomassa persa nella separazione. La seconda fase di separazione dalla quale si riesce a recuperare una corrente di acqua da ricircolare nel sistema è un separatore meccanico (MEC\_DRIER) il quale è simulato come un ciclone con il blocco SSplit. Dalla letteratura sappiamo che con un trattamento di questo tipo si può arrivare a una concentrazione del 40% TSS, quindi in uscita nella corrente PROD è stata impostata la portata di acqua pari a 3792 kg/h.

### 3.1.3 Perdite d'acqua

Le correnti in uscita dal sistema nelle quali c'è una forte presenza di acqua sono tre: la corrente della biomassa prodotta (PROD), la corrente gassosa in uscita dal fotobioreattore (GAS\_1) e la corrente gassosa in uscita dal *pond* coperto dalla calotta plastica (GAS\_2). L'acqua presente nelle due correnti gassose è strippata dalla portata d'aria che alimenta la CO<sub>2</sub> alle alghe. La quantità strippata dipende in gran parte dalla portata della corrente gassosa poiché questa vincola la quantità massima di acqua che può andare in equilibrio in fase vapore. La temperatura è stata considerata costante a 25°C, dato che i fotobioreattori sono caratterizzati da un buon controllo termico, necessario per mantenere le condizioni di crescita a livelli ottimali. Dato che la portata di aria alimentata è la stessa nei due stadi la quantità di acqua strippata è dello stesso ordine di grandezza per entrambi. La simulazione è stata implementata con il modello termodinamico NRTL (*Non-Random Two Liquid*) dato che la fase gas non presenta non idealità mentre la fase liquida può comprendere molte non idealità. Le alghe sono molto diluite nella massa acquosa, quindi si può ipotizzare che le proprietà coincidano con quelle dell'acqua. Un'altra corrente che caratterizza una perdita di acqua è la corrente della biomassa prodotta. In uscita dal sistema reattivo c'è una grandissima massa di acqua nella quale è dispersa la biomassa, nel caso in esame la soluzione è dello 0.4% TSS. Per cercare di recuperare questa massa d'acqua si sono analizzate diverse tecnologie di separazione al fine di determinare le più efficienti in accordo con quanto riportato in letteratura. Come visto nella simulazione le apparecchiature di separazione sono state simulate con dei blocchi nei quali l'unico dato da inserire è l'efficienza di separazione e quanta percentuale di solidi avere in uscita. Una volta fissati i valori nei blocchi della separazione si può simulare il sistema. La simulazione non è immediata ma iterativa: andando a modificare la portata di make-up si modifica la concentrazione all'interno del reattore fino ad ottenere valori vicini a quelli di letteratura. Si è partiti da alti valori di make-up per poi abbassarlo progressivamente, questo per evitare errori nella parte di separazione dove se

l'acqua in arrivo non è sufficiente ad ottenere le specifiche assegnate la simulazione non arriva a convergenza.

### 3.2 Descrizione del modello con *open pond*

Il secondo sistema di produzione preso in considerazione è stato quello basato sull'utilizzo degli *open pond*, ovvero vasche di forma circolare aperte all'atmosfera entro le quali avviene la coltivazione delle microalghe. Essendo il metodo più utilizzato e quello in uso da maggior tempo se ne conoscono molto bene pregi e limiti, in particolare si conosce la produttività massima che si riesce a ottenere. La tipologia più diffusa sono i *raceway pond*, caratterizzati da vasche che formano un circuito dove la massa acquosa viene messa in movimento da delle pale rotanti. Le dimensioni della superficie occupata da un *pond* riportate in letteratura parlano di valori tra i 1000 m<sup>2</sup> e i 5000 m<sup>2</sup> (Norsker *et al*, 2011), con una profondità variabile dai 10 cm ai 30 cm. . Essendo esposte agli agenti atmosferici e al clima in generale, i *pond outdoor* risentono molto della temperatura ambiente, la quale può variare molto a seconda della stagione e della latitudine. Inoltre, a meno di coprire la superficie delle vasche con delle membrane isolanti, la coltura risente molto di più delle contaminazioni portate da agenti esterni. Le perdite per evaporazione di acqua possono essere considerevoli e la efficienza di *mass transfer* dell'anidride carbonica è minore rispetto a quanto si può ottenere in un fotobioreattore. Tutte queste considerazioni portano gli *open pond* ad essere meno efficaci dei fotobioreattori, ad avere produttività inferiori e concentrazioni minori di massa algale (Chisti, 2007). Il vantaggio è sicuramente dato dai bassi costi della struttura e dalla facile operabilità. Nella figura 3.2 è mostrato lo schema di processo tipico di un sistema di produzione con *open pond*.

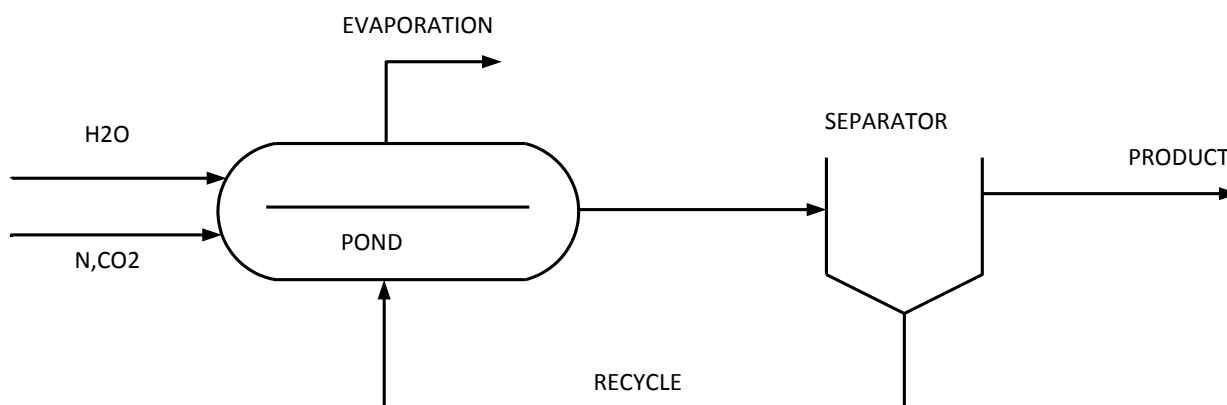


Figura 3.2 Schema di processo del sistema di produzione con *open pond*.

### 3.2.1 Bilanci di materia sul sistema con open pond

Nella trattazione del sistema di produzione con *open pond* non si è modellato un sistema con un simulatore di processo, dato che in questi casi mancano dei veri e propri studi che modellino il comportamento cinetico all'interno dei *pond*. Si è deciso pertanto di modellare il sistema con bilanci di materia basati sulla teoria dell'efficienza fotosintetica descritta nel capitolo 2. Tutti i bilanci riportati su questo sistema di produzione sono stati calcolati su un foglio Excel<sup>®</sup>. L'equazione principale che collega l'efficienza fotosintetica con la produttività areale è riportata di seguito:

$$P_A = \psi \frac{E_{IN}}{E_{BIO}} \quad (3.2)$$

La determinazione dell'efficienza fotosintetica  $\psi$  è derivata da diversi dati di esercizio (Norsker *et al*, 2011), i valori possono variare da una produttività giornaliera di 40 g DW m<sup>-2</sup> per studi su scala di laboratorio e che corrispondono a circa il 4% di efficienza fotosintetica, a 10 g DW m<sup>-2</sup> al giorno nei casi di *pond* su scala industriale ovvero dell' 1% circa di efficienza (Sheenan *et al*, 1998). In particolare nei periodi con temperature maggiori la produttività è maggiore, a causa della miglior diffusione di CO<sub>2</sub> mentre al contempo la solubilità dell'ossigeno diminuisce (l'O<sub>2</sub> limita la crescita delle alghe). Come valore medio di efficienza fotosintetica è stato preso 1.5% come riportato da Norsker *et al* (2011).

**Tabella 3.2** Riepilogo dei dati di produttività e dimensioni del pond per la produzione di 24 t/d.

<b>Produttività areale (<math>P_A = \psi * E_{INC} / E_{BIO}</math>)</b>	
$P_A =$	35.2 (t ha <sup>-1</sup> y <sup>-1</sup> )
	0.0107 (kg m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )
<b>Area necessaria (<math>A = P / P_A</math>)</b>	
$A =$	562.32 (ha)
<b>Spessore del pond</b>	
$S =$	0.15 (m)
<b>Volume totale</b>	
$V =$	843480 (m <sup>3</sup> )
<b>Concentrazione alga in uscita (<math>W_{alga} / W_{H2O}</math>)</b>	
$C_{alga} =$	0.75 (g/L)
<b>Velocità produzione alga (<math>R = P / V</math>)</b>	
$R =$	0.071 (kg m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )

I valori degli altri termini sono stati presi da letteratura, in particolare si è preso un valore di  $5000 \text{ MJ m}^{-2} \text{ y}^{-1}$  per l'energia incidente  $E_{IN}$  (valore tipico del nord Italia) e un valore di  $21.3 \text{ MJ kg}^{-1}$  per l'energia della biomassa  $E_{BIO}$  (Sciortino, 2010). La produttività che risulta è di  $10.7 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , valore in linea con quelli riportati per i casi industriali. Come mostrato in tabella 3.2 dalla produttività areale possiamo ricavare quanta area è necessaria per ottenere una certa quantità di prodotto. La richiesta è stata impostata sulle  $24 \text{ t d}^{-1}$  di olio prodotto, ed è stata presa in considerazione una operatività di 12 ore in un giorno a causa dei cicli luce-buio che subisce un organismo che viene esposto a luce naturale. Considerando una quantità di lipidi pari al 40% della massa secca dell'alga, la portata di alghe che bisogna produrre è di  $5000 \text{ kg/h}$ . L'area che risulta necessaria per ottenere questa produttività è di  $562 \text{ ha}$ . Come spessore si è ipotizzato un valore di  $15 \text{ cm}$  e la concentrazione delle alghe all'interno del *pond* risulta essere di  $0.75 \text{ gL}^{-1}$ . La velocità di produzione volumetrica dell'alga risulta essere  $0.071 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ . Entrambi i valori calcolati sono in linea con quanto riportato in letteratura (Chisti, 2007).

