

Università degli Studi di Padova  
Dipartimento di Ingegneria Industriale  
Corso di Laurea Triennale in  
Ingegneria dell'Energia



## **Ruolo delle microalghe nella produzione di energia rinnovabile**

Relatore Prof. Mirto Mozzon  
Dipartimento di Ingegneria Industriale

Laureando Gaion Simone  
Matricola 1217511

Anno Accademico 2021/2022



# Indice

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Introduzione</b>                                   | <b>1</b>  |
| <b>1 Le proprietà delle microalghe</b>                | <b>3</b>  |
| <b>2 Biocombustibili</b>                              | <b>7</b>  |
| 2.1 Biodiesel . . . . .                               | 8         |
| 2.2 Bioetanolo . . . . .                              | 8         |
| 2.3 Biogas . . . . .                                  | 9         |
| <b>3 Coltivazione</b>                                 | <b>13</b> |
| <b>4 Tipi di PBR chiusi</b>                           | <b>19</b> |
| <b>5 Sistemi di ombreggiamento ed esempi</b>          | <b>23</b> |
| 5.1 Biq House . . . . .                               | 24        |
| 5.2 State Library of Queensland in Brisbane . . . . . | 27        |
| <b>6 Estrazione dei lipidi</b>                        | <b>31</b> |
| <b>7 Cianobatteri</b>                                 | <b>33</b> |
| <b>8 Idrogeno</b>                                     | <b>37</b> |
| <b>9 Trattamento delle acque reflue</b>               | <b>41</b> |
| <b>Conclusione</b>                                    | <b>45</b> |



# Introduzione

Una delle questioni decisive per l'umanità è la domanda di energia, anche e soprattutto in un'economia mondiale globalizzata. La politica energetica è perciò anche politica del potere, politica della pace, politica economica, politica interna ed estera e politica ambientale. L'ottenimento di energia è lo scopo della vita, ne permea tutti gli ambiti e si trova legittimamente al centro delle questioni politiche. È decisiva riguardo alla vita e alla salute, al benessere e alla povertà, alla libertà e non libertà in tutto il mondo. Ai fini dell'approvvigionamento di energia tutte le regole vengono infrante: globali, nazionali, culturali, economiche, etiche. Oltre ai problemi derivanti dalla limitatezza delle fonti non rinnovabili, un forte impulso verso lo sviluppo delle fonti rinnovabili deriva anche dai gravi problemi ambientali connessi al largo impiego di combustibili fossili. Il loro crescente impiego ha determinato il rilascio in atmosfera di enormi quantità di anidride carbonica, derivante dal carbonio originariamente intrappolato nel sottosuolo, con un rapido aumento della concentrazione atmosferica di CO<sub>2</sub> passato da circa 280 ppm (parti per milione) del periodo preindustriale alle attuali 380 ppm; la richiesta energetica è responsabile di due terzi delle emissioni totali di gas serra e dell'80% di CO<sub>2</sub>. Ricercatori di tutto il mondo concordano nel riconoscere una stretta correlazione fra l'aumento della concentrazione di CO<sub>2</sub> e l'aumento della temperatura media dell'atmosfera terrestre. Conseguentemente potrebbe aumentare anche il rischio di forti cambiamenti climatici, con una maggiore frequenza degli eventi meteorologici estremi, quali l'innalzamento del livello medio dei mari e la desertificazione di intere regioni, le cui prime manifestazioni sono visibili già oggi. [36]

Gas come la CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O vanno a tappare le cosiddette finestre di trasparenza, ovvero quei valori di lunghezza d'onda dei raggi solari per cui l'atmosfera è trasparente. In questo modo viene riflesso dall'atmosfera verso la terra molto più calore di quanto solo l'effetto serra naturale faccia, andando ad innalzare le temperature e producendo conseguenze catastrofiche.

La soluzione per cambiare la situazione attuale è trovare il modo di soddisfare tutti i nostri bisogni energetici in modo green, senza emettere sostanze inquinanti. Risulta quindi chiaro che, dovendo sopperire in modo sostenibile al fabbisogno energetico, è necessario sfruttare più tecnologie possibili e in modo quanto più efficiente; da qui l'importanza delle microalghe viste la loro resa e le loro potenzialità.

# Capitolo 1

## Le proprietà delle microalghe

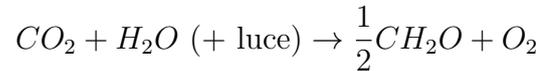
Le microalghe sono organismi unicellulari fotosintetici che si possono trovare in colonia o come singoli organismi e, a seconda della specie, le dimensioni possono variare da pochi micrometri a qualche centinaio. Il ruolo delle microalghe riguardante la loro attività fotosintetica è fondamentale per la vita sulla Terra: si stima che esse producano il 30-50% dell'ossigeno atmosferico assorbendo per poter crescere anidride carbonica, ovvero il maggior gas ad effetto serra, e sintetizzando nuova sostanza organica [8]. La biodiversità delle microalghe è enorme: le specie esistenti sono all'incirca tra 200.000 e 800.000. La loro caratteristica più importante è la capacità di realizzare una reazione fotosintetica in una singola cella, senza necessità di un sistema linfatico come accade nelle piante. [34]

La grande mutevolezza delle specie le rende in grado di crescere in ambienti anche molto diversi tra loro: in acque dolci e pulite, salate o di scarto; in questo modo è più facile attuare il riciclo delle acque e l'impatto sulla disponibilità delle risorse viene ridotto. Virtualmente l'utilizzo di biocombustibili da microalghe non produce CO<sub>2</sub>, poiché nella conversione in energia viene liberato lo stesso quantitativo di anidride che è stato prelevato durante la fase di crescita e immagazzinato nelle cellule algali. Il diossido di carbonio, inoltre, rappresenta un fattore migliorativo per l'attività della biomassa.

Mediante il meccanismo di fotosintesi clorofilliana le biomasse trasformano l'energia solare in energia chimica agendo quindi come una complessa forma di accumulo. D'altronde sono state le sostanze organiche vegetali ed animali che, intrappolate sotto la crosta terrestre o sotto il livello dei mari per milioni di anni, sono andate a formare i combustibili fossili come gas naturale, petrolio e carbone. La conversione energetica avviene attraverso la clorofilla, un pigmento di colore verde che ricopre le microalghe e le foglie delle piante. Quest'ultima attiva la con-

versione chimica sfruttando la radiazione solare, l'acqua e l'anidride carbonica e sintetizzando l'ossigeno liberato nell'aria.

La fotosintesi è descritta da questa equazione:



Questo processo converte l'energia della luce in energia chimica (ATP e NADPH), che viene poi utilizzata dalle cellule per sintetizzare carbonio organico a partire da carbonio inorganico disciolto, ovvero anidride carbonica.

Tutte le fonti di energia rinnovabili (escludendo l'energia ricavabile dalle maree) dipendono in ultima analisi dal flusso di energia radiante solare. La potenza radiante che colpisce il nostro pianeta ammonta a  $5,4 \times 10^6$  Ej/anno e di questa un terzo viene riflessa fuori dall'atmosfera, mentre la rimanente parte di  $3,8 \times 10^6$  Ej/anno viene assorbita dalla terra. Quest'ultimo valore è pari a quasi 8000 volte il consumo totale mondiale, di 480 Ej/anno. [8] Da questo valore così alto di energia entrante scaturisce l'interesse riguardo le microalghe, in quanto l'energia potenziale estraibile dalla biomassa marina è di più di 100 EJ (exajoule,  $10^{18}$  joule) mentre coltivando in terreni tradizionali si raggiungono solamente i 22 EJ. La biomassa più utilizzata (il 60% del totale) è costituita da legname, impiegata molto nei paesi in via di sviluppo per cucinare, illuminare e riscaldare attraverso combustione in fuochi aperti o caldaie poco efficienti. Tutto ciò desta preoccupazione circa la sostenibilità delle biomasse utilizzate in questo modo, poiché per essere effettivamente a impatto zero bisognerebbe far crescere la stessa quantità di vegetali che si utilizzano nella combustione.

Gli organismi più antichi del mondo, ovvero le alghe, possono aiutare in questo senso, infatti crescono e si riproducono più facilmente e più velocemente rispetto alle biomasse tradizionali. [35] La scelta della specie di microalga da far crescere dipende da vari fattori quali resistenza, ritmo di crescita, quantità di lipidi contenuti nelle cellule algali etc. I ceppi più utilizzati che meglio soddisfano questi requisiti sono *Isochrysis galbana*, *Nannochloropsis* e *Tetraselmis* [16]. La quantità di biocombustibile ottenibile dipende dalla percentuale di olio contenuto nelle microalghe che può assumere valori molto alti, mediamente attorno al 50% e giungendo anche all'80% [19].

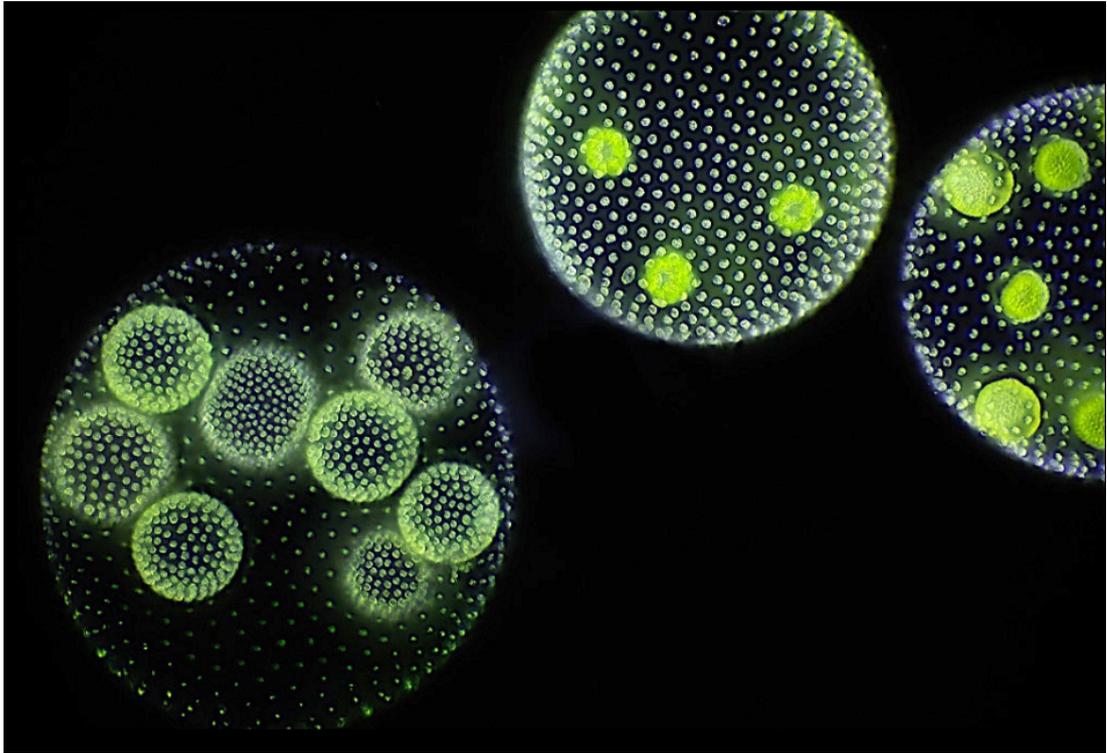


Figura 1.1: *Volvox aureus*



## Capitolo 2

# Biocombustibili

Sfruttare le microalghe come fonte energetica alternativa è una scelta vantaggiosa grazie alla loro resa: possono infatti essere estratti fino a 19.000 litri di biocombustibili per acro all'anno. Questi microrganismi sono studiati da tempo e utilizzati in campo energetico fin dalla crisi petrolifera degli anni '70, ma negli ultimi anni l'attenzione su di essi è aumentata notevolmente in quanto hanno il potenziale di sostituire i combustibili fossili grazie alla loro resa e al fatto che non abbiano bisogno di terreno ma solamente di acqua, luce solare e anidride carbonica. Uno studio del 2007 portato avanti dal Dr. Yusuf Chisti afferma che se si utilizzasse per la produzione di biocombustibili un terreno grande quanto il 3% della superficie degli Stati Uniti sarebbe possibile far fronte al 50% della richiesta energetica per quanto riguarda i trasporti all'interno del territorio americano; utilizzando olio di palma per lo stesso motivo sarebbe necessario utilizzare un terreno pari al 24% [38].

