

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN SCIENZE E TECNOLOGIE PER L'AMBIENTE

Macrocystis pyrifera per la produzione di biocombustibili

Relatore: Prof.ssa Ester Marotta

Laureanda: Gaia Vaccari

Matricola: 2009333

Anno Accademico 2022/2023

Indice:

Pag.

Riassunto

| | |
|--|----|
| 1. Introduzione..... | 1 |
| 2. Biocarburanti..... | 2 |
| 2.1 Biocombustibili di prima generazione | |
| 2.2 Biocombustibili di seconda generazione | |
| 2.3 Biocombustibili di terza generazione | |
| 3 Il caso studio “ <i>Macrocystis pyrifera</i> ”..... | 5 |
| 3.1 Coltivazione e raccolta | |
| 3.2 Processi di conversione della biomassa algale | |
| 3.2.1 Metodi termochimici | |
| 3.2.1.1 Pirolisi | |
| 3.2.1.2 Liquefazione idrotermale | |
| 3.2.1.3 Gassificazione | |
| 3.2.2 Metodi biochimici | |
| 3.2.2.1 Fermentazione | |
| 3.2.2.2 Digestione anaerobica | |
| 3.2.2.3 Transesterificazione | |
| 4. Analisi dei costi e degli impatti ambientali delle alghe..... | 16 |
| 5. Conclusioni..... | 19 |
| 6. Bibliografia..... | 20 |

Ringraziamenti

Riassunto:

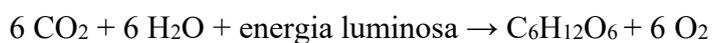
L'utilizzo di energia è in continuo aumento, le risorse fossili sono limitate e causano emissioni di CO₂ che potrebbero essere evitate. Lo sviluppo di tecnologie che consentano l'utilizzo di alghe come risorse per la produzione di energia può essere uno dei punti di svolta per l'avvicinamento definitivo a un'energia verde che non sia direttamente connessa ai combustibili fossili. Le alghe crescono effettuando la fotosintesi clorofilliana, quindi sfruttando energia solare e nutrienti naturalmente disciolti in acqua, e possono essere trasformate, attraverso metodi di conversione biochimici e termochimici, in biocombustibili. Di particolare interesse in questo ambito è l'alga *Macrocystis pyrifera*, che potrebbe essere altamente competitiva in termini di sostenibilità rispetto ad altre biomasse.

1. Introduzione

In tutti gli ambiti delle attività umane, e in particolare nel settore industriale e dei trasporti, la grande esigenza di combustibili per la produzione di energia deve far fronte alla crisi energetica causata dall'incremento della popolazione mondiale e dal decremento dei combustibili fossili disponibili. Affiancata alla crisi energetica, c'è la crisi climatica, i cui protagonisti sono proprio i combustibili fossili che, attraverso le loro reazioni di combustione per la produzione di energia, emettono gas serra. Questi gas si accumulano in atmosfera, provocando un surriscaldamento globale e una serie di fenomeni direttamente correlati, quali il cambiamento dei modelli di precipitazione, lo scioglimento dei ghiacciai, l'innalzamento del livello del mare e molti altri eventi che vengono racchiusi nel termine "cambiamento climatico". È quindi necessaria una transizione energetica, se si vuole far fronte all'emergenza climatica e raggiungere la Carbon Neutrality entro il 2050.

2. Biocombustibili

Oltre a fonti energetiche rinnovabili come l'energia eolica, solare, geotermica e idroelettrica, le biomasse quali materia organica costituita da oli vegetali, lignina, cellulosa ed emicellulosa, possono essere convertite in biocombustibili. Più nel dettaglio, ciò che avviene è una trasformazione della materia organica, che costituisce la biomassa, in composti organici più semplici, quindi poi convertibili in biocombustibili liquidi, gassosi o solidi. Il processo che permette la produzione di nuova biomassa prende il nome di fotosintesi clorofilliana e avviene naturalmente secondo la seguente reazione complessiva:



In base al processo di conversione effettuato, che sia di pirolisi, liquefazione, transesterificazione o altri, si possono originare bioetanolo, biometanolo, biodiesel, diesel Fischer-Tropsch, bioidrogeno o biometano. L'efficienza in termini energetici e l'impatto ambientale derivante dal processo di combustione del biocombustibile dipendono dalla qualità della biomassa, che varia in base alla morfologia e composizione chimica di cui la biomassa si compone [1]. In generale, l'analisi complessiva del ciclo di vita dei biocarburanti mostra un miglioramento rispetto ai combustibili fossili, poiché i gas serra emessi durante la combustione sono mitigati dall'anidride carbonica fissata durante la fotosintesi clorofilliana [14]. I biocombustibili possono essere classificati in biocombustibili di prima, seconda o terza generazione in base al tipo di biomassa di partenza.

2.1 Biocombustibili di prima generazione

I biocombustibili di prima generazione vengono prodotti a partire da biomassa edibile, come l'amido, che troviamo nelle patate e nel mais, o da zuccheri, che troviamo nelle barbabietole da zucchero. Nella valutazione complessiva della validità di questo tipo di biomassa si deve considerare, oltre che l'effettiva efficienza energetica che ne deriva, anche l'impatto ambientale generato dalla loro produzione. Con la coltivazione di questo tipo di biomasse, si va a interferire con la disponibilità di terreni coltivati, che potrebbero essere utilizzati per scopi alimentari e non energetici, ma ancora, con perdita di biodiversità legata alle monocolture, con la necessità di pesticidi e fertilizzanti per far accrescere le piantagioni, con sfruttamento di risorse idriche, e con l'erosione di suoli e il loro disboscamento [2].