### 3.2.1.1 Fase di separazione

La fase di separazione nel sistema con *open pond* è un aspetto molto importante in quanto la quantità di acqua in gioco è molto superiore rispetto al sistema a base di fotobioreattori. La concentrazione della massa algale è infatti di un ordine di grandezza inferiore negli *open pond*, essendo solitamente intorno allo 0.05% rispetto alla massa totale di acqua presente, contro valori intorno allo 0.4% nel caso di fotobioreattori. I bilanci sulla fase di separazione sono riportati nella tabella 3.3. Dal sistema di produzione si preleva con una velocità di diluizione  $d$  pari a  $0.1 \text{ d}^{-1}$ , perciò la portata di acqua prelevata  $W_{H_2O}$  [ $\text{kg d}^{-1}$ ] sarà data dall'equazione:

$$W_{H_2O} = \rho \cdot d \cdot V \quad (3.3)$$

Dove  $V$  [ $\text{m}^3$ ] è il volume del *pond* e  $\rho$  [ $\text{kg m}^{-3}$ ] è la densità. Questa portata andrà al sistema di separazione dove si suppone di volere una concentrazione di solidi al 20% nel prodotto in uscita, quindi essendo nota la quantità di alghe si conosce quanta acqua sarà presente nella stream in uscita dal separatore. Il resto dell'acqua viene riciclato. Si pone anche un'efficienza del 95% sul recupero delle alghe. Nella tabella 3.3 sono riportati i valori delle variabili relative alla separazione e al ricircolo. Si nota come l'acqua riciclata risulti essere il 99.7% della totale prelevata, percentuale molto elevata dovuta soprattutto alla grande massa acquosa che viene trattata. A tal proposito è necessario soffermarci su una sostanziale differenza tra il trattamento della corrente in uscita dal fotobioreattore e quella in uscita dall'*open pond*. Come si vedrà meglio nel capitolo successivo, l'analisi della letteratura ha portato a disegnare una sequenza di operazioni per separare l'acqua dalle alghe che sia ottimale nel caso in esame,

quindi con questa tipologia di alga e queste richieste di produzione. Ma tra le due possibili tecnologie di produzione la differenza di massa d'acqua in gioco non è trascurabile. Nel redigere questo lavoro di Tesi si è preferito lasciare invariata la fase di separazione tra i due casi, ben sapendo che nel caso dell'*open pond* sia necessario considerare un sistema di separazione più articolato per arrivare a concentrazioni paragonabili a quelle del fotobioreattore.

**Tabella 3.3** Riepilogo dei dati relativi al ricircolo e alla fase di separazione

<b>Acqua prelevata dal pond</b>		
$W_{H_2O}$	6958710	(kg/h)
<b>% di solidi sospesi nel prodotto</b>		
SS	20%	
<b>Acqua nel prodotto</b>		
$W_{prod}$	21053	(kg/h)
<b>Acqua recuperata</b>		
$W_{rec}$	6937657	(kg/h)
<b>Percentuale di acqua recuperata sul totale</b>		
R	99.70	%
<b>Efficienza di recupero alghe</b>		
$Eff_{Bio}$	95%	
<b>Portata di alghe nel riciclo</b>		
$W_{rec}^{Alghe}$	263.2	(kg/h)

### 3.2.2 Calcolo della portata evaporata

Quando si usano vasche aperte all'atmosfera la perdita principale di massa acquosa che si verifica è dovuta all'evaporazione causata dall'energia solare incidente sullo specchio d'acqua. Si è cercato pertanto di trovare relazioni valide e specifiche che permettessero di valutare al meglio quanto incida sul bilancio globale dell'acqua il fenomeno dell'evaporazione. Le relazioni più dettagliate riguardo a questo fenomeno sono senz'altro quelle derivate dalla formula generale di Penman, descritta nel 1948 per la prima volta e poi modificata negli anni in formulazioni più facili da applicare. L'equazione era nata per descrivere l'evaporazione da grandi superfici d'acqua ferme come i laghi, e può essere benissimo applicata a una superficie come quella degli *open pond*. La formulazione che si è deciso di adoperare è quella riportata da Valiantzas (2006) la quale richiede di conoscere dati meteorologici come le temperature minime, massime e medie, l'umidità relativa, la radiazione solare giornaliera e la velocità del vento. Tutti dati che è stato possibile ottenere dal sito

dell'Azienda Regionale per la Prevenzione e Protezione Ambientale del Veneto ([www.arpa.veneto.it/datirete.htm](http://www.arpa.veneto.it/datirete.htm)) selezionando la stazione di Venezia. I dati sono stati raccolti per un periodo che va dall'Aprile al Novembre del 2011, così da avere dati relativi sia alla stagione estiva sia a quella autunnale. Per ogni mese sono calcolati i valori medi di evaporazione in millimetri al giorno di acqua evaporata per metro quadrato.

### 3.2.2.1 Equazione di Penman

La formulazione originale, con una modifica successiva sull'effetto del vento, è riportata nell'equazione seguente (Shuttleworth, 1993):

$$\lambda E_{PEN} = \frac{\Delta}{\Delta + \gamma} R_n + \frac{\gamma}{\Delta + \gamma} 6.43(f_u) \delta_e \quad (3.4)$$

dove  $E_{PEN}$  è la quantità evaporata (mm/d),  $\Delta$  è la pendenza della curva di saturazione della tensione di vapore (kPa/°C),  $R_n$  è la radiazione solare netta (MJ/m<sup>2</sup>/d),  $\delta_e$  è la differenza di tensione di vapore (kPa),  $\lambda$  è il calore latente di vaporizzazione (MJ/kg),  $\gamma$  è la costante psicometrica (kPa/°C),  $f_u$  è la funzione del vento (m/s). La formulazione originale di Penman è stata modificata negli anni per renderla più fruibile, data la difficoltà nel reperire dati quali la differenza di tensione di vapore o la pendenza della curva di saturazione. La formulazione semplificata di Valiantzas elimina il bisogno di molte dati difficili da reperire e propone l'uso dei dati meteorologici facili da ottenere e mantiene l'accuratezza dei risultati dalla ottenuti con la formulazione classica. Oltre ai dati meteorologici sono necessari altri dati di natura geografica dipendenti dalla locazione del sito dove si calcola l'evaporazione. La latitudine del sito in radianti ( $\phi = 0.785$  rad); il coefficiente di riflessione, o albedo, per le superfici d'acqua ( $\alpha = 0.08$ ), il quale dipende dall'inclinazione del sole; il coefficiente per stimare l'effetto della velocità del vento ( $a_u = 1$ ); l'indice del mese  $i$  il quale corrisponde al numero del mese (per Gennaio varrà 1, per Febbraio 2 e via dicendo). Si sono inoltre calcolate altre grandezze intermedie per ottenere l'evaporazione, come l'esposizione giornaliera al sole,  $N$  [h] calcolata come nell'equazione:

$$N = 4\phi \sin(0.53i - 1.65) + 12 \quad (3.5)$$

e la radiazione extraterrestre  $R_A$  [MJ m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>], con l'equazione 3.6 valida nel caso sia vero che  $|\phi| > 23.5\pi/180$  :

$$R_A = 3N \sin(0.131N - 0.95\phi) \quad (3.6)$$



Calcolati questi valori si può procedere con l'applicazione dell'equazione semplificata di Penman:

$$E = 0.051(1 - \alpha)R_s \sqrt{T + 95} - 0.188(T + 13) \left( \frac{R_s}{R_A} - 0.194 \right) \left( 1 - 0.00014(0.7T_{\max} + 0.3T_{\min} + 46)^2 \sqrt{\frac{RH}{100}} \right) + 0.049(T_{\max} + 16.3) \left( 1 - \frac{RH}{100} \right) (a_u + 0.536u) \quad (3.7)$$

la quale restituisce la portata evaporata E [mm/d] dalla superficie della vasca nelle condizioni meteorologiche desiderate. Nella tabella 3.4 sono riportati i risultati ottenuti dall'applicazione dell'equazione di Penman per i mesi presi in considerazione (da Aprile a Novembre).

**Tabella 3.4** Risultati dell'equazione di Penman a partire dai dati meteorologici dell'ARPAV nella stazione di Venezia.

Latitudine del sito (45°)	albedo		coeff wind speed ( $a_u + 0,536u$ )								
	$\varphi = 0.785$	Rad	$\alpha = 0.08$	$a_u = 1$				$i$	$N$	$R_A$	$E_{PEN}$
	$T_{med}$	$T_{min}$	$T_{max}$	$RH$	$R_s$	$u$					
	[°C]	[°C]	[°C]	[%]	[MJ/m <sup>2</sup> /d]	[m/s]		[h]	[MJ/m <sup>2</sup> /d]	[mm/d]	
APRILE	15.4	12.3	18.2	59.7	21.305	2.08	4	13.42	34.149	5.101	
MAGGIO	19.7	16.2	22.7	57.3	26.573	1.73	5	14.64	40.486	6.811	
GIUGNO	21.3	19.0	24.4	70.6	17.184	1.82	6	15.14	42.911	5.043	
LUGLIO	23.6	19.9	26.6	66.4	24.703	1.77	7	14.77	41.131	6.834	
AGOSTO	25.6	22.1	28.7	64.4	23.569	1.64	8	13.65	35.338	6.641	
OTTOBRE	14.8	11.4	18.1	69.3	11.328	6.25	10	10.47	18.393	3.660	
NOVEMBRE	10.1	7.5	13.3	77.3	6.049	5.40	11	9.29	12.658	1.807	

### 3.2.3 Risultati dei bilanci sull'open pond

La produttività desiderata è stata scelta uguale per entrambi i processi analizzati (fotobioreattore e *open pond*), in modo da avere risultati confrontabili tra loro. I calcoli dei bilanci sono stati applicati a una produzione giornaliera spalmata mediamente su 12 ore al giorno dato che le alghe sono organismi autotrofi e possono crescere grazie alla radiazione solare che assorbono. Ciò comporta ottenere una produzione oraria di 5000 kg di alghe per riuscire ad ottenere la produttività desiderata di 24 tonnellate di olio al giorno. Per questi livelli di produzione si è calcolata l'area necessaria per la coltivazione e a questa si è applicata la formula di Penman: risulta un'evaporazione di 1207992 kg/h di acqua, mentre l'acqua che non si riesce a separare e rimane nella corrente del prodotto è di 21053 kg/h. Il make-up necessario è la somma dei due contributi. C'è da considerare però anche l'effetto della salinità in quanto l'acqua evaporata causa un aumento di concentrazione dei sali all'interno del *pond* e aggiungere ancora acqua marina con il make-up ne causa un ulteriore aumento. Ciò

ovviamente si ripercuote sull'ambiente di crescita delle alghe e ne diminuisce le prestazioni, causando anche altri problemi di natura tecnica. Le soluzioni sono due: o si aggiunge acqua fresca invece che salata e si controlla la salinità in modo da mantenerla a livelli accettabili, oppure si effettua un *blowdown* periodico in modo da ripulire la vasca e ricominciare con ambienti rigenerati e ottimali. Tecnicamente ed economicamente risulta più vantaggiosa la seconda opzione in quanto non l'uso di acqua fresca è sicuramente più dispendioso, mentre effettuare dei *blowdown* permette anche di avere una migliore manutenzione dell'impianto. In letteratura si parla di una pulizia ogni 4 mesi (Folsom Murphy e Allen, 2011).