Altri vantaggi di questi microrganismi riguardano la possibilità di assorbimento della CO<sub>2</sub> direttamente dalle industrie dopo alcuni filtraggi e la fine del dibattito tra la terra coltivata a fini energetici e a fini alimentari; oltre a ciò, le microalghe sono capaci di prosperare in un ampio range di condizioni, resistendo ad alti valori di temperatura, pH e salinità.

Con l'avvento delle microalghe si giunge alla terza generazione di biocombustibili, che vengono sintetizzati facendo fermentare gli acidi grassi presenti nella biomassa. Nella prima generazione si utilizzavano coltivazioni ad hoc, cresciute con scopi energetici utilizzando principalmente mais, colza e canna da zucchero, il che fece nascere il dibattito cibo-energia per quanto riguarda i terreni occupati. La seconda generazione, invece, sfrutta scarti agricoli e forestali, colture non edibili o porzioni non utilizzabili di piante. In questi casi perlopiù si alimentano le piccole

utenze, non raggiungendo scale di produzione molto elevate.

I biocombustibili si dividono in diverse categorie in base ai processi a cui viene sottoposta la biomassa: biodiesel, bioetanolo, biogas e biodrogeno.

## 2.1 Biodiesel

Biodiesel, estere metilico vegetale (EMV): da piante oleaginose come colza, senape o soia viene spremuto l'olio meccanicamente o attraverso solventi, e viene successivamente fatto reagire con metanolo o etanolo e soda caustica che agisce da catalizzatore. La reazione con alcol è detta transesterificazione e si tratta della rottura delle molecole dei trigliceridi, ossia degli acidi grassi che caratterizzano l'olio vegetale, abbassando la viscosità dei derivati oleosi da 70-80 cSt (centi-stokes) fino a 5-7 cSt, grandezza simile a quella del gasolio.

Utilizzando microalghe come materia prima si estraggono attraverso solventi gli acidi grassi liberi convertendoli poi in acidi grassi metilati. Utilizzando la transesterificazione viene successivamente abbassato il peso molecolare convertendoli in esteri metilici/etilici [11].

Esistono più motivazioni per cui prediligere il biodiesel rispetto al normale gasolio:

- assenza di zolfo, inquinante atmosferico;
- maggior concentrazione di ossigeno, 10% in più, andando a migliorare la combustione;
- numero di cetano più alto e conseguente accensione più veloce del motore;
- numero di cetano più alto e conseguente accensione più veloce del motore;
- numero di cetano più alto e conseguente accensione più veloce del motore;
- punto di infiammabilità più alto (120°C invece che 70°C), dando più sicurezza nello stoccaggio e nel trasporto;
- contenuto minore di composti aromatici e carbonio.

## 2.2 Bioetanolo

Bioetanolo: si ottiene dalla fermentazione di biomasse, siano esse di scarto o provenienti da colture dedicate. Le piante utilizzate sono solitamente colture

zuccherine come la canna da zucchero o cereali amidacei come il mais. Nel primo caso si aggiunge lievito di birra per stimolare la fermentazione e poi viene distillata la parte liquida producendo etanolo.

I cereali, invece, vengono macinati, si aggiunge acqua e si porta il composto ad alte temperature. Dopo ciò si utilizzano enzimi (amilasi) per trasformare gli amidi in zuccheri semplici che sono atti alla fermentazione alcolica. Si distilla, quindi, l'etanolo.

Per quanto concerne l'utilizzo delle microalghe, un consorzio dell'Unione Europea ha fatto partire il progetto DEMA (Direct Ethanol from MicroAlgae) per produrre bioetanolo utilizzando i cianobatteri (microalghe verdi-azzurre). Esso riunisce nove partner provenienti dai 6 paesi dell'UE, sia dal mondo industriale che accademico. È coordinato dall'università di Limerick in Irlanda ed è iniziato nel dicembre 2012 per poi concludersi nel maggio 2017.

Il risultato ottenuto è la modifica genetica del cianobatterio alterando le reazioni chimiche che avvengono nelle cellule e alzandone la tolleranza all'etanolo, che avrebbe un effetto negativo sul tasso di crescita. Inoltre si è giunti a un miglioramento delle tecnologie a membrana per la separazione del biocombustibile, producendo bioetanolo con concentrazione di 50 g/l derivato direttamente da acqua, energia radiante e CO<sub>2</sub>. Lo scopo dello studio è di attuare questo processo a meno di 0,40€/l e quindi di sostituire completamente il bioetanolo derivante da coltivazioni tradizionali [10].

## 2.3 Biogas

È costituito prevalentemente da metano e anidride carbonica, oltre a piccole quantità di altri gas. La produzione avviene sfruttando biomassa derivante da scarti biologici, rifiuti, reflui zootecnici, etc., dove in assenza di ossigeno in un reattore si attivano enzimi e batteri specializzati che fermentano la biomassa dando biogas. La sostanza organica viene trasformata dai microrganismi prima in acido acetico, anidride carbonica e idrogeno e poi in metano.

In Svizzera al Paul Scherrer Institute di Villigen (PSI) e al Politecnico di Losanna (EPFL) si è studiato l'inserimento delle microalghe in questo campo utilizzandole come biomassa e sfruttando il diossido di carbonio prodotto per la crescita di nuova massa microalgale. Vengono riutilizzati per lo stesso motivo anche i nutrienti rilasciati nella conversione anaerobica della sostanza nel bioreattore. Il

liquido proveniente dai reattori è ricco di sostanza organica e viene convertito in gas attraverso la gassificazione idrotermica, ovvero scaldandolo ad alta temperatura in condizioni di alta pressione.

Ottenere biocombustibili sotto forma di biogas attraverso la digestione anaerobica, tecnologia matura già molto in uso nell'industria, risulta vantaggioso in quanto permette di evitare la disidratazione della biomassa, cosa che richiederebbe molta energia.

Il biogas prodotto da microalghe è caratterizzato da un'alta percentuale di metano (50-70% in volume), comprende poi CO<sub>2</sub> e tracce di composti organici volatili, ammoniaca e idrogeno solforato. Il vantaggio del biogas consiste nel fatto che il metano possiede un potere calorifico su base massica maggiore rispetto ai combustibili liquidi come bioetanolo e biodiesel [12]; in più il processo è semplice, pulito e il rapporto tra l'energia prodotta e quella in input è elevato, motivo per cui è una tecnologia molto utilizzata per il trattamento dei flussi di rifiuti organici. In questo caso grazie alla digestione anaerobica viene abbattuta la materia organica recuperando i nutrienti di cui si nutrono le microalghe.

L'argomento del bioidrogeno verrà trattato in un capitolo a sé.

Per scegliere il tipo di conversione chimica da attuare, e quindi la qualità della forma di energia che si rende disponibile, è necessario valutare alcuni parametri della biomassa:

- contenuto di umidità: se la conversione è biochimica si possono utilizzare biomasse con alti tassi di umidità mentre nei termochimici serve un basso contenuto;
- contenuto di carbonio fisso: valuta le due forme in cui l'energia chimica è immagazzinata, ovvero come carbonio fisso e come sostanze volatili. Le sostanze volatili sono la porzione che può essere trasformata in gas scaldando la biomassa, mentre dopo che sono state rilasciate si valuta ciò che rimane come carbonio fisso;
- composizione chimica: si valuta il contenuto di elementi chimici fondamentali con i rapporti C/N, O/C, H/C;
- densità: tiene conto della quantità di energia prodotta rapportata al volume occupato, incidendo sui costi di trasporto;

- potere calorifico: differenza tra l'entalpia dei prodotti e l'entalpia dei reagenti, valuta l'energia chimica estraibile da un combustibile.

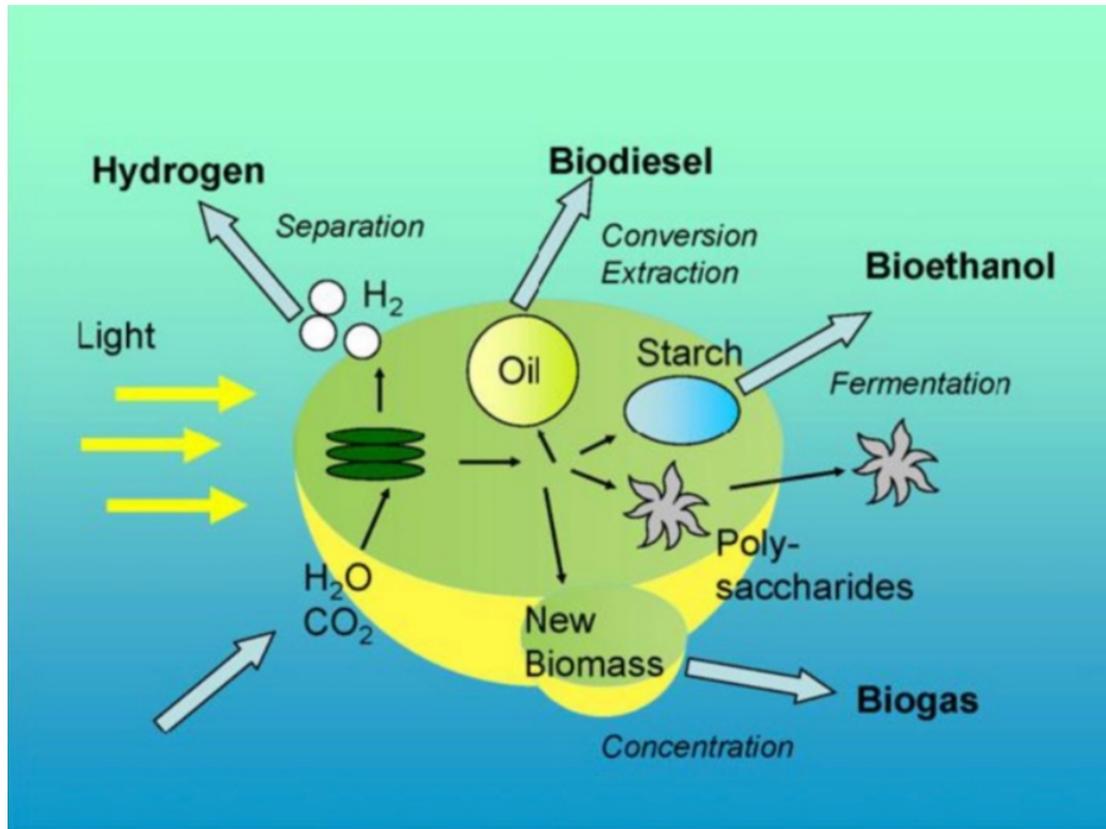


Figura 2.1: Schema riassuntivo dei combustibili potenzialmente derivabili dalla biomassa



# Capitolo 3

## Coltivazione

I sistemi in cui far crescere le microalghe sono detti fotobioreattori (PBR) e ne esistono di due tipi: aperti o chiusi. I sistemi aperti, che si presentano come piscine profonde 15-30 cm, sono stati i primi sistemi ad ospitare microalghe. Essendo aperti, però, si ha poco controllo su valori come la temperatura, il pH, la pressione di  $O_2$  e  $CO_2$ . Altri svantaggi riguardano la difficoltà nel mantenere l'isolamento dall'ambiente esterno, l'evaporazione dell'acqua, la scarsa quantità di luce ricevuta rispetto ad altri sistemi e la necessità di larghe aree [23]. Queste caratteristiche li rendono vulnerabili alle condizioni meteorologiche. Di conseguenza questo tipo di sistema può essere utilizzato solamente per crescere le specie più resistenti.

Nei sistemi chiusi si punta a distribuire la radiazione solare su una superficie fotosintetica maggiore, in modo da raggiungere tassi di crescita più alti. Si massimizza all'interno di questi dispositivi il rapporto area-volume, esponendo il più possibile la biomassa alla luce. Negli open-pond, al contrario, la superficie esposta al sole era limitata e la maggior parte della massa veniva "schermata" dalla materia presente nei bordi del volume di controllo. Possono essere presenti sistemi di raffreddamento e tecniche di ombreggiamento in modo da aumentare il controllo sulla temperatura tenendo sempre il valore ottimale per la crescita. È possibile raggiungere con questi reattori valori molto alti di efficienza fotosintetica, produttività e concentrazione di biomassa. A differenza dei sistemi aperti è possibile l'isolamento rispetto all'ambiente circostante, ma avranno una spesa economica ed energetica maggiore.

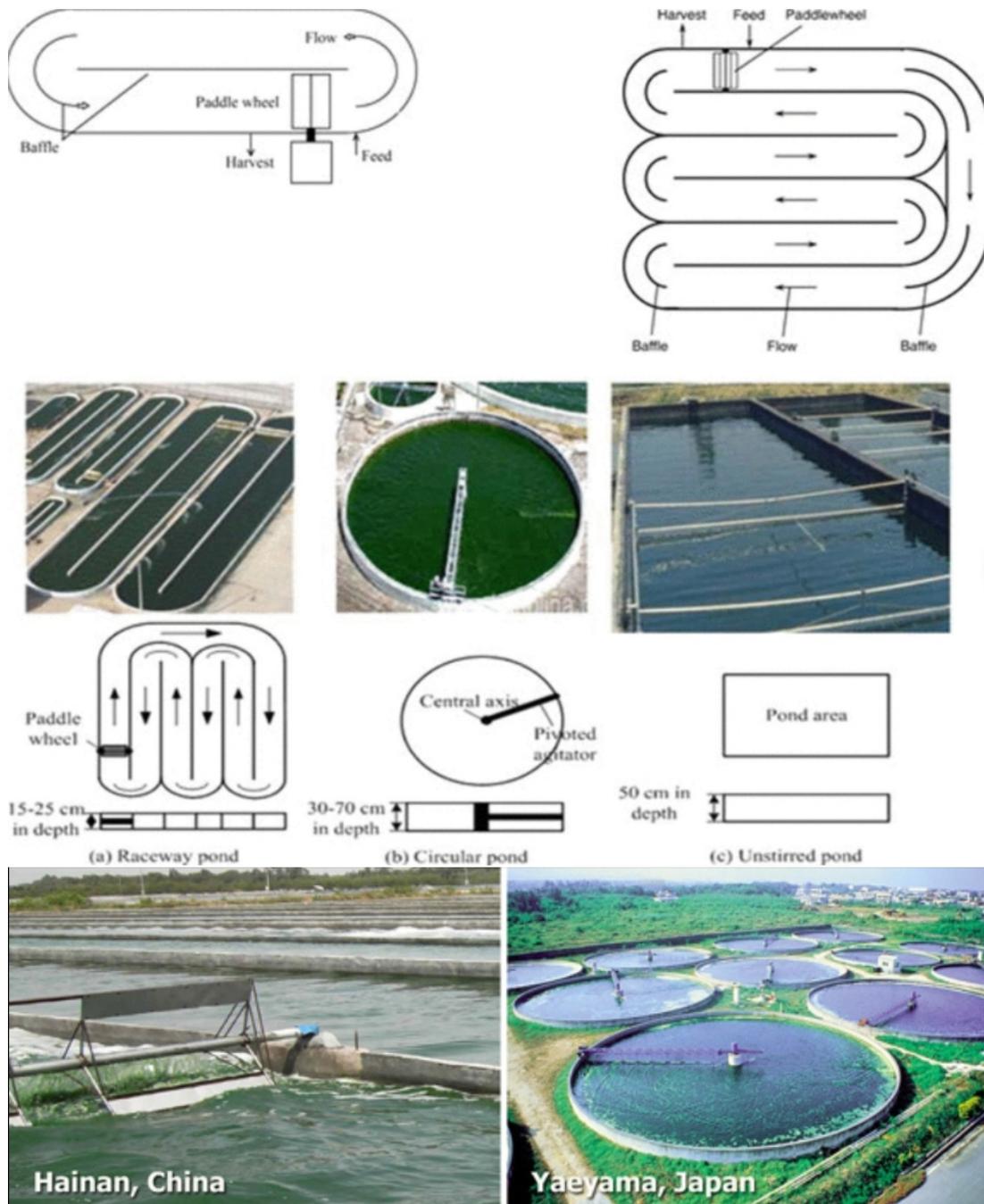


Figura 3.1: esempi di fotobioreattori aperti

Attualmente si stanno portando avanti in parallelo molti studi riguardanti le microalghe, sia dal punto di vista chimico-biologico che reattoristico, allo scopo di rispondere a tutta una serie di problematiche che questa risorsa porta con sé. Per rendere più sostenibile la loro crescita si dovrebbero utilizzare i reattori aperti, il che rende necessario trovare microalghe più resistenti e che rispondano meglio alla luce molto forte, in modo da diminuire la spesa energetica ed economica.

Dal punto di vista reattoristico si cerca di ottimizzare e automatizzare tutto il processo di produzione, studiando le strategie di coltivazione e la geometria del reattore e sfruttando i sistemi di controllo. Il passaggio di scala dal laboratorio, in cui si lavora con qualche decina di ml, allo studiare metri cubi di sostanza non è facile, poiché le microalghe non rispondono in modo proporzionale, infatti quelle al centro riceveranno meno luce di quelle più in superficie, allontanandosi dalle condizioni ideali di crescita. Sarà quindi necessario mescolarle, ma se venisse impressa una velocità troppo alta andrebbero incontro a stress, oppure giungerebbero troppo velocemente a condizioni di luce alta e potrebbero morire. Lo scopo degli studi è quello di mantenere i costi bassi e ottenere alte produttività, per questo si deve anche studiare quali siano le specie che crescono meglio e come avere reattori che necessitino il meno possibile dell'intervento umano, in quanto porterebbe contaminazioni nel prodotto. Il controllo delle alghe può essere automatizzato attraverso il sistema PID (proportional-integral-derivative), che calcola continuamente un valore di differenza tra un setpoint desiderato e un valore misurato di un processo variabile applicando una correzione. In questo caso ad esempio i valori da controllare potrebbero essere l'intensità di luce, il pH o la temperatura.

È interessante l'utilizzo di prodotti di scarto di altri processi come nutrimento per le microalghe, portando al concetto di economia circolare e mantenendo i costi bassi. Questo porta con sé la problematica degli inquinanti, riguardo i quali bisogna ancora approfondire gli studi per comprendere se sia effettivamente vantaggioso filtrarli. Un discorso simile si fa per l'acqua salata, favorita per questo processo nell'ottica di un futuro in cui l'acqua dolce scarseggia.

È possibile, inoltre, che nel tentativo di aumentare il contenuto dei lipidi nelle alghe allo scopo di produrre meno biomassa, si incorra nel rallentamento della crescita di queste, ma sono necessari studi ulteriori in merito.

L'entrata nell'uso comune di questa forma di energia è ancora influenzata dagli alti costi di produzione, ma l'aumento dell'accumulo dei lipidi potrebbe dare una spinta significativa nell'economia dei biocombustibili da microalghe. Il problema principale è che aumentando la crescita delle cellule l'accumulo lipidico viene inibito, e viceversa; si è cercata una soluzione attraverso strategie di ottimizzazione dei processi e gestione degli stress, molto utilizzati nell'industria metabolica, che vanno a modificare geneticamente i ceppi microalgali in modo da aumentarne l'accumulo dei lipidi [31].

È un argomento che tocca molte discipline: biologia, chimica, ingegneria indu-

striale e fluidodinamica sono solo alcune di queste.

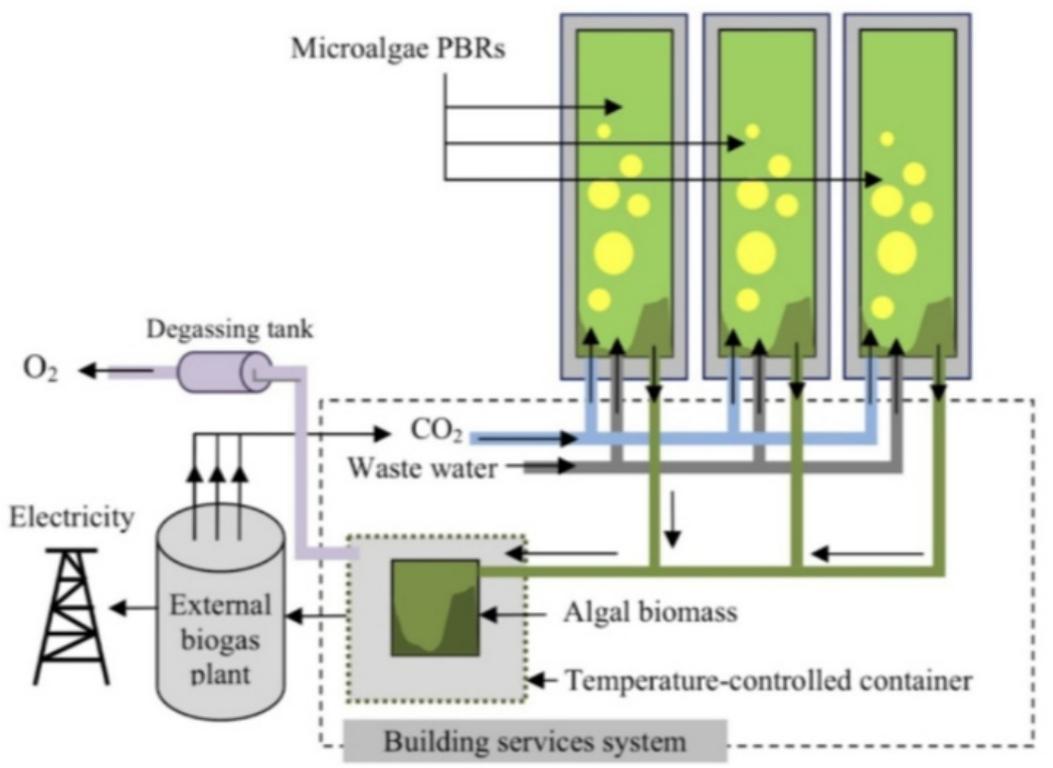


Figura 3.2: diagramma schematico di un PBR

Un esempio di coltivazione di microalghe nel nostro territorio è il Green Propulsion Laboratory del gruppo Veritas a Fusina, dove con le specie *Chlorella* e *Scenedesmus* si producono biodiesel e mangimi per l'acquacoltura. La produzione è su scala di laboratorio, e si occupa di studiare diversi tipi di PBR aperti e chiusi. Tra le tecniche innovative qui studiate si trovano l'utilizzo di luce pulsata e di pulsazioni sonore, l'uso di più luci contemporaneamente e il posizionamento delle lampade dentro i PBR cilindrici in modo da raggiungere più superficie di coltura, tutto per stimolare e aumentare la crescita. Ciò è importante per il decarboning, in quanto più la microalga cresce e più  $\text{CO}_2$  verrà sequestrata.

A fine ciclo le alghe possono essere utilizzate anche come super-cibo. La spirulina, ad esempio, è un nutrimento completo e la si utilizza in particolare nell'alimentazione degli astronauti, per via del suo volume ridotto rispetto a ciò che restituisce dal punto di vista nutrizionale.