### 3.3 Confronto tra i sistemi di produzione

Operiamo ora un confronto in termini di consumi idrici tra i due sistemi di produzione modellati, il sistema con fotobioreattore e quello con un *open pond*. Bisogna notare subito la differenza principale tra i due processi: il contributo dell'evaporazione. Nel caso di sistemi chiusi all'atmosfera il fenomeno può essere considerato trascurabile e che esso non abbia impatto sul bilancio globale dell'acqua, mentre nel caso di coltivazioni all'aria aperta diventa una componente fondamentale che pesa molto sulla distribuzione dei consumi. Questa è la maggiore differenza tra i processi, quella che pesa di più sul computo totale delle perdite d'acqua come si può notare dai risultati riportati nella tabella 3.5.

**Tabella 3.5** Confronto tra i processi di produzione analizzati in base ai consumi idrici. Entrambi i processi sono riferiti a una produzione giornaliera di 60 t di alghe.

<b>Processo a 2 stadi con fotobioreattore e pond</b>		
Fotobioreattore	1.37	kg H <sub>2</sub> O/kg ALGA
Pond di ingrassamento	1.29	kg H <sub>2</sub> O/kg ALGA
Separazione (40% TSS)	1.5	kg H <sub>2</sub> O/kg ALGA
Make up	5.2	kg H <sub>2</sub> O/kg ALGA
Totale	9.36	kg H <sub>2</sub> O/kg ALGA
<b>Processo con open pond</b>		
Evaporazione	238	kg H <sub>2</sub> O/kg ALGA
Stripping CO <sub>2</sub>	1.4	kg H <sub>2</sub> O/kg ALGA
Separazione (20% TSS)	4.2	kg H <sub>2</sub> O/kg ALGA
Make up	243.6	kg H <sub>2</sub> O/kg ALGA
Totale	487.2	kg H <sub>2</sub> O/kg ALGA

L'evaporazione porta un consumo di acqua che è più di 200 volte superiore al consumo che si ha con un sistema basato su fotobioreattori. I consumi del primo processo riferiti ai due stadi di produzione risultano essere dello stesso ordine, a causa della identica quantità di aria

arricchita che viene alimentata e che quindi effettua uno *stripping* dell'acqua. Nel secondo processo invece si dovrebbe considerare l'interazione possibile tra l'effetto dell'evaporazione e l'effetto della corrente gassosa alimentata. Andare a verificare quanto questi due effetti interagiscano tra di loro e aumentino i loro effetti non è cosa semplice e richiederebbe uno studio accurato della geometria e della fisica all'interno della vasca. Ciò non andrebbe comunque a modificare le considerazioni generali su quale dei due processi renda di più dal punto di vista dei consumi idrici.



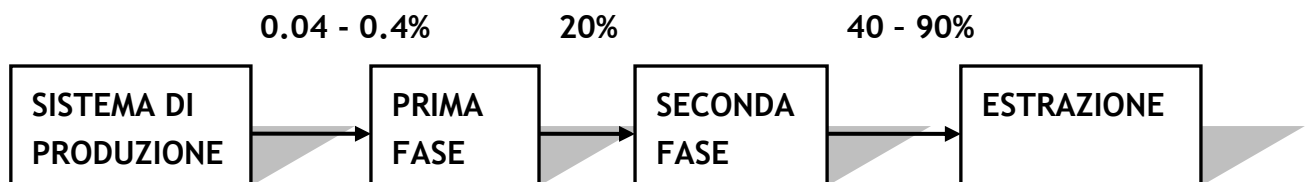
# Capitolo 4

## Separazione della biomassa

In questo capitolo verranno analizzate le tecniche applicabili per la separazione e concentrazione della biomassa dalla grande quantità d'acqua in cui si trova dispersa all'uscita dal sistema di produzione. Verranno analizzate alcune delle più comuni tecniche riportate in letteratura con l'obiettivo di individuare una metodologia per guidare una scelta ottimale della configurazione di processo, tenendo in considerazione specifiche di processo e di prodotto, oltre a costi energetici e di impianto.

### 4.1 Struttura generale della fase di separazione

La fase di separazione è un aspetto molto importante del processo di produzione di olio da microalghe, responsabile della più consistente parte dei costi di processo. Le criticità derivano dalla necessità di separare una piccola percentuale di biomassa da una grande quantità d'acqua bilanciando requisiti di efficienza, da un lato, con le esigenze di contenimento dei costi, dall'altro. Per riuscire a raggiungere alte concentrazioni di biomassa, spesso si operano configurazioni che prevedono un trattamento a più passaggi e tecnologie diverse. Le concentrazioni di biomassa sono spesso espresse con il parametro TSS (*Total Suspended Solid*) che indica i solidi sospesi totali. È un parametro molto usato soprattutto nella gestione della qualità dell'acqua e nella depurazione delle acque reflue.



**Figura 4.1** Diagramma generale dei passaggi di concentrazione nel processo.

La letteratura solitamente raggruppa questi passaggi in due fasi principali (Figura 4.1). Generalmente si esegue una prima fase di separazione, indicata con il termine *harvesting*, che porta la concentrazione della biomassa dal valore iniziale, che può essere 0.4% di TSS con

produzione da fotobioreattori oppure 0.04% di TSS nel caso di produzione da *open pond*, a una concentrazione variabile dal 5 al 20% di TSS. Si fa quindi seguire una seconda fase di separazione, chiamata *drying*, dove si porta la concentrazione ai valori necessari all'estrazione delle alghe: dal 40% di TSS, nel caso di estrazione a umido, a valori superiori al 90% di TSS, nel caso di estrazione a secco (Lardon *et al*, 2009).

Nel corso del capitolo, diverse tecnologie di separazione saranno valutate e comparate tra loro in termini di caratteristiche tecniche, costo ed efficienza di recupero. Un'attenzione particolare sarà inoltre dedicata alla determinazione dei consumi idrici. Verranno inoltre proposte opportune configurazioni di separazione in relazione al caso in esame evidenziandone criticità e questioni aperte.

#### *4.1.1 Criteri per la scelta delle tecnologie di separazione*

La scelta della tecnologia di separazione più opportuna dipende da molteplici considerazioni. Innanzitutto, l'elemento più condizionante da questo punto di vista, riguarda la natura della microalghe, che risulta così tanto variabile da rendere impossibile individuare una tecnica migliore in assoluto. Le microalghe consistono di microrganismi dotati di carica superficiale elettronegativa e capaci di assorbire macromolecole o materiale extracellulare al loro interno. Comparate con altre particelle in sospensione, si presentano con strutture estremamente diversificate, dando origine a molte specie che si differenziano per forma, dimensioni e mobilità. A tal proposito, proprietà fisiche (dimensione, forma), caratteristiche chimiche (elettronegatività) rappresentano gli elementi basilari nella selezione della configurazione di separazione. Alcuni trattamenti sono sconsigliati per talune microalghe (ad esempio per quelle di piccole dimensioni come la *Nannocloropsis*) per le quali possono risultare completamente inefficienti.

La scelta della tecnologia di separazione è poi chiaramente dipendente dalle specifiche del processo di produzione a monte e le corrispondenti percentuali di solidi in ingresso. In particolare, la natura del processo, ovvero se questo opererà in modo continuo o discontinuo, può condizionare l'opportunità di alcune tecnologie di separazione piuttosto che altre. In questa Tesi, ci si vuole concentrare su soluzioni continue, più facilmente scalabili a livello industriale.

Infine, la destinazione finale del prodotto può richiedere diverse scelte di progettazione della fase di separazione. In generale, per la produzione di olio da microalghe sono sempre consigliati più passaggi per arrivare ad alte concentrazioni prima dell'estrazione dei lipidi.

Nei seguenti paragrafi saranno descritte le diverse tecnologie di separazione per le due fasi di separazione.

## 4.2 Prima fase di separazione

In uscita dal sistema di produzione la percentuale di solidi disciolti nella massa acquosa è molto bassa. Si hanno quindi grandi quantità di acqua da separare per poter isolare la biomassa prodotta e diminuire i volumi delle sezioni a valle della separazione. In questo caso, si esegue una prima fase di separazione (Figura 4.1), che a sua volta si divide in due passaggi: il primo, nel quale si ha una prima concentrazione dei solidi, tipicamente dallo 0.5% a valori tipici di 2-7%; il secondo, nel quale la concentrazione è spinta a concentrazioni maggiori.

I metodi usati per la separazione si basano su fenomeni fisici o chimici, che non di rado vengono combinati tra loro per raggiungere prestazioni migliori. Tra i metodi fisici, i metodi meccanici più comuni sono la centrifugazione, la filtrazione, la flottazione, la sedimentazione. Il metodo chimico più usato è la flocculazione, dove l'inoculazione di un agente flocculante permette la formazione di agglomerati di dimensioni tali da favorirne la separazione fisica.

Ancora una volta, la scelta della tecnologia da applicare è vincolata sia dalla percentuale di solidi sospesi che si vuole ottenere in uscita, sia da altri fattori come dimensioni delle alghe, energia consumata, costo di esercizio e tempo di residenza. Il processo di sedimentazione ad esempio è molto lento e non permette di ottenere percentuali elevate (al massimo 1.5% di TSS). La flottazione, invece, arriva a risultati maggiori ma non oltre il 6%, e deve essere sempre accoppiata con agenti flocculanti per aiutare la separazione.