Il gruppo Veritas ha inoltre studiato la produzione di biodiesel anche su scala industriale attraverso il progetto "foresta liquida", che consiste nel far crescere microalghe in sacchi biodegradabili contenenti 200 litri ciascuno, sorretti da una struttura in ferro che fa da contenimento anche per la pressione idrostatica alla

base, pari a 0,2 bar. Non si può utilizzare il plexiglas per la costruzione di questi reattori in quanto costruirne in grande scala (100/200.000) avrebbe costi molto alti. All'interno dei sacchi viene insufflata continuamente aria o direttamente CO<sub>2</sub> in modo da tenere la sostanza in movimento poiché la sedimentazione porterebbe le microalghe alla morte. il ciclo di vita è solitamente attorno alle 3 settimane. Lo svantaggio di crescere all'aperto le microalghe è che, soprattutto nelle regioni del Nord, il valore di PAR (radiazione fotosinteticamente attiva) è minore rispetto ad altre regioni, come ad esempio la Sicilia, ed è inoltre più difficile mantenere la temperatura minima di 20°, necessaria per la maggior parte delle specie. A causa di ciò diventa energeticamente svantaggioso mantenerle riscaldate rendendo difficoltosa la gestione lungo tutto l'anno.



**Figura 3.3:** Foresta liquida



# Capitolo 4

## Tipi di PBR chiusi

I diversi tipi di sistemi sono:

- i sistemi a pannello piatto: sono costituiti da lastre trasparenti disposte in verticale o in orizzontale, la loro configurazione offre una buona esposizione rispetto alla luce solare incidente, ma sono più esposti alle variazioni di temperatura e alla sovraesposizione, la quale va a diminuire il tasso di fotosintesi ( $100 - 200W/m^2$  è il valore di sovraesposizione per la maggior parte delle specie). La configurazione migliore per la crescita è quella con i pannelli verticali orientati tra est e ovest [39];
- i sistemi tubolari: una serie di tubazioni trasparenti che possono essere poste in verticale, orizzontale o inclinate. Se vengono poste non in verticale forniranno un angolo migliore rispetto alla luce incidente, ma sarà anche più facile che si verifichi l'accumulo di calore, costringendo a unire un sistema di raffreddamento per garantire il controllo della temperatura. Hanno bisogno di circa 10 volte più energia rispetto ai pannelli piatti per mantenere la giusta circolazione della soluzione e per garantire la rimozione dell'ossigeno, in quanto giungere al punto di saturazione porterebbe a una diminuzione del tasso di crescita [28];
- i sistemi a colonna verticale rigida: sono solitamente strutture cilindriche con altezze fino a 4 metri e raggi fino a 0,2 metri, non possono essere troppo larghe in quanto ci sarebbe difficoltà nella penetrazione della luce. Nei cilindri viene prodotta una turbolenza in modo da esporre alla radiazione solare le cellule in modo più uniforme possibile;
- i sacchetti di plastica: hanno un costo basso e per migliorarne il rendimento possono essere inclusi sistemi di aerazione.

Un nuovo tipo di fotobioreattore che si sta studiando è un reattore galleggiante mosso dalla forza dell'acqua. Quest'ultima permette l'azionamento da parte di fiumi o onde, azzerando l'energia in input necessaria per quanto riguarda il movimento della massa algale in modo da aumentare la resa fotosintetica. Per questo studio si è scelto di utilizzare la specie *Dunaliella tertiolecta* (Chlorophyceae), già molto studiata in laboratorio, per il suo alto tasso di crescita e di sequestrazione di anidride carbonica. La struttura è costituita di un asse in PVC e 6 pale in plexiglass spesse 6mm, responsabili del moto ondoso unidirezionale, e di 6 barili da 5 litri in PET [9].

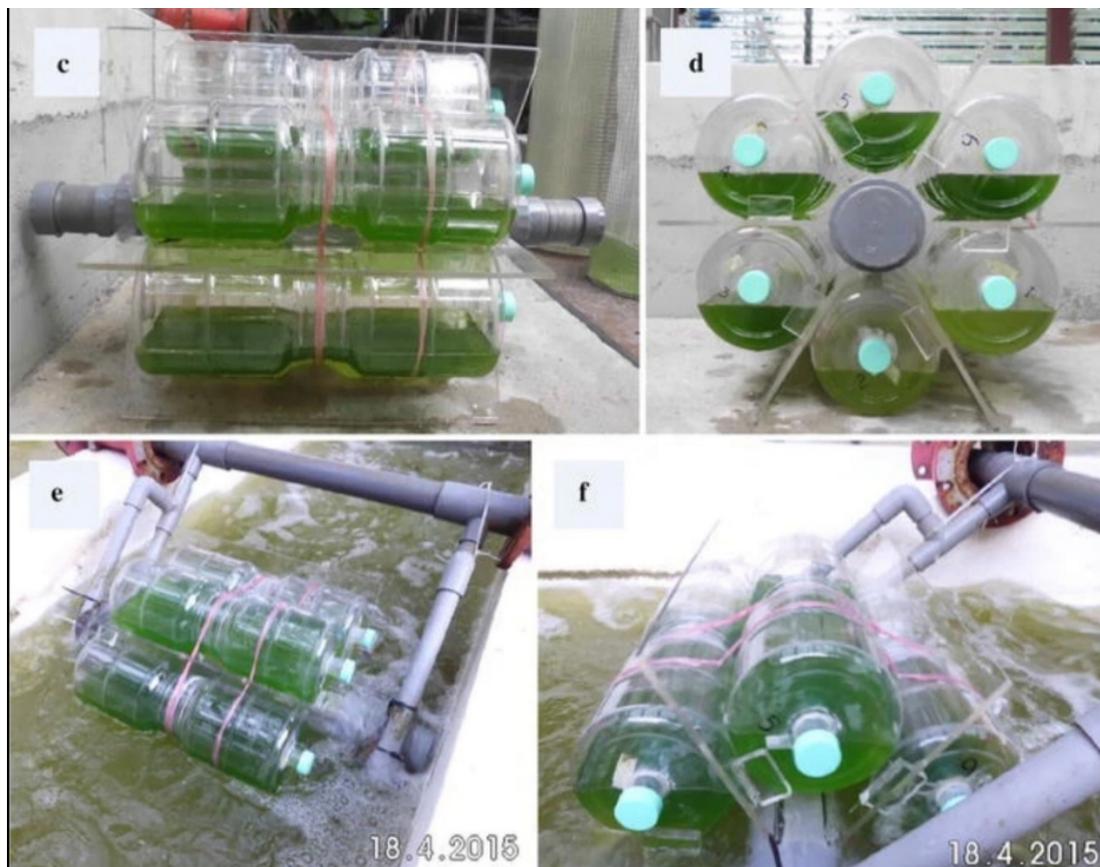
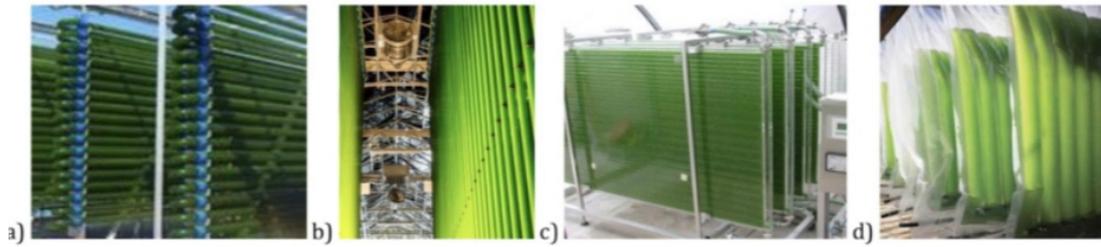


Figura 4.1: PBR rotante in PET

Le microalghe possono essere raccolte da questi sistemi giornalmente attraverso tecniche di centrifuga, filtrazione, galleggiamento, sedimentazione o ultrasuoni. la composizione della biomassa estratta varia, ma è circa 50:25, olio su proteine, con circa il 15% di carboidrati e 10% di polvere o rifiuto; la componente di olio è convertita in biodiesel, e la biomassa recuperata viene estratta. La biomassa non oleosa può essere utilizzata come fertilizzante, cibo per animali, e per altri prodotti, mentre i nutrienti residui vengono estratti dall'acqua e riciclati per la

produzione di nuova sostanza. La biomassa viene poi utilizzata per produrre biogas attraverso digestione anaerobica [37].



**Figura 4.2:** esempi di PBR: a) tubolari orizzontali, b) colonna verticale rigida, c) pannello piatto, d) sacco in plastica



## Capitolo 5

# Sistemi di ombreggiamento ed esempi

Il settore edilizio consuma fino al 40% dell'energia totale e contribuisce a fino al 30% delle emissioni di gas serra annuali in tutto il mondo. In più ci si aspetta che le emissioni di gas serra causate dalle abitazioni raddoppino nei prossimi vent'anni. Per questo motivo la mitigazione delle emissioni di gas serra degli edifici deve essere un punto molto importante della strategia per il cambiamento climatico di ogni paese [24].

Le microalghe risultano un'interessante opportunità per giungere a questo risultato, infatti esse offrono la possibilità di essere incluse nei sistemi di ombreggiamento, garantendo così diversi benefici: la possibilità di fornire comfort ambientale, il miglioramento della qualità dell'aria, in quanto viene sequestrata CO<sub>2</sub> e emesso ossigeno, e la formazione di biomassa che verrà poi trasformata in biocombustibile. I sistemi dentro cui si fanno crescere, i PBR, sono stati concepiti per essere responsivi: le concentrazioni di biomassa nell'acqua variano in modo da offrire adeguati livelli di comfort visivo per gli occupanti anche in relazione a condizioni meteorologiche variabili nel tempo.

Il tasso di crescita delle microalghe è influenzato dalla quantità di CO<sub>2</sub> e dalla concentrazione dei nutrienti nell'acqua, dall'intensità della luce, dalla temperatura dell'acqua nel reattore, e dalle specie di microalghe considerate. Tutti questi parametri in input possono essere perfezionati per ottenere produzioni affidabili. Analizzando il consumo di energia non rinnovabile e emissioni di gas serra attraverso la metodologia LCA (Lyfe Cycle Assessment) risulta che dal punto di vista ambientale la fase di essiccazione e riutilizzo dell'acqua e dei nutrienti abbia un ruolo determinante [15].

## 5.1 Biq House

Un esempio di utilizzo delle microalghe nei sistemi di ombreggiamento si trova nella Biq (Bio-Intelligent Quotient) House di Amburgo, una casa di cinque piani costruita dallo studio austriaco Splitterwerk in collaborazione con il team Arup. Questa struttura ha la particolarità di essere energeticamente autonoma, in quanto la facciata contenente microalghe è capace di coprire il 100% delle esigenze. Oltre a ciò, esse creano uno strato di isolante naturale termoacustico tra interno ed esterno, tenendo la casa fresca d'estate e evitando la dispersione di calore durante l'inverno. Le pareti sono rivestite per una superficie di circa 200 mq in totale con dei pannelli che sono integrati da 129 bio reattori a schermo piatto, ciascuno contenente 24 litri di acqua e sostanze nutritive per la crescita di biomassa. I pannelli possono ruotare sul loro asse verticale per seguire la posizione del sole, e quando completamente chiusi formano insieme un guscio esterno protettivo isolante.

Le alghe crescono grazie a sostanze nutritive liquide e anidride carbonica tramite un impianto a flusso idrico autonomo. La CO<sub>2</sub> di cui si necessita per nutrire le alghe è recuperata da un processo di combustione che avviene vicino alla Biq House in modo da prevenire emissioni per il trasporto. Quando la facciata viene colpita dalla luce solare, le microalghe proliferano, di conseguenza le lastre si opacizzano e isolano gli ambienti interni dal calore. Una volta completato il ciclo, attraverso un sistema apposito, le microalghe vengono spostate nel vano tecnico situato in un'area della Biq House, nel quale vengono fatte fermentare in un impianto che contiene biogas, e dopo questo procedimento sono pronte per essere riutilizzate come pigmenti, proteine e omega-3; il biogas prodotto viene quindi convertito in elettricità. Il sistema è stato ideato per la creazione di una riserva energetica, immagazzinando biogas nel periodo estivo e utilizzandolo nella stagione fredda. Il processo utilizzato per alimentare la Biq House attraverso biogas è la gassificazione idroterma utilizzando acqua supercritica: la biomassa viene portata a una temperatura tra i 400 e 600°C a una pressione di 300 bar. In questo modo a partire da sostanza organica, piccole quantità di sostanza inorganica e acqua si sintetizza metano, che può essere utilizzato direttamente per produrre elettricità e calore [29].

A seconda della stagione e delle necessità, la biomassa può essere utilizzata in modi differenti: ci sarà conversione in calore in inverno e uso della biomassa nell'industria del cibo in estate, quando la crescita è al suo picco. In più la facciata raccoglie energia assorbendo la luce che non viene utilizzata dalle alghe e generan-

do calore come unità solare termica, la quale viene dopo utilizzata direttamente per l'acqua calda, il riscaldamento, o può essere stanziata nel terreno attraverso scambiatori di calore dentro buchi profondi 80 m e riempiti di salamoia. Questa infrastruttura include quindi: l'alimentazione di CO<sub>2</sub> e di nutrienti, la filtrazione e la raccolta della biomassa, il monitoraggio e il controllo della temperatura e della circolazione nei reattori, accumulo e distribuzione di calore e trasporto della biomassa all'impianto in cui essa è convertita in metano e poi in elettricità.

Due tubazioni separate alimentano il PBR, un sistema di aria compressa e un sistema di acqua. L'iniezione di aria compressa dal fondo del pannello crea bolle d'aria che salgono garantendo la circolazione del liquido in modo da mantenere la biomassa in sospensione, lavando le superfici interne in modo da inibire il deposito di alghe e stimolando l'assorbimento di anidride carbonica e luce [4].

In questo modo la Biq House evita di emettere 6 tonnellate di anidride carbonica annualmente.

Questo edificio rappresenta un buon banco di prova per lo sviluppo dell'edilizia, spingendo verso un futuro urbano a bassi livelli di CO<sub>2</sub> e a delle città organizzate meglio in cui vivere e lavorare. Per raggiungere i risultati delle direttive europee 20:20:20, quello edilizio è un settore chiave. Dal 2020, le case a energia zero sono state rese obbligatorie in Germania e in altre città europee, ogni nuovo edificio dovrà produrre lo stesso quantitativo di energia che consuma. Per arrivare a questi risultati, c'è la necessità di sviluppi tecnologici nell'industria energetica che non siano solamente economicamente possibili, ma anche efficienti e rispettosi dell'ambiente. Utilizzare processi biochimici nella facciata di un edificio potrebbe quindi diventare una soluzione sostenibile per la produzione di energia e il sequestro di anidride carbonica nelle aree urbane.



Figura 5.1: Funzionamento dell'impianto a base di microalghe



Figura 5.2: Rappresentazione della terrazza con PBR microalgali

## 5.2 State Library of Queensland in Brisbane

I PBR sono stati pensati come sistema di ombreggiamento per uno spazio di lavoro all'aperto localizzato su una terrazza della libreria statale del Queensland, Brisbane. Il sistema proposto utilizza i PBR come elementi traslucidi di schermatura, capaci di regolare la luce rifratta per fornire adeguato comfort visivo per uno spazio di lavoro, nonostante l'esposizione alla luce diretta del sole e condizioni meteorologiche variabili. La densità della biomassa può variare in un range tra 10 e 80% per andare incontro a condizioni mutevoli. Questo permette la realizzazione di tre obiettivi: oltre al fatto che la superficie verde è piacevole alla vista, il che favorisce un impatto psicologico benefico sugli occupanti della terrazza, viene liberato ossigeno riducendo la CO<sub>2</sub> nell'aria e si produce biomassa. Il tasso di crescita delle microalghe in un sistema PBR chiuso è un parametro chiave per un corretto funzionamento. Ciò è affetto da diversi parametri:

- parametri ottici: l'esposizione, l'intensità di luce, la distribuzione spettrale e le proprietà fisiche e geometriche dell'apparato;
- trasmissione di calore: importante per mantenere la temperatura entro il giusto intervallo. Per raggiungere questo obiettivo possono essere esplorati vari metodi: regolare la velocità del flusso, la connessione in serie o parallelo di sistemi ombreggianti, materiali con conduttività termica. le scelte di design permettono così di rispettare i parametri necessari anche quando le condizioni esterne cambiano;
- livello di CO<sub>2</sub>: fonte di carbonio per le microalghe, è importante che non sia insufficiente o ciò limiterà il tasso di crescita, mentre un livello troppo elevato indurrebbe un pH basso, inibendo alcune cellule algali;
- temperatura: il tasso di crescita nelle colture di microalghe aumenta esponenzialmente con l'aumentare della temperatura fino al punto di crescita ottimale, dopo il quale il tasso declina. Le temperature ottimali per la maggior parte delle specie vanno dai 20°C ai 30°C mentre c'è una drastica diminuzione sotto i 5°C e sopra i 35°C;
- trasferimento di massa: previene la sedimentazione delle cellule algali, per assicurare livelli appropriati di esposizione alla luce e ai nutrienti, per facilitare il trasferimento di calore e per aumentare lo scambio di gas. Se non ci fosse questo parametro si andrebbe incontro a riduzioni della trasmissione di luce e livelli incrementati di O<sub>2</sub>;

- livello di acidità (pH): connesso alla temperatura e al livello di  $O_2$  e di  $CO_2$  nelle colture. Livelli troppo alti di pH porterebbero al collasso completo della coltivazione, in quanto causerebbe la distruzione del processo cellulare;
- pulizia e manutenzione: necessaria per evitare la formazione di un biofilm sulle pareti interne del foto-bio reattore, per mantenere alti i livelli di trasmissione di luce e per minimizzare le possibilità di contaminazione. i parametri più importanti da questo punto di vista sono la levigatezza delle superfici interne, fattori geometrici come pieghe e curve e un dimensionamento appropriato in modo da consentire una pulizia conveniente.

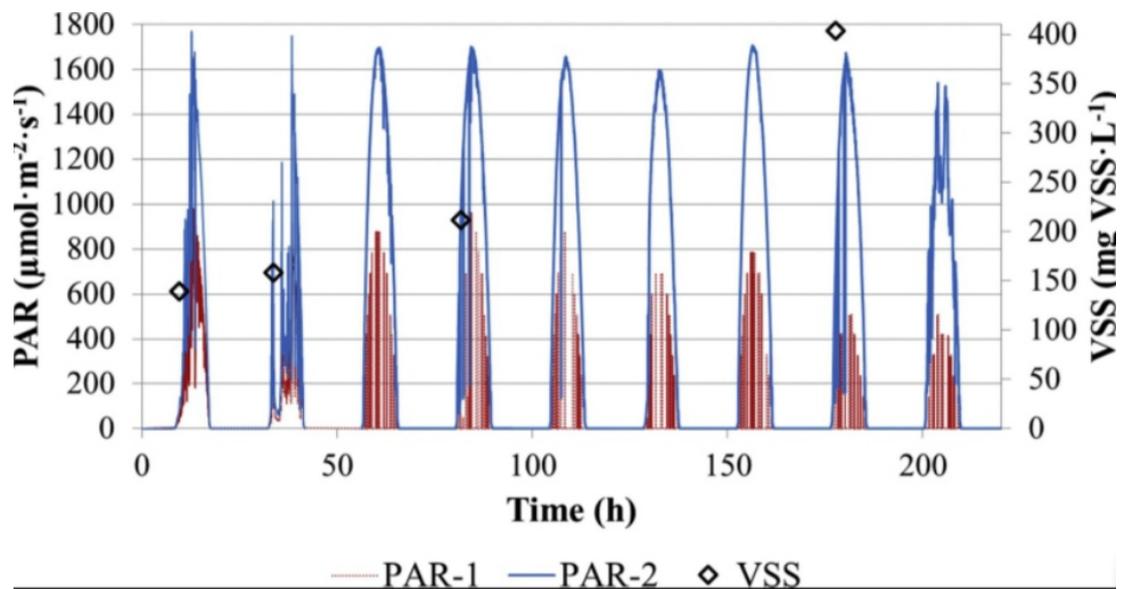


**Figura 5.3:** Evoluzione dell'irraggiamento dentro la coltura (PAR-1) e fuori dal PBR (PAR-2) con concentrazione di solidi volatili sospesi (VSS) via via incrementata

Questi dati includono informazioni riguardanti la riduzione di intensità di luce in una coltura di microalghe e come questa riduzione varia cambiando la concentrazione della biomassa algale. Le microalghe vicino alla superficie in un foto-bio reattore assorbono la maggior parte dei fotoni, riducendo la luce ricevuta dalle parti interne del PBR. Questo è conosciuto come shadow effect (effetto ombra). Osservando la figura 5.4, la differenza tra la radiazione solare fuori dal PBR (PAR-2) e a 2 cm dal vetro frontale (PAR-1) varia a seconda della concentrazione di solidi volatili sospesi (VSS), che sono stati utilizzati come misura della biomassa algale.

L'esperimento è cominciato con una concentrazione di biomassa pari a 160 mg di VSS/litro e si è osservata una diminuzione dell'irraggiamento del 15%; poi, con una concentrazione di biomassa di 420 mg di VSS/litro la riduzione misurata è stata del 71%.

Lo shadow effect è già stato studiato in laboratorio, mostrando riduzioni significative di disponibilità di luce nella coltura. Per esempio, Huesemann et al. [4] riportano che la penetrazione di luce in PBR aperti diventa critica quando la biomassa è attorno a 500 mg/l; per superare questo ostacolo si può far affidamento



**Figura 5.4:** Evoluzione dell'irraggiamento dentro la coltura (PAR-1) e fuori dal PBR (PAR-2) con concentrazione di solidi volatili sospesi (VVS) via via incrementata

sulla luce artificiale addizionale. Possono essere utilizzate in questo senso lampadine a incandescenza, lampade alogene, lampade fluorescenti e lampade a LED. Queste ultime sono la migliore soluzione in quanto a energia dissipata, stress dato alle microalghe, efficienza e lunghezza d'onda [22].

Ci sono poche compagnie che utilizzano luce artificiale per la coltivazione di microalghe, una è Proviron nei Paesi Bassi, che opera al chiuso. La coltivazione in un ambiente controllato permette di operare lungo tutto l'anno, indipendentemente dalla stagionalità e dal fotoperiodo, e una coltivazione al chiuso riduce di molto la quantità di terreno necessaria. È però importante sapere che in natura le microalghe crescono ricevendo tutte le frequenze dei raggi solari (tra 1000 e 9000 Kelvin) quindi bisogna settare una frequenza media attorno ai 4000-5000 Kelvin. C'è da dire, in ogni caso, che le informazioni riguardanti la qualità della luce, l'efficienza fotosintetica e i costi di un impianto al chiuso sono ancora ridotte [20].