Dopo un'estesa analisi bibliografica, lo studio si è focalizzato su tre tecniche in particolare (centrifugazione, filtrazione e flocculazione) che verranno discusse nel seguito in modo dettagliato.

### 4.2.1 Centrifugazione

Il recupero delle alghe tramite centrifugazione è il metodo più rapido ma al contempo è molto dispendioso dal punto di vista energetico. È tuttavia il metodo preferito soprattutto a livello industriale data l'efficacia di recupero della massa acquosa e di concentrazione dei solidi sospesi.

Il processo sfrutta la forza centrifuga applicata alle particelle sospese e le prestazioni dipendono dalla dimensione delle stesse e dalla loro differenza di densità con il *medium*. L'efficienza della sedimentazione dipende inoltre dal tempo di residenza nell'apparecchiatura e dalla accelerazione gravitazionale impressa. Con un'accelerazione pari a  $6000 \cdot g$  (dove con  $g$  si indica l'accelerazione di gravità) si può arrivare al 60% di recupero della biomassa (Molina Grima *et al*, 2003) ma per ottenere un valori superiori al 90% bisogna spingersi fino a  $13000 \cdot g$ . Talvolta, uno sforzo di taglio (*shear stress*) troppo elevato può danneggiare le celle. Ciò può essere un problema soprattutto nei processi in cui le celle delle microalghe vadano conservate integre per i trattamenti a valle. Nel caso di produzione di biocombustibili,

invece, questo fenomeno non appare rilevante e la rottura delle celle è un passo obbligatorio per la successiva estrazione dell'olio.

Nella tabella 4.1 sono riportati diversi tipi di centrifuga e le relative specifiche tecniche. La più efficace per quanto riguarda percentuali di solidi nel concentrato è la centrifuga a vite (*decanter bowl*) la quale riesce ad arrivare a un ottimo risultato in termini di concentrazione di solidi, pari al 22% di TSS. L'utilizzo della centrifuga a vite richiede tuttavia una concentrazione minima in ingresso del 2%, che come abbiamo visto non è comparabile con quella in uscita dal fotobioreattore né tantomeno a quella in uscita da un *open pond*, le quali sono di un ordine di grandezza inferiore.

**Tabella 4.1** Caratteristiche principali di diverse centrifughe (Shelef et al, 1984, Molina Grima et al, 2003).

Tipologia	Operazione	Metodo di concentrazione	Alga	% TSS	Energy (kWh/m <sup>3</sup> )	Costo relativo
Disc-stack	Sospensione continua, concentrato	Un step	<i>Scenedesmus</i> <i>Coelastrum</i> <i>proboscideum</i>	12	1	1
Nozzle	continuo	Concentrazione finale o precon.	<i>Scenedesmus</i> <i>Coelastrum</i>	2 - 15	0.9	0.72
Decanter Bowl	continuo	Concentrazione finale partendo dal 2 %TSS	<i>Scenedesmus</i> <i>Coelastrum</i>	22	8	-
Hydrocyclone	continuo	preconcentrazione	<i>Scenedesmus</i> <i>Coelastrum</i>	0.4	0.3	9

#### 4.2.2 Filtrazione

Questo metodo prevede l'uso di un filtro permeabile entro il quale fluisce la sospensione. Si possono suddividere in due categorie: i filtri in pressione (*pressure filter*) e quelli sottovuoto (*vacuum filter*). Entrambi manifestano limiti nel separare le alghe di dimensioni ridotte, approssimabili alle dimensioni dei batteri. La *Nannochloropsis* rientra nella categoria di piccole dimensioni poiché si aggirano intorno ai 3-4 µm. Quando le cellule assumono, invece, dimensioni elevate si possono ottenere buoni risultati. Fattori di concentrazione di 245 volte e concentrazioni massime del 27% di solidi sospesi, in particolare sono ottenibili usando filtropresse a camere (*chamber filter press*), oppure filtri a tamburo rotante (*rotary drum filters*).

La tabella 4.2 riassume le principali caratteristiche di diverse metodologie di filtrazione. Talvolta, materiale cellulosico può essere volutamente depositato sul filtro in modo da creare uno strato filtrante (*filter cake*) che aiuti la filtrazione. Tale soluzione però non può essere usata quando non si vuole la contaminazione della biomassa, come nel caso in cui ci sia un'estrazione a valle. Alcuni filtri molto comuni, sono i microsetacci (*microstrainer*), i quali



possono essere descritti come dei filtri rotanti con una grigliatura molto fine che rimangono parzialmente immersi nella fase liquida e ruotando portano le alghe fuori dalla massa acquosa. I costi di questi filtri dipendono dalla grandezza delle alghe, tanto che solo per alghe di grandi dimensioni possono rivelarsi una buona scelta (Chen *et al.*, 2011).

**Tabella 4.2** Caratteristiche principali di diverse tipologie di filtrazione (Shelef *et al.*, 1984, Molina Grima *et al.*, 2003).

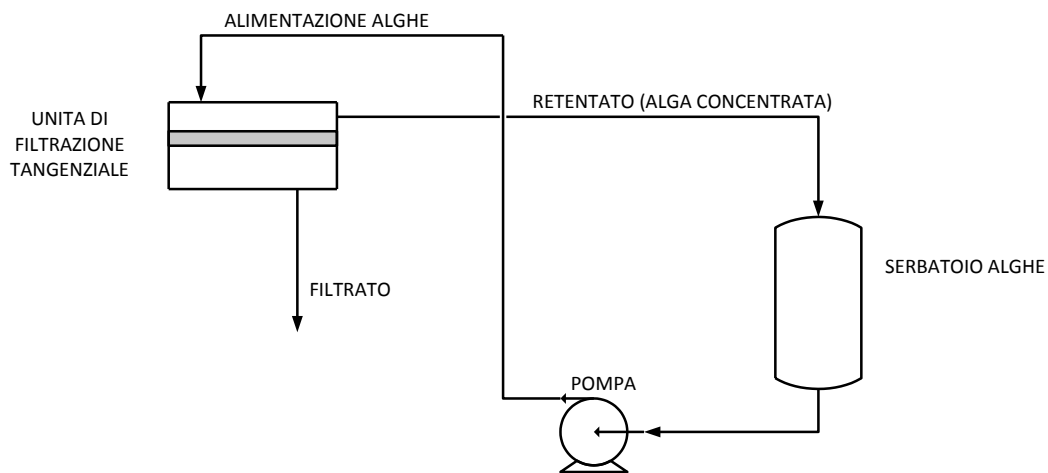
	Tipologia	operazione	Metodo di conc.	alga	% TSS	Energy (kWh/m <sup>3</sup> )	Costo relativo
Pressure filter	Chamber filter	discontinuo	Uno step	<i>Coelastrum</i>	22 - 27	0.88	0.4
	Belt press	continuo	Serve preconcentrazione fino al 4% TSS	<i>Coelastrum</i>	18	0.5	1.1
	Suction filter	discontinuo	Serve preconcentrazione fino al 1.5% TSS	<i>Coelastrum</i>	16	-	-
	Cylindric al sieve rotators	continuo	Uno step e per preconcentrazione	<i>Coelastrum</i>	7.5	0.3	1.9
	Filter basket	discontinuo	Per preconcentrazione	<i>Coelastrum</i>	5	0.2	0.48
Vacuum filter	Non-precoat	continuo	Uno step	<i>Coelastrum</i>	18	5.9	3.9
	Potato starch precoat	Continuo dopo il precoating	Per preconcentrare	<i>Scenedesmus. Coelastrum</i>	37	-	-
	Suction filter	discontinuo	Uno step	<i>Coelastrum</i>	8	0.1	4.5
	Belt filter	continuo	Per preconcentrare	<i>Coelastrum</i>	9.5	0.45	0.88
	Filter thickener	discontinuo	Per preconcentrare	<i>Scenedesmus. Coelastrum</i>	5 - 7	1.6	3.2

Uno dei metodi più promettenti è la filtrazione a flusso tangenziale (*Tangential Flow Filtration, TFF*) dove il medium attraversa la membrana filtrante in maniera tangenziale e il retentato è ricircolato per mantenere le cellule in sospensione e minimizzare lo sporco, come si nota nella figura 4.2. La membrana usata può essere ultrafiltrante o microporosa, ma in ogni caso, deve possedere un ampio campo di dimensioni dei pori.

I costi di questa tecnologia, imputabili essenzialmente alla membrana e alla movimentazione dei fluidi, risultano meno ingenti rispetto ad altre tecniche, alla centrifugazione in particolare. Il problema maggiore che ostacola l'uso su larga scala della TFF è legato alla manutenzione e sostituzione periodica della membrana. Tecnologie moderne sembrano essere in grado di superare questo problema, ricorrendo ad esempio all'uso di membrane polimeriche (Uduman *et al.*, 2009), ma non risultano completamente collaudate.

### 4.2.3 Flocculazione

Lo scopo della flocculazione è quello di aumentare le dimensioni dei fiocchi, favorendo l'aggregazione delle microalghe, specie di quelle a ridotte dimensioni, consentendone così una più agevole separazione a valle con altri metodi. Non è dunque una soluzione tecnologica che può essere usata da sola ma deve essere applicata in concomitanza con altre tecnologie con un miglioramento complessivo dell'efficienza di separazione.



**Figura 4.2** Diagramma semplificato di un sistema di filtrazione tangenziale (Danquah *et al.*, 2009).

La carica superficiale elettronegativa delle microalghe non permette l'aggregazione in sospensione e la formazione di agglomerati di maggiori dimensioni. La flocculazione si basa sull'aggiunta di flocculanti cationici atti a neutralizzare la carica superficiale e a favorire l'aggregazione delle cellule.

Il flocculante ideale deve essere economico, non tossico, non inquinante per le alghe e possibilmente efficace già a basse concentrazioni. I flocculanti aggiunti alla soluzione devono poi essere separati dal prodotto (per non contaminare i processi a valle) e dalla massa acquosa (per consentirne il riciclo nel processo). Comunemente sono usati sali metallici come il cloruro ferrico, l'allumina o il solfato ferrico. La loro efficienza aumenta con l'aumentare della carica ionica. In alternativa, si possono impiegare polimeri cationici (polielettroliti) i quali però non funzionano in modo efficiente in ambiente marino a causa dell'eccessivo grado di salinità. In letteratura sono riportate dosi fino a 10 volte superiori di polielettroliti necessarie per ottenere gli stessi risultati di separazione che si ottengono con i sali metallici nel caso di specie marine (Sukenik *et al.*, 1988). Un altro flocculante che viene usato, soprattutto grazie alla sua non tossicità, è il Chitosan, un polisaccaride che funziona da polimero cationico naturale, ma che deve essere usato in concomitanza con altri flocculanti inorganici, come il cloruro ferrico, per aumentarne l'efficienza (Sukenik *et al.*, 1988).