# Capitolo 6

## Estrazione dei lipidi

Mentre le tecniche di coltivazione sono costantemente migliorate, l'isolamento dell'olio prodotto rimane una sfida importante. Gli step principali nella produzione di biodiesel a partire da microalghe sono: 1) coltivazione delle microalghe, 2) raccolta e isolamento, 3) lisi della cellula e estrazione dell'olio, 4) transesterificazione in biodiesel. Tutti questi step consumano energia e sono poco economici. Basti pensare alla raccolta e all'isolamento dell'olio, che contribuisce al 20-30% del costo totale di produzione [6]. Una soluzione, studiata dal team dell'institute of Life Technologies della University of Applied Sciences Western Switzerland, è quella di focalizzarsi sull'estrazione in situ e sulla trasformazione di tutta la cellula microalgale in olio. I metodi attualmente in uso, invece, si focalizzano sulla lisi della cellula con conseguente transesterificazione, o su tecniche di estrazione dal composto algale in cui la concentrazione è stata precedentemente aumentata. In generale, il guscio esterno della cellula è relativamente robusto e una rottura meccanica totale è difficile da ottenere, da qui nasce l'alternativa di estrarre lipidi dalle cellule intere [1]. Le procedure più promettenti riguardano CO<sub>2</sub> supercritica, solventi e liquidi ionici (IL) che vanno a dissolvere la parete cellulare; tutti i metodi sono efficienti e l'olio estratto è facilmente separato dal fluido utilizzato per ricavarlo. Tuttavia essi fanno affidamento su un precedente isolamento e concentrazione della biomassa, quindi l'integrazione dell'estrazione in situ e della transesterificazione in una procedura unica nello stesso recipiente ridurrebbe considerevolmente il costo totale e l'impatto ambientale [27]. La combinazione di entrambe le procedure è difficile da ottenere, infatti l'acqua è risultata problematica specialmente nella transesterificazione chimica, dove si comporta come ritardante o inibitore del catalizzatore. L'attenzione viene quindi rivolta ai liquidi ionici, i quali potrebbero combinare i due processi: gli IL permettono l'estrazione

dell'olio algale attraverso la membrana esterna della cellula senza rottura [3]. La membrana di quest'ultima è usata come filtro, che quindi riduce la quantità di detriti di cellula nei lipidi estratti. In più, i liquidi ionici portano benefici all'attività dei lipidi e sono un elemento chiave per la transesterificazione in ambiente acquoso. La transesterificazione della cella intera della microalga si è rivelata efficace convertendo gli oli algali nei corrispondenti acidi grassi metil-esteri senza bisogno di isolare e ledere la microalga; questa metodologia integrativa darà sicuramente un contributo per il progresso dell'economia dei biodiesel derivanti da microalghe. Altra tecnica, utilizzata ad esempio nell'impianto di Fusina, è la cavitazione ultrasonica: ultrasuoni producono bolle di cavitazione che vanno a rompere le strutture cellulari.

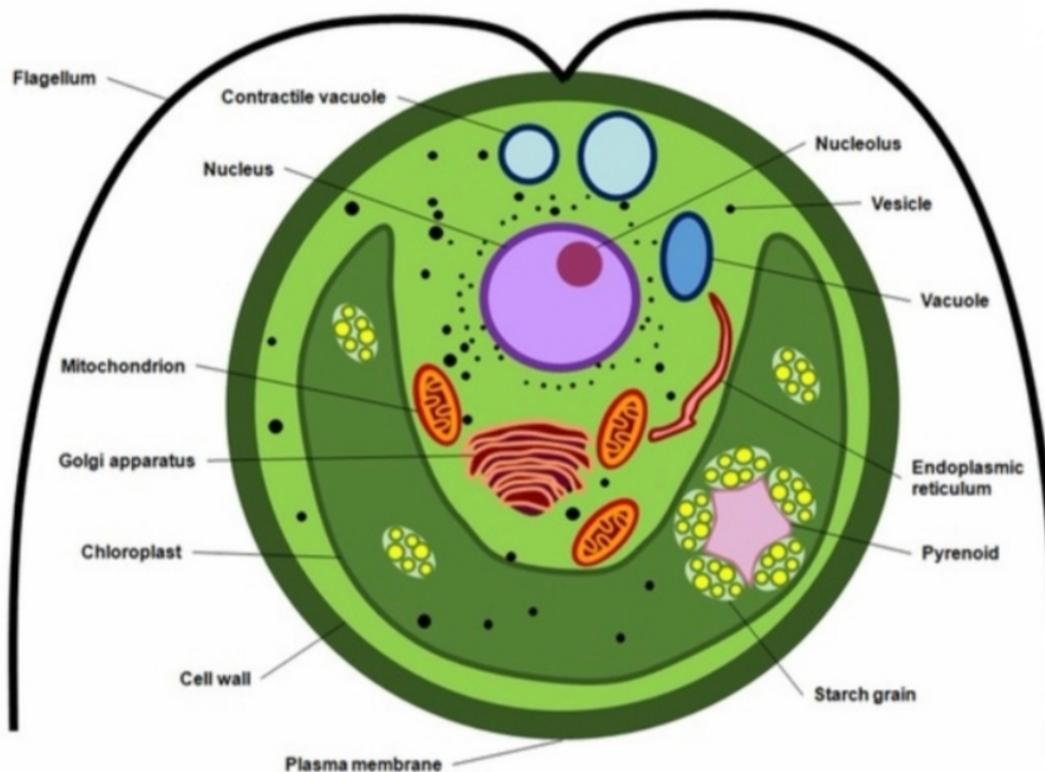


Figura 6.1: Cellula microalgale

# Capitolo 7

## Cianobatteri

I cianobatteri sono dei microrganismi con caratteristiche molto simili alle microalghe e che possono dare molti vantaggi nel creare biocombustibili e prodotti derivati. L'unica sostanziale differenza dalle microalghe è che sono organismi procarioti invece che eucarioti.

Uno studio del dipartimento di biologia dell'Università di Tor Vergata di Roma riporta, per la produzione di biocombustibili, il potenziale uso di cianobatteri caratterizzati dalla formazione di biofilm. Organismi fototrofici (che quindi sfruttano la luce solare per sintetizzare composti) e eterotrofi (i quali assumono sostanze provenienti da altri organismi) formano una sorta di bio-pellicola su superfici esposte alla luce solare in un'ampia gamma di ambienti naturali e antropici. Queste comunità microbiche crescono formando biomassa facilmente estraibile dal substrato grazie alla loro formazione a stretto contatto con un supporto solido, in questo caso costituito da superfici in policarbonato. Ciò è importante in quanto questa è una fase molto dispendiosa della formazione di biodiesel. Sono state isolate tre specie di cianobatteri filamentosi: VRUC162, VRUC163 and VRUC164 e, siccome la tecnica di coltivazione ne influenza il contenuto lipidico, i microrganismi sono stati fatti crescere sia in coltivazioni chiuse, senza ricambio di acqua o raccolta di biomassa, sia in un sistema di flusso semi-continuo. nel primo caso quindi la raccolta dalle acque avviene periodicamente, mentre nel secondo è un'operazione che viene svolta continuamente.

Dai risultati è emerso che è utile usare pannelli con flow-lane (flusso semi-continuo) per aumentare la resa in quanto viene meglio assorbita la radiazione solare e si mantiene più facilmente la temperatura necessaria, abbassando i costi dovuti a un eventuale impianto di raffreddamento e creando più biomassa rispetto ai sistemi senza flusso di materia. Allo scopo si propone poi di scegliere specie algali con

determinate proprietà come cellule di grandi dimensioni, alta gravità specifica e che siano auto flocculanti (in modo che la materia solida si separi autonomamente dai lipidi presenti), semplificando e rendendo meno oneroso il processo di raccolta.

È importante anche la scelta della biomassa in quanto non tutti gli oli risultano adatti per la costituzione di biodiesel. la stabilità dell'ossidazione e le proprietà fluidodinamiche sono fattori importanti che devono essere considerati. siccome questi fattori sono strettamente correlati alla composizione di acidi grassi e sono legati al loro livello di saturazione, è importante investigare il profilo dei lipidi quando si va a selezionare le specie di microalghe o cianobatteri per la produzione di biodiesel. gli acidi grassi e gli acidi grassi metil-esteri (FAME) con quattro o più doppi legami si trovano in genere nelle microalghe e sono suscettibili all'ossidazione durante la fase di stoccaggio, diminuendo l'accettabilità per l'uso come biodiesel. Nei tre cianobatteri isolati sono stati trovati un'alta proporzione di acidi grassi con prevalenza di acidi monoinsaturi rispetto ai polinsaturi, cosa considerata ottimale per lo standard di qualità del biofuel. la polimerizzazione del combustibile dovrebbe essere molto minore rispetto a quella che ci si aspetta da combustibili derivanti da acidi grassi polinsaturi. In più, il profilo di acidi grassi ottenuti mostra basse percentuali di lunghe catene di acidi grassi non saturi, i quali vanno a peggiorare la viscosità e la fluidodinamica del biodiesel prodotto. Lo studio mostra come differenti sistemi di coltivazione abbiano modificato la biomassa di cianobatteri e la produzione di lipidi, lasciando inalterato il profilo degli acidi grassi. si potrebbero raggiungere nuovi risultati in quanto a qualità del prodotto e resa di biomassa studiando nuovi processi e manipolando le condizioni di esperimento (irradiazione, temperatura e quantità di flusso). La produzione da cianobatteri risulta particolarmente promettente considerando la possibilità di combinarne la crescita con la riduzione dell'inquinamento delle acque attraverso la degradazione degli inquinanti in sostanze non tossiche [26].



**Figura 7.1:** cianobatteri, fotografia microscopica



# Capitolo 8

## Idrogeno

L'idrogeno è uno dei vettori energetici più versatili, efficienti e sostenibili e potrebbe sostituire i combustibili fossili per via della sua alta resa energetica comparata con quella degli idrocarburi, e per il fatto che nella combustione non produce anidride carbonica. Può inoltre essere utilizzato all'interno delle celle a combustibile, nelle quali si fanno reagire ossigeno e idrogeno per ricavare passaggio di corrente e acqua come prodotti della reazione; è quindi sostenibile in quanto non emette gas serra e viene dispersa molto meno energia in calore rispetto a una normale combustione.

Ci sono diversi processi per produrre idrogeno, i principali dei quali sono steam reforming, elettrolisi e gassificazione del carbone. Lo steam reforming utilizza vapore ad alta temperatura per produrre idrogeno gassoso a partire da combustibili fossili o gas naturale; l'elettrolisi è un processo di decomposizione della molecola d'acqua in  $H_2$  e  $O_2$  attraverso l'elettricità; la gassificazione sfrutta alte temperature e condizioni sottostechiometriche di agenti ossidanti (ossigeno) per ricavare H da materiali ricchi di carbonio.

Tuttavia questi processi hanno bisogno di grandi quantità di energia elettrica e producono monossido di carbonio, anidride carbonica ed altri inquinanti, il che non è sostenibile dal punto di vista ambientale. Entrano quindi in gioco le microalghe, che potrebbero essere una soluzione green ed efficiente per assicurare il futuro energetico nel mondo [25]. La produzione di idrogeno biologico è un processo portato avanti da microrganismi che utilizzano acqua e luce solare e può essere svolto da una grande varietà di microalghe: Botryococcus, Chlorella, Tetraspora, Nostoc ed altre. Queste contengono un pigmento capace di assorbire energia solare e produrre energia chimica, separando simultaneamente l'acqua in ossigeno atmosferico  $O_2$  e protoni ( $H^+$ ). Nel 1942 il ricercatore tedesco Hans

Gaffron ha osservato per primo come le alghe verdi unicellulari, fatte crescere al buio in condizioni anaerobiche (senza quindi ossigeno presente), riuscissero a sintetizzare idrogeno estraendo direttamente dall'acqua gli elettroni necessari a ridurre i protoni sfruttando la luce solare; ciò si verifica grazie a degli enzimi detti idrogenasi. In condizioni normali, dopo alcuni minuti di illuminazione, l'idrogenasi viene inibito dall'ossigeno prodotto e quindi la reazione termina. Questo ha impedito per lungo tempo che il processo venisse utilizzato in larga scala, poiché l'ossigeno è uno dei principali prodotti della fotosintesi. Da questo punto di vista è notevole la scoperta del batterio termofilo *Thermotoga*, in quanto esso riesce a sintetizzare idrogeno anche in presenza di ossigeno in concentrazioni del 5/6%. Risulta interessante la possibilità di inserirlo anche in altri organismi attraverso lo studio dei geni che codificano per l'idrogenasi di questo batterio [18].

Nel 2016 un team dell'università di Tel Aviv con a capo il Prof. Iftach Yakoby è riuscito a modificare geneticamente il ceppo microalgale *Chlamydomonas reinhardtii* in modo da reindirizzare le energie spese per produrre zucchero verso la produzione di idrogeno aumentando il tasso di sintesi di  $H_2$  di 5 volte. L'ossigeno solitamente inibisce l'enzima che produce idrogeno nelle microalghe, ma nella mutazione una respirazione incrementata elimina l'ossigeno e permette condizioni favorevoli per la produzione continua di  $H_2$ . Attualmente il team sta lavorando su un programma pilota di volumi maggiori per estendere la frequenza e il tempo di raccolta dell'idrogeno, sostenendo che attualmente il tasso di produzione dell'idrogeno sia pari a 1/10 del tasso teorico possibile [17].

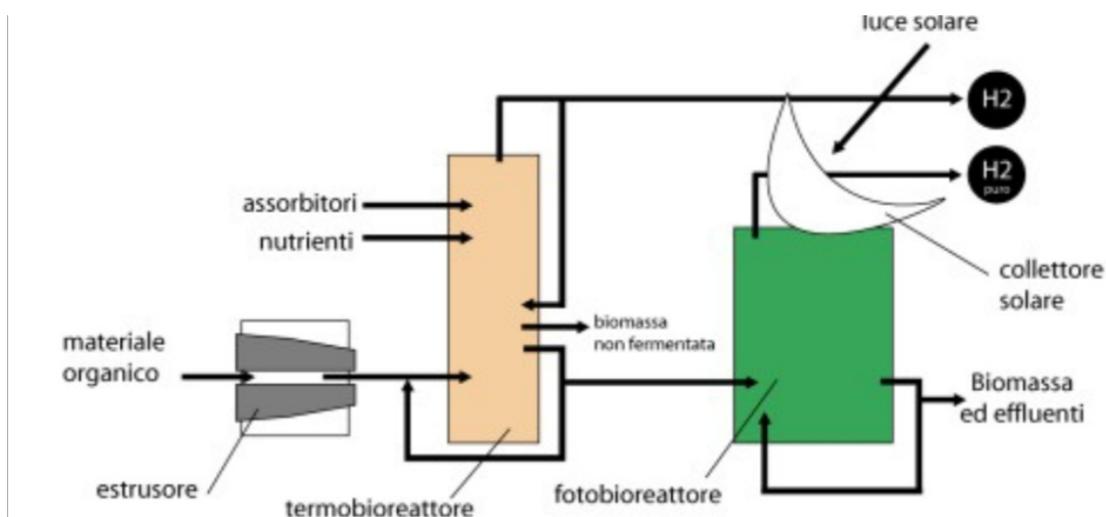


Figura 8.1: schema del processo a doppia fermentazione

Un innovativo sistema di produzione di bioidrogeno è il processo a doppia fer-

mentazione, una fermentativa e una fotofermentativa. La prima fase avviene in un termobioreattore di tipo dark, ovvero in assenza di luce, dove dalla biomassa si ottengono ioni idrogeno, idrogeno molecolare e altri acidi organici che dipendono dalla natura della sostanza iniziale. La reazione di produzione dell'idrogeno è attuata da microrganismi fermentativi e batteri grazie all'enzima idrogenasi presente al loro interno (da una mole di glucosio vengono prodotte 12 moli di  $H_2$ ).



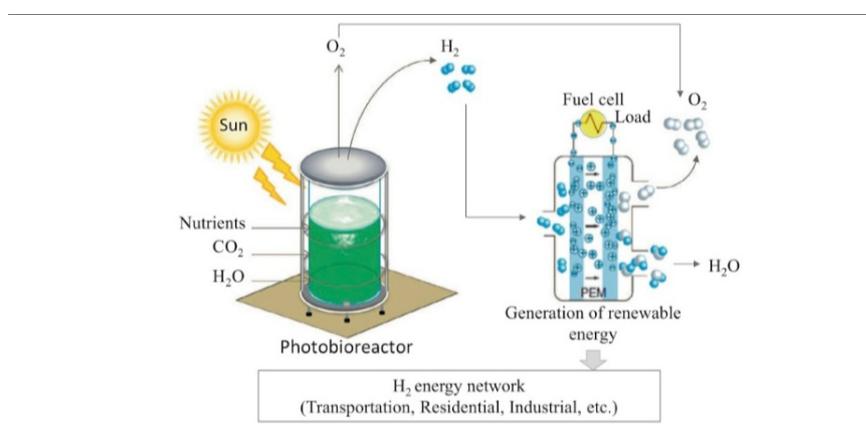
La scelta di batteri e sostanze di partenza è vastissima, si possono usare per la sintesi di bioidrogeno i rifiuti organici, scarti dell'agricoltura o dell'allevamento, ma anche materiali cellululosici.

il principale problema del processo è l'inibizione dell'idrogenasi prodotta dall'ossigeno, per questo motivo la prima fase è in ambiente anaerobico.

Nella fase fotofermentativa si sfruttano gli acetati, co-prodotti della fermentazione del glucosio nella prima fase, utilizzandoli come sostrato.

In questo stadio, gli ioni  $H^+$  vengono ridotti in  $H_2$  da batteri fotosintetici anossigenici, in particolare i batteri rossi non sulfurei (BRNS), che utilizzano l'energia derivante dalla luce del sole e gli acidi prodotti nella fase precedente per l'ossidazione di composti organici.

Questo procedimento è promettente per gli alti rendimenti di conversione del substrato in  $H_2$ , per la mancanza di ossigeno prodotto (inibirebbe l'idrogenasi), per l'attitudine dei batteri di sfruttare un ampio spettro di lunghezze d'onda della luce solare e per la fattibilità di correlare la produzione di idrogeno allo smaltimento di rifiuti organici [7].



**Figura 8.2:** Produzione foto-biologica di energia rinnovabile da idrogeno prodotto da microalghe e sue applicazioni nelle celle a combustibile



## Capitolo 9

# Trattamento delle acque reflue

Il trattamento delle acque reflue è di vitale importanza per lo sviluppo sostenibile in un mondo in cui una persona su tre non ha accesso all'acqua potabile e dove le acque inquinate sono tra le principali cause di morte. Esse sono uno dei rifiuti più complessi da gestire, infatti la quantità di acque inquinate che necessitano di essere trattate prima di essere immesse nell'ambiente è aumentata notevolmente insieme ai consumi idrici per scopi agricoli, industriali e domestici.

AQUASTAT - FAO's (Food and Agriculture Organization of the United Nations) Global Information System on Water and Agriculture è l'organizzazione che monitora l'obiettivo di sviluppo sostenibile di assicurare la disponibilità e la gestione sostenibile di acqua e sanità per tutti. Loro stime indicano che ad oggi la produzione di acque reflue municipali è di più di 330 km<sup>3</sup>, dei quali il 40% non subisce alcun trattamento prima di essere restituito all'ambiente, provocando gravi ripercussioni sulla salute umana e sulla natura.

Sono già presenti e largamente utilizzate tecnologie in grado di rimuovere solidi grossolani, solidi sospesi e materia organica biodegradabile, mentre risulta difficile la rimozione di microinquinanti e nutrienti a causa degli alti costi o per mancanza di una tecnologia adeguatamente sviluppata. I corpi idrici recettori sono gravemente alterati dalla presenza di nutrienti e microinquinanti, infatti essi causano l'eutrofizzazione degli ecosistemi acquatici (crescita spropositata di microalghe grazie all'alta concentrazione di nutrienti come fosforo e azoto), il quale porta alla perdita di biodiversità, all'alterazione delle proprietà chimico-fisiche dell'acqua e all'aumento della sua tossicità [5, 13]. Le microalghe risultano interessanti nel campo del trattamento delle acque reflue in quanto permettono di trattarle e depurarle sfruttando la luce solare e la fotosintesi. Questi microrganismi infatti si nutrono di carbonio, azoto e fosforo per riprodursi e creare biomassa,

portando a un duplice vantaggio. Le efficienze di rimozione dei composti dell'azoto si dimostrano spesso su valori superiori al 90%, mentre quella dei fosfati è di solito intorno al 70%. Inoltre alcuni studi attestano che esse siano in grado di rimuovere il contenuto di metalli pesanti presenti nelle acque per assimilazione [2, 21].

Anche batteri autotrofi ed eterotrofi vengono utilizzati nella depurazione delle acque, quindi le microalghe che producono ossigeno lavorano in ottima sinergia coi batteri aerobi, i quali invece ne necessitano. La biomassa potrà poi essere convertita in energia attraverso digestione anaerobica, la quale dà una più alta resa di conversione e non necessita di particolari processi preliminari [14].

In più, se la biomassa non viene utilizzata come base per biocombustibile, essa può comunque essere utilizzata come mangime per animali, riducendo al minimo la necessità di importare prodotti come la soia, e quindi riducendo altre emissioni di CO<sub>2</sub> e consumo energetico derivanti dal trasporto.

Questa è una tecnologia in fase di sviluppo e devono ancora essere studiate strategie per purificare volumi d'acqua maggiori in reattori più piccoli, o le complesse interazioni tra i microrganismi e i processi chimico-fisici che riguardano i batteri [33]. Alcune città come Chiclana stanno già utilizzando questi organismi per trattare le acque, e a Mérida, attraverso il progetto H2020 SABANA, si sta costruendo uno dei più grandi impianti di trattamento d'Europa con microalghe.

I processi che riguardano l'impiego di consorzi di microalghe e batteri si possono applicare anche nel trattamento di sottoprodotti e acque reflue provenienti dall'agricoltura, quindi reflui zootecnici, reflui da distillerie, caseifici e molasse [30].

Un esempio di trattamento delle acque reflue è stato portato avanti dall'università di Tor Vergata di Roma e riguarda la rimozione di Rame e Nichel da una sostanza acquosa. Nei mezzi acquosi l'elevata presenza di ioni metallici desta molta preoccupazione dal punto di vista ambientale e della salute umana, per via della loro non-biodegradabilità e della loro persistenza. In questo studio sono state fatte crescere due specie distinte: *Chlorella vulgaris* e *Desmodesmus* sp. con concentrazioni dei metalli che variano tra i 1,9 e 11,9 mg/L e tempi di esposizione di 12 giorni. Anche se aumentando le concentrazioni la crescita dei ceppi microalgali è diminuita, sono stati misurati valori promettenti di assorbimento: per quanto riguarda il Rame (Cu) si è giunti al 39% da parte di *Chlorella vulgaris* e al 43% da *Desmodesmus* sp. È, però, utilizzando soluzioni bimetalliche (Cu e Ni) che si raggiungono risultati sorprendenti: con l'utilizzo di *Desmodesmus* sp. si è giunti al 95% di rimozione di Cu e 90% di Ni entro il quarto giorno di incubazione e per

le più basse concentrazioni testate. L'accumulo dei metalli è situato in corpi di polifosfato all'interno delle cellule. L'alto potenziale delle microalghe nel campo del risanamento delle acque è dettato dalla loro capacità di crescere anche in alte concentrazioni di metalli, che riescono ad assorbire efficientemente [32].