#### 4.2.4 Scelta del treno di separazione per la prima fase

In questa sezione, si vuole proporre un'opportuna configurazione per riuscire a recuperare al massimo l'acqua, in modo da poterla riciclare alla fase di produzione.

La scelta migliore in un'ottica di produzione industriale è la centrifuga, la quale è una tecnologia affidabile e collaudata. Operando un confronto tra le tecniche sopra descritte si nota, infatti, che la centrifugazione consente di ottenere la massima concentrazione di biomassa (superando il 20% di TSS). Si tratta di prestazioni superiori al massimo ottenibile con i processi continui di filtrazione (si può ottenere in uscita 18% di TSS, partendo da una concentrazione in ingresso del 4%, come descritto in tabella 4.2).

A monte della centrifuga, è però necessario uno step che permetta di aumentare la concentrazione della corrente in ingresso come richiesto dalle esigenze tecnologiche, diminuendo quindi la portata da trattare ed il relativo costo di esercizio (Peters *et al.*, 2003). Allo scopo, si può prevedere l'utilizzo di una flocculazione o una filtrazione. Il problema maggiore individuato nella flocculazione è l'aggiunta di un elemento chimico che in qualche modo deve essere separato e recuperato a valle della separazione, portando altri problemi di natura processistica. Inoltre se si pensasse di riciclare tutto il flocculante con la massa acquosa alla fase di produzione bisognerebbe conoscere eventuali implicazioni che l'agente chimico può portare nell'ambiente di reazione. Per questa serie di motivi si è preferito considerare una configurazione di separazione in cui far precedere la centrifuga da uno stadio preliminare di filtrazione.

#### 4.2.5 Preconcentrazione con filtrazione tangenziale (TFF)

Facendo riferimento alle campagne sperimentali condotte da Danquah *et al.* (2009), relative a tecniche basate sulla TFF, utilizzando filtri con pori di dimensioni pari a 0.44  $\mu\text{m}$ , si arriva a una concentrazione massima del 8.8% di TSS. L'utilizzo di un flocculante polimerico ad alto peso molecolare (Danquah *et al.*, 2009) permette di ottenere risultati migliori, con una concentrazione finale che al massimo è pari al 15% di TSS. Se dal punto di vista della capacità di concentrazione, la flocculazione dà risultati migliori, si deve anche considerare che le rispettive concentrazioni di partenza sono diverse: 0.042% di TSS per la flocculazione, 0.06% di TSS per la TFF (Danquah *et al.*, 2009). Da questo punto di vista, un processo di produzione di microalghe basato sugli *open pond* potrebbe usare più favorevolmente uno schema di separazione basato sulla filtrazione; per il processo con fotobioreattori la scelta è indifferente.

Dal punto di vista dei consumi energetici, la TFF presenta le migliori prestazioni dal punto di vista energetico con 2.06 kWh/m<sup>3</sup> di energia consumata contro i 14.81 kWh/m<sup>3</sup> della flocculazione, che, a causa dei costi di distribuzione dell'agente flocculante, risulta più dispendiosa.

Inoltre, l'analisi economica mette in risalto che, nonostante un costo iniziale della TFF superiore, la valutazione del periodo di rimborso (*payback period*) e profitto dimostrano la sua maggiore profittabilità rispetto alla flocculazione (Danquah *et al*, 2009).

La soluzione adottata come treno di separazione nella prima fase sarà quindi composto da un primo passaggio in un filtro e un secondo passaggio in una centrifuga. In questo modo si assicura una concentrazione massima del 22 % TSS. Nella tabella 4.3 sono riassunti i dati principali delle due tecnologie scelte, la filtrazione (dati riferiti alla filtrazione tangenziale) e la centrifugazione (dati riferiti alla *decanter bowl*).

**Tabella 4.3** *Dati principali delle tecnologie scelte per la prima fase di separazione*

<b>Filtrazione (TFF)</b>		
Recupero di biomassa	%	70 – 89 <sup>(5)</sup>
Concentrazione finale	% TSS	8.88
Consumo energetico	kWh m <sup>-3</sup>	2.06
<b>Centrifugazione (<i>decanter bowl</i>)</b>		
Recupero	%	>95 (a 13000 · g)
Concentrazione finale	% TSS	22 (2 iniziale)
Consumo energetico	kWh m <sup>-3</sup>	8.0

### 4.3 Descrizione delle tecnologie per la seconda fase di separazione

Dopo aver individuato la prima fase della configurazione di separazione, necessaria per ottenere una preliminare concentrazione della soluzione contenente le microalghe, in questa sezione si vuole discutere il secondo stadio essenziale a rendere la biomassa conforme alle specifiche tecniche di concentrazione per l'estrazione dei lipidi. La scelta della tecnologia di separazione più opportuna dipende quindi dal metodo che verrà usato per l'estrazione. Come visto nel capitolo 1 attualmente si conoscono due metodi per estrarre l'olio dalle microalghe: un metodo cosiddetto a 'umido' ed uno a 'secco'. Il metodo a secco è ad oggi il più usato e per attuarlo è necessario avere una concentrazione molto alta della biomassa, superiore al 90% di TSS, equivalente ad una deidratazione totale della biomassa. Il metodo di estrazione da fase liquida invece prevede di estrarre a partire da una soluzione che può essere concentrata al 40% di TSS.

La scelta della via di estrazione si ripercuote anche sui costi, in quanto l'essiccazione totale della biomassa può essere raggiunta solamente con metodi termici che portino l'acqua a evaporazione e che risultano molto dispendiosi dal punto di vista energetico ed economico. La fase di essiccazione nel caso di estrazione a secco è responsabile di più del 70% dell'intero

consumo energetico (Lardon *et al*, 2009). Con l'estrazione a umido si toglie il consumo dovuto all'essiccazione e i consumi si abbassano notevolmente (Lardon *et al*, 2009, Xu *et al*, 2011).

Nel seguito della sezione, entrambe le configurazioni verranno analizzate, nonostante non sia possibile effettuare considerazioni conclusive sulla via a umido per la mancanza di informazioni consistenti in letteratura.

### 4.3.1 Deidratazione totale della biomassa

La deidratazione totale della biomassa, necessaria per l'estrazione dell'olio a secco, riceve in ingresso una miscela al 22% di TSS, dalla quale deve ottenere concentrazioni superiori al 90% di TSS. Sono disponibili una notevole varietà di tecniche che comprendono possono essere raggruppate in due tipologie: trattamenti meccanici e trattamenti termici. I trattamenti termici sono più efficaci e assicurano alti gradi di essiccazione ma al contempo comportano costi consistenti, proporzionali alla quantità d'acqua che si deve evaporare. I trattamenti meccanici sono solitamente più economici ma difficilmente alle consentono di raggiungere le percentuali di concentrazione di solidi richieste.

Nell'ottica di contenimento delle perdite d'acqua e dei costi, viene di seguito proposta una combinazione delle due tipologie, con un primo trattamento meccanico e un successivo trattamento termico. Sono state trovate conferme in letteratura di come questa possibilità la rappresenti una delle migliori soluzioni tecnologiche per avere un'alta efficacia di separazione. Nella tabella 4.4 sono riportate le specifiche di riferimento adottate in questa Tesi (Xu *et al*, 2011).

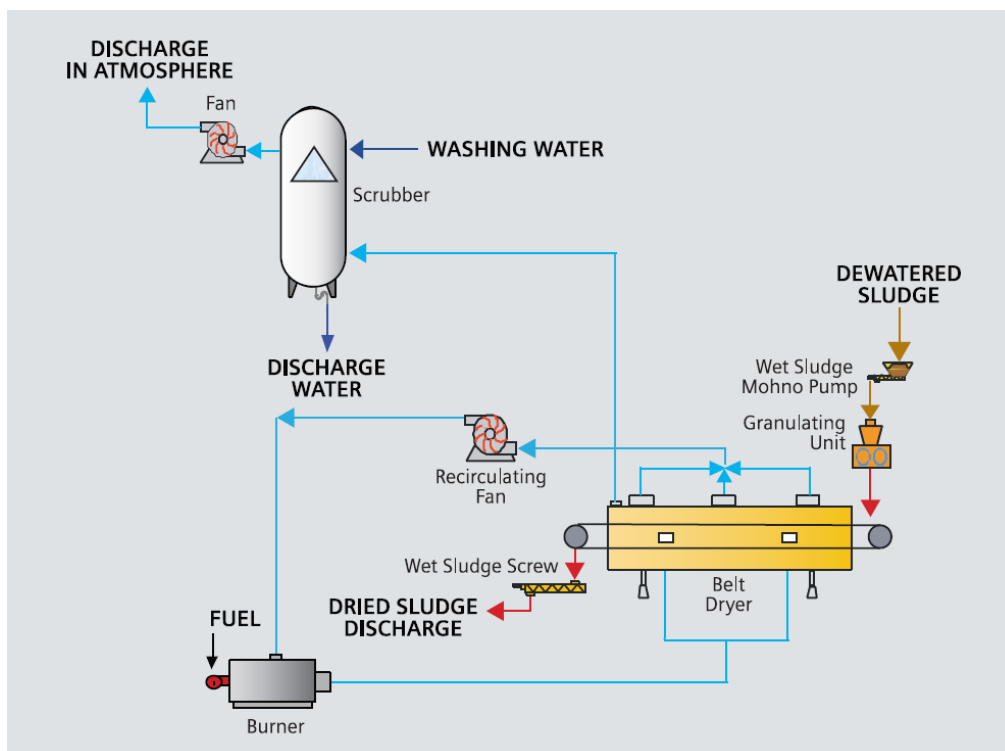
**Tabella 4.4** Consumo energetico degli stadi di disidratazione per produrre 1000 kg di microalghe (Xu *et al*, 2011). Il caso 1 è riferito all'applicazione del metodo termico subito dopo l'uscita dalla fase di produzione. Il caso 2 dopo la prima fase di separazione, il caso 3 dopo la separazione meccanica al 30%, il caso 4 con separazione meccanica al 50%..