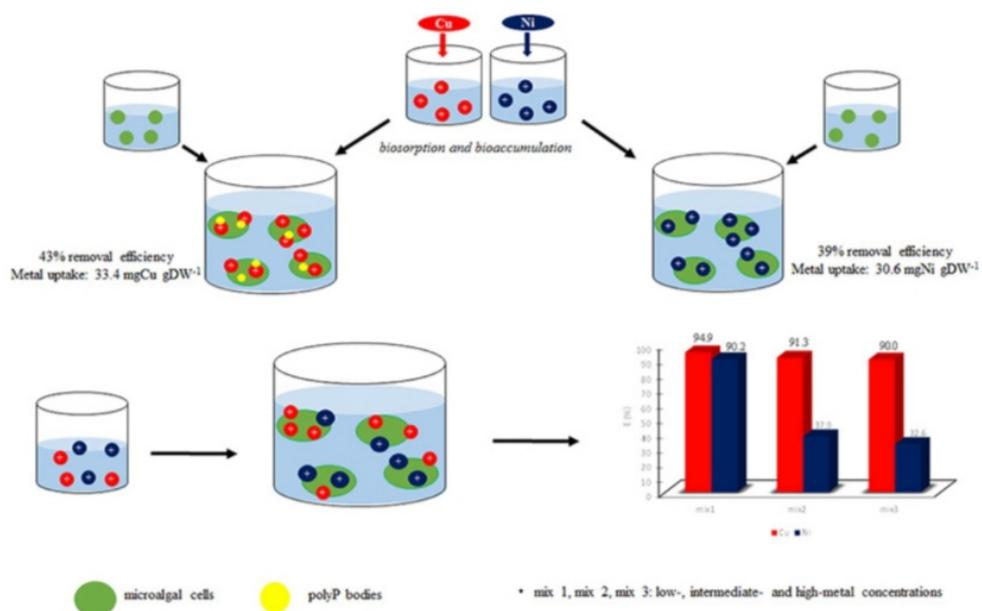


Figura 9.1: Schema grafico della rimozione dei metalli dalla soluzione acquosa

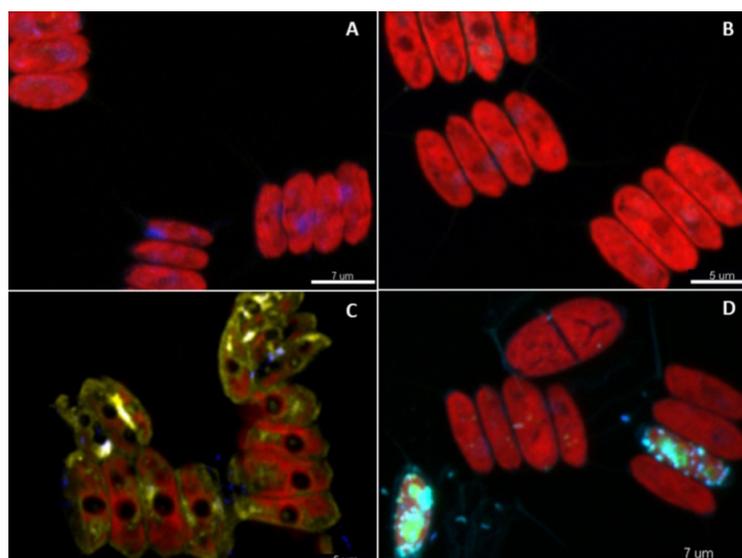


Figura 9.2: Immagini dal microscopio confocale di Desmodesmus sp. in assenza di metalli (A e B), in presenza di Rame (C) e di Nichel (D)



## Conclusione

La biomassa delle microalghe rappresenta una vera miniera, in quanto vi si trovano moltissime sostanze utili, tra cui le proteine, presenti in percentuali del 60-70% contro la media del 30% dei vegetali definiti proteici come la soia. Sono presenti anche sostanze preziose per il settore alimentare e farmaceutico come acido linoleico, acidi grassi del gruppo omega 3, pigmenti e beta-carotene. Per il momento produrre microalghe è piuttosto costoso e l'uso è limitato, ma l'esigenza dell'eco-sostenibilità si fa improrogabile soprattutto a causa della sovrappopolazione. Seguendo ciò che asserisce la ricercatrice del CNR dottoressa Graziella Chini Zittelli, il cibo del futuro, che dovrà sfamare la popolazione in crescita, dovrà necessariamente tener conto del rispetto del nostro pianeta. L'unico modo di produrre le microalghe a buon mercato è di connetterle al concetto di bioraffineria e sfruttare poi la biomassa creando prodotti di varia natura: biostimolanti, biofertilizzanti, cibo, cosmesi, alimentazione per animali e mangimi per l'acquacoltura. L'utilizzo come biofertilizzanti fornisce al terreno sostanze che vanno a restaurarne la fertilità, mentre i fertilizzanti ora utilizzati vanno a impoverire il terreno limitandosi a nutrire la pianta. Tutto ciò va letto in un'ottica in cui questi microrganismi sono capaci di eliminare il diossido di carbonio dall'aria 20-30 volte più efficacemente delle colture forestali e possono quindi essere coltivate nelle vicinanze di centrali energetiche, fonti di importanti concentrazioni di anidride carbonica. Si stanno sviluppando inoltre sistemi per la produzione di biodiesel, portando anche settori come quello dei trasporti a un impatto complessivo nullo. Altra applicazione delle microalghe è il risanamento delle acque di scarico, eliminando in particolare azoto e fosforo, responsabili dell'eutrofizzazione dei laghi e mari. Un esempio di economia circolare è dato dall'azienda sarda Livegreen, dove le acque di scarico di un allevamento danno nutrimento alle microalghe, costituendo così cibo per il bestiame.

Le microalghe sono quindi una risorsa da sfruttare in molti modi diversi nel tentativo di giungere, però, allo stesso risultato: la produzione di combustibili puliti

che non danneggino l'ambiente, poiché persiste la necessità di porre fine all'inquinamento che il nostro vivere comporta. Nella società in cui ci troviamo l'unico modo per portare a termine questo obiettivo è cambiare il modo in cui ricaviamo l'energia che utilizziamo, in quanto modificare il nostro stile di vita sarebbe molto difficile, quasi impensabile. D'altro canto, se continuassimo a ricavare energia attraverso le fonti attuali a lungo termine andremmo incontro alla fine delle risorse, cosa che comporterebbe inevitabilmente disparità e conflitti, oltre all'ulteriore aumento della temperatura terrestre e della frequenza dei fenomeni meteorologici intensi.

Tutti questi problemi potrebbero risolversi grazie a questi microrganismi invisibili ma essenziali, che ci permetterebbero di continuare a vivere mantenendo le nostre abitudini, ma in modo responsabile e rispettoso dell'ambiente.

# Bibliografia

- [1] A., D., AND DEMIRBAS, M. Importance of algae oil as a source of biodiesel.
- [2] ABDEL-RAOUFA, N., AL-HOMAIDAN, A. A., AND IBRAHEEM, M. Microalgae and wastewater treatment.
- [3] ANASTAS, P., AND WARNER, J. Green chemistry: Theory and practice.
- [4] ARUP, O. Wurm developing bio-responsive facades.
- [5] BASAK, N., AND DAS, D. Photofermentative hydrogen production using purple non sulfur bacteria rhodobacter sphaeroides o.u.001 in an annular photobioreactor: A case study.
- [6] BORELLA, L., SFORZA, E., AND BERTUCCO, A. Design and operation of an internally illuminated photobioreactor to increase energy conversion efficiency.
- [7] BRUNO, L., DI PIPPO, F., ANTONAROLI, S., GISMONDI, A., VALENTINI, C., AND ALBERTANO, P. Characterization of biofilm-forming cyanobacteria for biomass and lipid production.
- [8] CAVALLINI, A. Fabbisogni e risorse di energia e potenzialità delle fonti rinnovabili. *Università di Padova, dipartimento di fisica tecnica*.
- [9] CHINI ZITTELLI, G., AND ZORZILLO, G. Tubular photobioreactors.
- [10] CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae.
- [11] CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae beats bioethanol.
- [12] CORDIS. Bioetanolo dalle microalghe.
- [13] DE GISI, S., GALASSO, M., NOTARNICOLA, M., AND DE FEO, G. Tecnologie non convenzionali per il trattamento delle acque reflue urbane nell'ottica dell'economia circolare.

- 
- [14] DELGADILLO-MIRQUEZ, L., LOPES, F., TAIDI, B., AND PAREAU, D. Nitrogen and phosphate removal from wastewater with a mixed microalgae and bacteria culture.
- [15] EDWARDS, M. Green algae strategy: end oil imports and engineer sustainable food and fuel.
- [16] EDWARDS, M. Green algae strategy: end oil imports and engineer sustainable food and fuel.
- [17] ELMAN, T., THU HOAI HO, T., MILRAD, Y., HIPPLER, M., AND YACOBY, I. Enhanced chloroplast-mitochondria crosstalk promotes ambient algal-h<sub>2</sub> production.
- [18] GIACOMETTI, G. Progetto hydrobio.
- [19] GRIFFITHS, M. J., AND HARRISON, S. T. L. Lipid productivity as a key characteristic for choosing algal species for biodiesel production.
- [20] GÒNZALEZ-CAMEJO, J., VIRUELA, A., RUANO, M., BARAT, R., S. A., AND FERRER, J. Dataset to assess the shadow effect of an outdoor microalgae culture.
- [21] HENA, S., FATIMAH, S., AND TABASSUM, S. Cultivation of algae consortium in a dairy farm wastewater for biodiesel production.
- [22] HUESEMANN, M., AND CROWE, B. P. res.
- [23] JANKOWSKA, E., SAHU, A., AND P., O.-P. Biogas from microalgae: Review on microalgae's cultivation, harvesting and pretreatment for anaerobic digestion. renewable and sustainable energy reviews.
- [24] JIN JUNHU, H., GAGARIN, B., EDWIN SIANGUAN, T., BOONHUAT NG, D., AND YUAN KUN, L. An enclosed rotating floating photobioreactor (rfp) powered by flowing water for mass cultivation of photosynthetic microalgae.
- [25] KHETKORN, W., RASTOGI, R. P., INCHAROENSAKDI, A., LINDBLAD, P., MADAMWAR, D., PANDEY, A., AND LARROCHE, C. Microalgal hydrogen production – a review.
- [26] KIM, Y. H., CHOI, Y. H., PARK, J., LEE, S., YANG, Y., KIM, H., PARK, T. J., HWAN, K., AND LEE, S. H. Ionic liquid mediated extraction of lipids from algal biomass.

- [27] LEE, A. K., LEWIS, D., AND ASHMAN, P. J. Disruption of microalgal cells for the extraction of lipids for biofuels: process and specific energy requirements.
- [28] LEGRAND, J., ARTU, A., AND PRUVOST, J. A review on photobioreactor design and modelling for microalgae production.
- [29] LING, X., WEATHERS, P., XUE-RONG, X., AND CHUN-ZHAO, L. Microalgal bioreactors: Challenges and opportunities.
- [30] MARAZZI, F., FANTASIA, T., AND MEZZANOTTE, V. Interactions between microalgae and bacteria in the treatment of wastewater from milk whey processing.
- [31] MATA, T., MARTINS, A., AND CAETANO, N. Microalgae for biodiesel production and other applications: a review.
- [32] MOLAZADEH, M., AHMADZADEH, H., POURIANFAR, H. R., LYON, S., AND RAMPELOTTO, P. H. The use of microalgae for coupling wastewater treatment with co<sub>2</sub> biofixation.
- [33] MONTINGELLI, M. E., TEDESCO, S., AND OLABI, A. Biogas production from algal biomass: A review.
- [34] OROFINO, N. Macroalghe e microalghe: applicazioni in campo alimentare, industriale e farmaceutico. *Università di Padova, dipartimento di fisica tecnica* (2020).
- [35] SHARMA, N. K., AND RAI, A. K. Biodiversity and biogeography of microalgae: progress and pitfalls.
- [36] TEZTLAFFE, K. H. *Idrogeno verde*. 2009.
- [37] UNEP. Buildings and climate change: summary for decision-makers. united nations environment programm.
- [38] XIAO-MAN, Z., LU-JIN, R., QUAN-YU, Z., XIAO-JUN, J., AND HE, H. Microalgae for the production of lipid and carotenoids: a review with focus on stress regulation and adaptation.
- [39] ZHUM, Z., SUN, J., FA, Y., AND LIU, X. Enhancing microalgal lipid accumulation for biofuel production.



# Ringraziamenti

Ci tengo a ringraziare il professore Mirto Mozzon, mio relatore.

Grazie ai miei genitori, alla mia ragazza, al mio quasi coinquilino Marco e a tutte le persone che mi sono state vicine in questi tre anni rendendoli speciali.