Step	%TSS	Distribuzione del consumo energetico per la disidratazione			
		CASO 1	CASO 2	CASO 3	CASO 4
Uscita dalla fase di produzione	0.5 – 0.05	-	-	-	-
Uscita dalla 1^ fase di separazione	16	-	2.4 %	5.1 %	11.0 %
Metodo meccanico	30 - 50	-	-	7.9 %	17.1 %
Metodo termico	85	100 %	97.6 %	87.0 %	71.9 %
Consumo totale di energia		97.7 GJ	10.4 GJ	4.96 GJ	2.29 GJ

Nei casi 3 e 4, dove vi è uno step meccanico prima del trattamento termico, i costi si abbassano dato che una minor parte di acqua deve essere evaporata. Quindi si presuppone di avere un primo passaggio in un separatore (*dryer*) meccanico e successivamente un

essiccamento termico. Il *dryer* meccanico può essere rappresentato da una filtropressa, la quale elimina parte dell'acqua con uno schiacciamento meccanico della massa algale e permettendo di arrivare al 30% di solidi sospesi. La filtropressa, usata soprattutto negli impianti di depurazione, è composta da una serie di piastre o piatti (*plate*) alternate a tele (*frame*) che aderendo l'una all'altra formano delle camere, nelle quali si forma il pannello di fango disidratato. Il fango viene pompato ad elevate pressioni dentro il filtro. La fase solida viene trattenuta nelle intercapedini tra piatti e telai e dalla filtropressa esce la fase liquida, a basso contenuto di solidi sospesi.

La quantità di acqua che si può separare dalla biomassa dipende da come essa è distribuita tra acqua intracellulare ed extracellulare. Secondo studi di laboratorio (Xu *et al*, 2011) con la deidratazione meccanica si può arrivare al 30% di TSS poiché il resto dell'acqua è intracellulare e quindi non separabile semplicemente con una separazione liquido-solido. Per arrivare a valori superiori vicini al 50% di TSS sono allo studio nuove tipologie di *dryer* meccanici, già sperimentati in scala di laboratorio ma non ancora introdotte su larga scala (Jiang *et al*, 2010). Nella simulazione è stato preso un valore medio raggiungibile del 40% TSS dato lo sviluppo futuro che potranno avere queste tecnologie. I superiori livelli di essiccazione necessari per l'estrazione a secco sono quindi ottenibili solo con metodi termici.



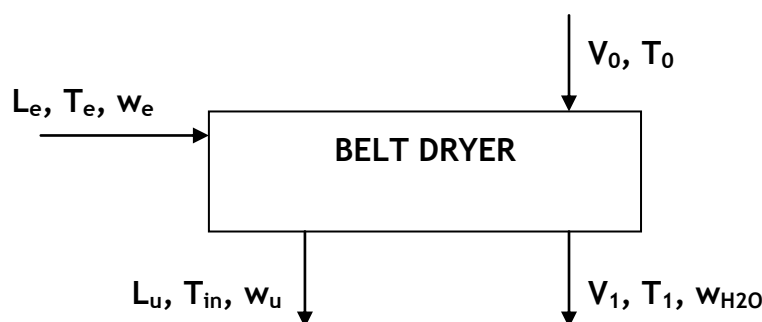
**Figura 4.3** Schema di processo del belt dryer riportato dall'azienda Siemens.

### 4.3.2 Metodi termici di essiccazione

Delle diverse apparecchiature disponibili per essiccare termicamente si è scelto di analizzarne due: un essiccatore a nastro (*belt dryer*) e un essiccatore a vapore (*steam tube dryer*).

Il *belt dryer*, spesso usato per l'essiccazione di fanghi provenienti da impianti di depurazione. Lo schema di processo riportato in figura 4.3 è preso dal sito dell'azienda produttrice di essiccatori per fanghi Siemens ([www.water.siemens.com](http://www.water.siemens.com)). Il *dryer* consiste in un nastro in movimento, sopra cui viene caricata la massa acquosa attraverso un granulatore. Dalla fornace parte la corrente di aria calda, che si trova a 120 - 150°C, la quale viene a contatto con la massa algale trasportata sul nastro. La distribuzione della biomassa deve essere uniforme per permettere una evaporazione dell'acqua con il massimo dell'efficienza possibile. La maggior parte dell'aria esausta viene riciclata, mentre una parte viene mandata al lavaggio (*scrubber*) per l'eliminazione di possibili inquinanti ed evitarne l'accumulo nella corrente riciclata.

Per analizzare i consumi energetici e stimare quindi la portata di aria calda necessaria si è impostato un bilancio energetico sul sistema riportato in figura 4.4. La corrente in entrata  $L_e$  [kg/h] contiene il 40% di biomassa ( $w_e$ ), mentre in uscita arriva ad una concentrazione del 90% ( $w_u$ ) nella corrente in uscita  $L_u$  [kg/h]. La corrente di aria calda  $V_0$  entra a 150°C con un umidità  $H$  dell'1% in peso ed esce strippando l'acqua evaporata.



**Figura 4.4** Schema del belt dryer con le portate in gioco.

Il termine  $T_0$  indica la temperatura in ingresso dell'aria calda, mentre  $T_1$  la temperatura in uscita della stessa. Il termine  $T_e$  è riferito alla temperatura con la quale l'alga entra nel *dryer*, mentre  $T_{in}$  è la temperatura interna al *dryer*, con la quale esce la corrente concentrata di alghe. Si possono definire i termini del bilancio termico per le specie in ingresso nel sistema: acqua, alga e aria calda.

L'apporto energetico ceduto all'alga  $Q_{ALGA}$  [kJ/h] è semplicemente la differenza di entalpia tra ingresso e uscita, come riportato nell'equazione (4.1):

$$Q_{ALGA} = L_e w_e C_p^{ALGA} (T_{in} - T_e) \quad (4.1)$$

Dove  $C_p^{ALGA}$  è il calore specifico dell'alga (kJ/kg/K). La corrente di aria segue lo stesso principio, e il suo apporto energetico  $Q_{ARIA}$  [kJ/h] è nell'equazione (4.2):

$$Q_{ARIA} = V_0 C_p^{ARIA} (T_0 - T_1) \quad (4.2)$$

dove  $C_p^{ARIA}$  è il calore specifico dell'aria (kJ/kg/K). L'apporto energetico dell'acqua è più complesso, in quanto entra in gioco la vaporizzazione che porta l'acqua dallo stato liquido a quello gassoso. Ci sarà quindi un termine relativo al calore da fornire all'acqua per essere scaldata da  $T_e$  a  $T_{in}$ , un termine che tenga conto della vaporizzazione e uno che consideri il calore da fornire per arrivare da  $T_{in}$  a  $T_1$ . In definitiva dall'equazione (4.3) possiamo ricavare la portata di calore  $Q_{H2O}$  [kJ/h]:

$$Q_{H2O} = (1 - w_u) L_u C_p^{H2O} (T_{in} - T_e) + w_{H2O} V_1 [\lambda_{vap}(T_1) + C_p^{H2O} (T_1 - T_{in})] \quad (4.3)$$

dove  $\lambda_{vap}$  è l'entalpia di vaporizzazione (kJ/kg),  $C_p^{H2O}$  è il calore specifico dell'acqua (kJ/kg/K),  $V_1$  è la portata di aria umida in uscita dal *dryer* (kg/h) la cui frazione di acqua è indicata da  $w_{H2O}$ .

La stazionarietà del sistema comporta che la quantità di calore fornita dall'aria calda sia pari a quella ceduta all'acqua e all'alga. Il bilancio finale risulta pertanto nella (4.4):

$$Q_{ARIA} - Q_{H2O} - Q_{ALGA} = 0 \quad (4.4)$$

Le incognite sono la frazione di acqua strappata dall'aria  $w_{H2O}$ , la portata di aria necessaria a soddisfare il bilancio  $V_0$ , la temperatura interna al *dryer*  $T_{in}$  e la temperatura in uscita dell'aria  $T_1$ . Nella tabella 4.5 sono riportati i dati riferiti alle portate.

**Tabella 4.5** Dati relativi alle correnti entranti e uscenti dal belt dryer

Portate (kg/h)	Frazioni ponderali	Temperature (°C)	Entalpie e $C_p$
$L_e = 6250$	$w_e = 0.40$	$T_e = 30$	$\lambda_{vap}(T_1) = 2256.4$ kJ/kg
$L_u = 2778$	$w_u = 0.90$	$T_{in} = 70$	$C_p^{H2O} = 4.186$ kJ/kg/K
$V_0^{tot} = 179829$	$w_{H2O} = 0.02$	$T_0 = 150$	$C_p^{alga}(T_e) = 2.088$ kJ/kg/K
$V_0^{aria} = 178031$		$T_1 = 100$	$C_p^{aria} = 1.02$ kJ/kg/K
$V_1 = 183302$			$H = 0.01$ kg <sup>H2O</sup> /kg <sup>air</sup>

Per risolvere il bilancio almeno due di queste devono essere fissate stimando a priori il loro possibile valore. La temperatura di uscita dell'aria si suppone essere quella di ebollizione dell'acqua alla pressione di esercizio (1 atm), quindi a 100°C. Si ipotizza quindi che il vapore



in uscita sia in saturazione e non ci sia surriscaldamento. La seconda variabile fissata è la temperatura all'interno del *dryer*, assumendo come primo valore di tentativo i 70°C.

La frazione di acqua nella corrente in uscita è calcolata a partire dalla portata di aria calda, una volta chiuso il bilancio. Con il risolutore di Excel<sup>®</sup> si è quindi impostata come funzione obiettivo il bilancio (4.4) andando a modificare la portata  $V_0$  riportata nella tabella 4.5. I risultati del bilancio energetico sono riportati nella tabella 4.6. La portata di acqua che viene strippata è il 2% della portata di aria che esce dal *dryer*, percentuale troppo bassa per pensare di poterla recuperare con una condensazione, dato che inoltre l'aria viene ricircolata. Possiamo verificare la concretezza dei calcoli andando a confrontare l'energia fornita dalla portata d'aria stimata con l'energia richiesta da *dryer* industriali.

**Tabella 4.6** Risultati del bilancio termico sul Belt Dryer ( $T = 80^\circ\text{C}$ )

<b>BILANCI</b>		
portata di acqua strippata ( $V_{1\text{W}_{\text{H}_2\text{O}}} = L_e - L_u$ )		
$V_{1\text{W}_{\text{H}_2\text{O}}} =$	3472	kg/h
$Q_{\text{ALGA}} =$	261009	kJ/h
$Q_{\text{ARIA}} =$	9171301	kJ/h
$Q_{\text{H}_2\text{O}} =$	8910292	kJ/h
<b>BILANCIO <math>Q_{\text{ARIA}} - Q_{\text{ACQUA}} - Q_{\text{ALGA}} = 0</math></b>		
F.OB. =	-1E-09	

Sul sito [www.water.siemens.com](http://www.water.siemens.com) è descritta un'apparecchiatura per l'essiccazione dei fanghi (*sludge belt dryer*) ed è riportato il calore necessario all'apparecchiatura per evaporare un chilogrammo di acqua, il quale risulta essere pari a 1441 Btu (3350 kJ per kg di acqua). Moltiplicandolo questo valore per la portata di acqua strippata otteniamo una quantità di energia necessaria pari a 11631.2 MJ/h. Confrontando il valore calcolato con il bilancio (8910.3 MJ/h) e quello riportato dal costruttore, si nota uno scostamento del 21% tra i due valori, consistente con il fatto che nel bilancio realizzato non si è considerata nessuna efficienza nello scambio termico. Si è eseguita, inoltre, una sensitività sui risultati ottenuti variando la temperatura all'interno del *dryer* tra i 50°C e i 90°C. La quantità di energia necessaria oscilla con un ampiezza del 3% sul valore massimo di 9267 MJ/h, rivelando la scarsa influenza delle incertezze sulla temperatura interna.

Lo *steam tube dryer* (STD) è una tipologia di essiccatore rotante (*rotary dryer*), composto da un cilindro rotante contenente dei tubi disposti in forma concentrica all'interno dei quali viene fatto fluire vapore. È un metodo indiretto per fornire calore, in quanto lo scopo dei tubi è di trasferire calore dal vapore al materiale posto all'interno del cilindro rotante, in modo da concentrare la massa acquosa. Una corrente di aria è mandata a contatto con la materia, in

controcorrente o in equicorrente, in modo aiutare il trasporto dell'acqua evaporata al di fuori del cilindro. Le caratteristiche tipiche di un STD sono state prese dal Couper *et al* (2005) e sono riportate in tabella 4.7.

**Tabella 4.7** Dati trovati in letteratura sulle prestazioni del sistema steam tube dryers.

<b>Steam Tube Dryers</b>	
T in ingresso	37 – 47 °C
T in uscita	77 – 82 °C
Quantità di acqua nel prodotto	11 %
Calore impiegato per kg prodotto	4960 kJ
Vapore consumato per kg prodotto	3.33 kg

Considerando la portata di prodotto che si vuole trattare (2778 kg/h) possiamo sapere la quantità di calore richiesta dal *dryer* per ottenere un'alga concentrata all'89% e risulta una portata energetica pari a 13778 MJ/h. Il vapore necessario per trattare questa portata è pari a 9250 kg/h.

Si può concludere che la quantità di calore scambiata dai due apparecchi è pressoché simile, mentre è molto diversa l'efficienza con cui viene utilizzato il vapore, dato che nello STD ne serve molto meno. Il *belt dryer* però assicura una ricircolazione del vapore che quindi non va perso ma rimane nel processo.

### 4.3.3 Estrazione con via a umido

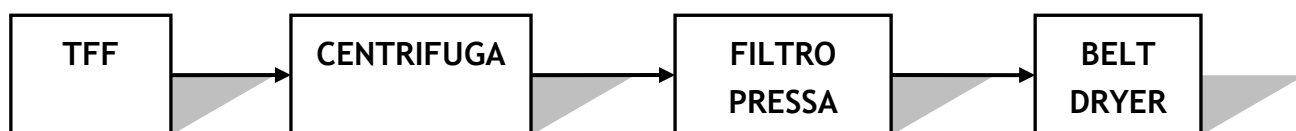
Nel caso in cui l'estrazione dei lipidi avvenga tramite la via a umido non è necessario operare un trattamento termico, è sufficiente arrivare a un grado di concentrazione del 40% di TSS. L'acqua che rimane nel prodotto ad ogni modo non sembra recuperabile. L'estrazione a umido avviene tramite una distruzione delle cellule e un'aggiunta di un solvente, che può essere ad esempio una miscela di cloroformio e metanolo (Lee *et al*, 2010). Non sembra ragionevole tentare di recuperare questa quantità di acqua poiché la si dovrebbe separare dal solvente aggiungendo costi per recuperare una percentuale di acqua dello 0.3 – 0.4% sul totale dell'acqua trattata.

## 4.4 Riassunto della fase di separazione

In questo capitolo si è descritto come deve essere strutturata la parte di processo dedicata alla separazione della biomassa dalla fase liquida. Le due fasi successive di *harvesting* e *drying* sono state analizzate e per ognuna sono state indicate le tecnologie migliori e l'ordine con cui utilizzarle (in figura 4.4 sono schematizzati i vari passaggi). La logica è sempre stata quella di

riuscire a recuperare più acqua possibile da poter ricircolare alla fase di produzione. I dati ottenuti sono stati poi usati per dare un'efficienza alle fasi di separazione nella simulazione di processo descritta nel capitolo precedente.

Per la prima fase si è deciso di operare un doppio passaggio di separazione: il primo con una filtrazione tangenziale per portare la concentrazione dai valori di 0.5% di TSS a valori superiori all'8% e un secondo passaggio per portare la concentrazione dall'8% al valore finale del 22% di TSS. In questo modo si riesce a recuperare gran parte dell'acqua separata e riciclarla al reattore senza problemi.



**Figura 4.4** *Diagramma riassuntivo dei passaggi di separazione.*

La seconda fase di separazione è anch'essa composta da due passaggi: il primo passaggio in un separatore meccanico, una filtropressa, che porta la concentrazione al 30% e ipotizzando sviluppi di nuove tecnologie già provate in sperimentale si potrebbe arrivare al 50%; il secondo passaggio è necessario nel caso si voglia estrarre a secco e prevede l'uso di un metodo termico. Sono state analizzate due tecnologie dal punto di vista energetico. Entrambe assicurano una concentrazione vicina al 90%, la quale è necessaria per l'estrazione a secco.

Tra le due soluzioni non è semplice stabilire quale dei due sia migliore, servirebbero dati più specifici sui consumi e occorrerebbe conoscere la scheda tecnica dell'apparecchio specifico.



# Conclusioni

La possibile diminuzione delle fonti fossili e le problematiche ambientali che derivano dal loro sfruttamento rendono di vitale importanza lo studio di fonti di energia alternativa. Le microalghe rappresentano una risorsa di enorme potenziale per lo sviluppo di biocarburanti di terza generazione, ma presentano ancora molti punti interrogativi, soprattutto sulla loro realizzazione a livello industriale. La ricerca in letteratura ha evidenziato come ci siano ancora molti sviluppi da effettuare per rendere il processo competitivo e vantaggioso su vasta scala. Nonostante questo la tecnologia è promettente per il futuro, soprattutto in relazione agli altri biocarburanti. I biocarburanti di prima e seconda generazione infatti richiedono entrambi l'uso di terreno agricolo, terreno che viene così sottratto al settore agroalimentare. Nell'ottica di sostituire gradualmente tutto il carburante di origine fossile con fonti di energia biologiche questo è un problema molto rilevante. Le alghe sono una soluzione dato che necessitano di minore superficie e non richiedono l'uso di terreno agricolo.

Tra i diversi aspetti critici che le microalghe presentano (consumo energetico, emissioni di GHG, consumi d'acqua) questo lavoro di Tesi è stato incentrato sui consumi d'acqua e come si comportino le diverse tecnologie di produzione. Sono stati analizzati due processi: uno basato sulla tecnologia dei fotobioreattori chiusi, modellato al simulatore a partire da dati cinetici di laboratorio; un secondo processo basato su un sistema di produzione all'aperto (*open pond*), dove con dei bilanci di materia si sono determinate le portate in gioco. Si è determinata la differenza di consumi idrici tra i due processi e si è evidenziato come il processo con fotobioreattore abbia consumi di circa 10 kg di acqua per kg di olio prodotto, mentre il processo con vasche aperte abbia un consumo idrico di circa 500 kg di acqua per kg di olio prodotto. Di questa quantità circa il 50% è imputabile all'evaporazione. Per il processo con fotobioreattore la portata maggiore è quella dovuta al reintegro che deve sopperire alle altre perdite d'acqua. È comunque una quantità importante perché deve essere acqua fresca, non salata, per non aumentare eccessivamente la salinità del sistema di reazione.

È stato inoltre analizzato il sistema produttivo con un approccio teorico basato sull'efficienza fotosintetica. Si è evidenziato come essa influenzi il livello di produzione e la superficie necessaria. I fotobioreattori hanno efficienza maggiori e questo ne aumenta la produttività, rendendo tale tecnologia la più premettente per uno sviluppo industriale intensivo.

Ampio spazio è stato dedicato alla analisi della fase di separazione, un aspetto tecnologico molto importante del processo che presenta ancora molte zone di incertezza. La scelta delle tecnologie migliori è influenzata dalla tipologia di alga, dal processo di produzione a monte e dal processo di estrazione a valle. Non è facile quindi stabilire un modo univoco per separare la biomassa, si dovrà valutare caso per caso quale sia la scelta tecnologica migliore. In questo

lavoro di Tesi si sono analizzate diverse tecnologie e si è composto un treno di separazione con l'obiettivo principale di recuperare quanta più acqua possibile da poterla riciclare alla fase di produzione. La scelta è stata fatta anche su considerazioni economiche di carattere generale derivate dalla letteratura.

Il futuro del processo di produzione di olio da microalghe è ancora incerto. Una volta stabilito che l'impatto sulle risorse idriche è minore con l'uso dei fotobioreattori chiusi, rimane da analizzare il consumo energetico e ottimizzarlo. I fotobioreattori hanno ancora costi elevati rispetto ad altre tecnologie, quindi un primo aspetto deve essere quello di migliorarne ulteriormente l'efficienza produttiva. Per quanto riguarda il processo devono essere analizzati nel dettaglio i consumi della fase di separazione e la fase di estrazione. Dal punto di vista economico, invece, l'analisi deve essere fatta a partire da una logica di "bioraffineria", ovvero recuperare prodotti ed energia da tutta la biomassa trattata. La biomassa spenta a valle dell'estrazione dei lipidi, ad esempio, può essere impiegata per una digestione anaerobica e produrre metano. Tutti i possibili prodotti devono essere considerati per arrivare ad ottenere un processo vantaggioso da tutti i punti di vista.

# Riferimenti bibliografici

- Amaro H.M., Catarina Guedes A., Xavier Malcata F. (2011) Advances and perspective in using microalgae to produce biodiesel. *Applied Energy*, **88**, 3402-3410.
- Andrich G., Nesti U., Venturi F., Zinnai A., Fiorentini R. (2005) Supercritical fluid extraction of bioactive lipids from the microalga *Nannochloropsis* sp. *European Journal of Lipid Science and Technology*, **107**, 381–386.
- Batan L., Quinn J., Willson B., Bradley T. (2010) Net Energy and Greenhouse Gas Emission Evaluation of Biodiesel Derived from Microalgae. *Environmental Science & Technology*, **44**, 7975-7980.
- Brennan L., Owende P. (2010) Biofuels from microalgae—A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **14**, 557-577.
- Bligh E.G., Dyer W.J. (1959) A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Phys.*, **37**, 911–917.
- BP Energy Outlook (2011)
- Chen C.Y., Yeh K.L., Aisyah R., Lee D.J., Chang J.S. (2011) Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review. *Bioresource Technology*, **102**, 71-81.
- Cheng-Wu Z., Zmora O. Kopel R., Richmond A. (2001) An industrial-size flat plate glass reactor for mass production of *Nannochloropsis* sp.(Eustigmatophyceae). *Aquaculture*, **195**, 35-49.
- Chisti Y. (2007) Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances*, **25**, 294-306.
- Chisti Y. (2008) Biodiesel from microalgae beats bioethanol. *Trends In Biotechnology*, **26**, 3, 126-131.
- Chisti Y., Moo-Young M. (1986) Disruption of microbial cells for intracellular products. *Enzyme Microbial Technology*, **8**, 194–204.
- Clarens A.F., Resurrection E.P., White M.A., Colosi L.M. (2009) Environmental life cycle comparison of algae to other bioenergy feedstock. *Environ. Sci. Technol*, **44**, 1813-1819.
- Cooney M.J., Young G., Pate R. (2011) Bio-oil from photosynthetic microalgae: Case study. *Bioresource Technology*, **102**, 166-177.
- Couper J.R., Penney W.R., Fair J.R., Walas S.M. (2005) *Chemical process equipment – Selection and Design*. Gulf Professional Publishing. Burlington, MA, USA.
- Danquah M.K., Ang L., Uduman N., Moheimani N., Forde G.M. (2009) Dewatering of microalgal culture for biodiesel production: exploring polymer flocculation and tangential flow filtration. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **84**, 1078-1083.

- Demirbas A. (2011) Production of Biodiesel from Algae Oils, *Energy Sources, Part A*, **31**, 163-168.
- Eriksen N.T. (2008) The technology of microalgal culturing. *Biotechnol. Lett.*, **30**, 1525-1536.
- Folsom Murphy C., Allen D.T. (2011) Energy-Water Nexus for Mass Cultivation of Algae. *Environmental Science & Technology*, **45**, 5861-5868.
- Geciova J., Bury D., Jelen P. (2002) Methods for disruption of microbial cells for potential use in the dairy industry - a review. *International Dairy Journal*, **12**, 541-553.
- Halim R., Gladman B., Danquah M.K., Webley P.A. (2011) Oil extraction from microalgae for biodiesel production. *Bioresource technology*, **102**, 178-185.
- Halim R., Harun R., Danquah M.K., Webley P.A. (2012) Microalgal cell disruption for biofuel development. *Applied Energy*, **91**, 116-121.
- Hoekstra A.Y., Chapagain A.K. (2007) Water footprints of nations: water use by people as a function of their consumption pattern. *Water Resour Manage*, **21**, 35-48.
- Hu Q., Sommerfeld M., Jarvis E., Ghirardi M., Posewitz M., Seibert M., Darzins A. (2008) Microalgal triacylglycerols as feedstocks for biofuel production: perspectives and advances. *The Plant Journal*, **54**, 621-639.
- Huntley M, Redalje D. (2007) CO<sub>2</sub> mitigation and renewable oil from photosynthetic microbes: a new appraisal. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, **12**, 573-608.
- Jiang L., Luo S., Fan X., Yang Z., Guo R (2011) Biomass and lipid production of marine microalgae using municipal wastewater and high concentration of CO<sub>2</sub>. *Applied Energy*, **88**, 3336-3341.
- Khoo H.H., Sharatt P.N., Das P., Balasubramanian R.K., Naraharisetti P.K., Shaik S. (2011) Life cycle energy and CO<sub>2</sub> analysis of microalgae-to-biodiesel: Preliminary results and comparisons. *Bioresource Technology*, **102**, 5800-5807.
- Kunjapur A.M., Eldridge R.B. (2010) Photobioreactor Design for Commercial Biofuel Production from Microalgae. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **49**, 3516-3526.
- Lardon L., Helias A., Sialve B., Stayer J.P., Bernard O. (2009) Life-cycle assessment of biodiesel production from microalgae. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 6475-6481.
- Lee J.Y., Yoo C., Jun S.Y., Ahn C.Y., Oh H.M. (2010) Comparison of several methods for effective lipid extraction from microalgae. *Bioresource technology*, **101**, S75-S77.
- Mohn H.F. (1978) Improved Technologies for Harvesting and Processing of Microalgae and their impact on production costs. *Arch. Hydrobiol. Bech. Ergebn. Lemnol.*, **11**, 228.
- Molina Grima E., Belarbi E.H., Fernandez F.G.A., Medina A.R., Chisti Y. (2003) Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics. *Biotechnol Adv.*, **20**, 491-515.



- Molina Grima E., Robles Medina A., Gimenez Gimenez A., Sanchez Perez J.A., Garcia Camacho F., Garcia Sanchez J.L. (1994) Comparison between extraction of lipids and fatty acids from microalgal biomass. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **71**, 9, 955-959.
- Murray J., King D. (2012) Climate policy: Oil's tipping point has passed. *Nature*, **481**, 433-435.
- Norsker N.H., Barbosa M.J., Vermuë M.H., Wijffels R.H. (2011) Microalgal production — A close look at the economics. *Biotechnology Advances*, **29**, 24-27.
- Peters M.S., Timmerhaus K.D., West R.E. (2003) Plant Design and Economics for Chemical Engineers. *McGraw-Hill*. New York.
- Posten C. (2009) Design principles of photo-bioreactors for cultivation of microalgae. *Eng. Life Sci.*, **3**, 165-177.
- Razon L.F., Tan R.R. (2011) Net energy analysis of the production of biodiesel and biogas from the microalgae: *Haematococcus pluvialis* and *Nannochloropsis*. *Applied Energy*, **88**, 3507-3514.
- Rafferty K. (1998) Aquaculture Chapter 15, *Geothermal Direct Use Engineering and Design Guidebook, Third Edition*, Geo-Heat Center, Oregon Institute of Technology, Klamath Falls, OR, USA.
- Rodolfi L., Chini Zittelli G., Bassi N., Padovani G., Biondi N., Bonini G., Tredici M.R. (2009) Microalgae for Oil: Strain Selection, Induction of Lipid Synthesis and Outdoor Mass Cultivation in a Low-Cost Photobioreactor. *Biotechnology and Bioengineering*, **102**, 100-112.
- Rosenberg J.N., Mathias A., Kerth K., Betenbaugh M.J., Oyler G.A. (2011) Microalgal biomass production and carbon dioxide sequestration from an integrated ethanol biorefinery. *Biomass and Bioenergy*, **35**, 3865-3876.
- Sciortino A. (2011) *Report*. DIPIC, Università di Padova, Italia.
- Seth S., Agrawal Y.C., Ghosh P.K., Jayas D.S., Singh B.P.N. (2007) Oil extraction rates of soya bean using isopropyl alcohol as solvent. *Biosystems Engineering*, **97**, 209-217.
- Sheehan J., Dunahay T., Benemann J., Roessler P. (1998) A Look Back at the U.S. Department of Energy's Aquatic Species Program: Biodiesel from Algae. U.S. Department of Energy's Office of Fuels Development, USA.
- Shelef G. A., Sukenik A., Green M. (1984) Microalgae harvesting and processing: A literature review, *Report, Solar Energy Research Institute*, Golden Colorado, SERI/STR-231-2396.
- Shuttleworth J.W. (2007) Putting the 'vap' into evaporation. *Hydrology & Earth System Sciences*, **11**, 210-244.
- Sukenik A., Bilanovic D., Shelef G. (1988) Flocculation of microalgae in brackish and seawaters. *Biomass*, **15**, 187-199.

- Uduman N., Qi Y., Danquah M.K., Forde G.M., Hoadley A. (2010) Dewatering of microalgal cultures: a major bottleneck to algal-based fuels. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, **2**, 012701.
- Valiantzas J.D. (2006) Simplified version for the Penman evaporation equation using routine weather data. *Journal of Hydrology*, **331**, 690-702.
- Weyer K.M., Bush R.B., Darzins A., Willson B.D. (2010) Theoretical maximum algal oil production. *Bioenergy Resource*, **3**, 204-213.
- Xu L., Brilman D.W.F., Withag J.A.M., Brem G., Kersten S. (2011) Assessment of a dry and a wet route for the production of biofuels from microalgae: Energy balance analysis. *Bioresource Technology*, **102**, 5113-5122.
- Xu L., Weathers P.J., Xiong X.R., Liu C.Z. (2009) Microalgal bioreactors: challenges and opportunities. *Eng. Life Sci.*, **3**, 178-189.
- Yang J., Xu M., Zhang X., Hu Q., Sommerfeld M., Chen Y. (2010) Life-cycle analysis on biodiesel production from microalgae: water footprint and nutrients balance. *Biosource Technology*, **102**, 159-165.

Siti Web:

[www.water.siemens.com](http://www.water.siemens.com)

(ultimo accesso Dicembre 2011)

[www.arpa.veneto.it/datirete.htm](http://www.arpa.veneto.it/datirete.htm)

(ultimo accesso Dicembre 2011)