Nonostante l'alta efficienza energetica di questo tipo di biomasse, il fatto che entrino in competizione con le risorse alimentari e idriche, quali beni preziosi e limitati, e causino un surplus nelle emissioni

di gas serra nelle fasi di crescita della biomassa legate all'uso di pesticidi e fertilizzanti, rende i biocombustibili di prima generazione una soluzione poco sostenibile.

2.2 Biocombustibili di seconda generazione

I biocombustibili che si ottengono da biomassa di origine lignocellulosica sono detti di seconda generazione. Biomassa di questo tipo proviene prevalentemente da materiale di scarto delle piante, che in percentuali variabili contengono cellulosa, emicellulosa e lignina, quindi polisaccaridi. Per la loro complessa conformazione chimica, questi biocombustibili sono efficienti dal punto di vista energetico, anche se in misura minore rispetto a quelli di prima generazione.

Il vantaggio di questo tipo di biomassa è che, a differenza dei biocombustibili di prima generazione, essa non va ad intaccare i fabbisogni di acqua e di terre arabili e non entra in competizione diretta con le risorse alimentari umane, proprio perché si tratta di materiale di scarto che non viene perciò prodotto avendo come principale finalità la produzione di energia [2].

D'altra parte, le alte percentuali di lignina che li compongono, rende estremamente dispendiosa la fase di trasformazione della fitomassa, in particolare della lignina quale carboidrato caratterizzato da una conformazione chimica complessa. Inoltre, anche carboidrati meno complessi come la cellulosa, se circondati di lignina, sono resistenti all'idrolisi. Di conseguenza queste biomasse lignocellulosiche necessitano di un pretrattamento che acceleri l'idrolisi ma che, inevitabilmente, aumentano il fabbisogno energetico del processo di produzione del biocombustibile [4].

2.3 Biocombustibili di terza generazione

Il substrato di partenza da cui si ottengono i biocombustibili di terza generazione, sono le alghe.

La maggior parte delle alghe crescono come fotoautotrofi, attraverso la fotosintesi ossigenica [5]. L'efficienza fotosintetica media delle alghe è del 6–8% [2], molto superiore a quella della biomassa terrestre, che è tra l'1,8 e il 2,2%; pertanto, le alghe marine hanno rese di produzione di biomassa per unità di superficie superiori a quelle delle piante terrestri [12][14]. Altre alghe sono invece eterotrofe, quindi in grado di effettuare la respirazione anaerobica utilizzando un substrato di carbonio organico e trasformandolo in energia chimica. Inoltre, alcune specie sono mixotrofiche, in quanto possono condurre simultaneamente processi fototrofici ed eterotrofi per accumulare energia per la crescita, consumando sia CO₂ inorganica che substrati di carbonio organico [5].

Una seconda classificazione delle alghe viene fatta in base alla loro dimensione, distinguendole in macroalghe e microalghe. Le macroalghe sono costituite da organismi pluricellulari che crescono da

50 centimetri fino a 60 metri di lunghezza e si dividono in verdi, brune e rosse sulla base dei pigmenti fotosintetici di cui si compongono. Per quel che concerne le microalghe, esse comprendono organismi unicellulari di dimensioni variabili da nanometri a millimetri.

Oltre quel che riguarda la dimensione, macroalghe e microalghe differiscono in termini di composizione chimica, metodi di coltivazione e lavorazione del prodotto finito, ovvero il biocombustibile. Infatti, le microalghe, per il fatto di essere ricche di lipidi, vengono utilizzate prevalentemente in metodi di trasformazione come la transesterificazione, mentre le macroalghe sono caratterizzate da un significativo contenuto di carboidrati, infatti vengono sottoposte prevalentemente a reazioni di fermentazione [10].

Ad oggi le alghe sono principalmente coltivate per la produzione alimentare e di fertilizzanti e per l'estrazione di idrocolloidi in paesi come Cina, Corea, Filippine e Giappone, che rappresentano circa il 72% della produzione annuale globale di alghe [12]. Ma le potenzialità che questo tipo di biomassa ha per la produzione di biocombustibili sono molteplici e in continua scoperta; infatti, il mercato si sta espandendo in diverse regioni del mondo, tra cui l'Africa orientale e il Sud America [16].

Innanzitutto, la coltivazione di un'alga marina non richiede apporti di acqua e fertilizzanti in quanto gli elementi per la sua crescita si trovano nell'ambiente costiero e non occupa spazio che potrebbe essere utilizzato per altri fini, a differenza dei combustibili di prima generazione. Per quel che riguarda le rese della biomassa, durante la stagione di crescita, si parla di un potenziale tra le 2 e le 20 volte superiore rispetto alla resa delle biomasse terrestri, per merito dell'elevata produttività biologica delle alghe [3][6]. Inoltre, le alghe contengono concentrazioni di lignina basse, quasi nulle. Di conseguenza, la conversione dei polisaccaridi contenuti nelle alghe in biocombustibili non richiede delignificazione e l'intero processo di conversione richiede tempi di reazione più brevi, temperatura più bassa, condizioni acide meno severe rispetto alla biomassa lignocellulosica [4][10], permettendo un enorme risparmio energetico.

3. Il caso studio “*Macrocystis pyrifera*”

M. pyrifera è una macroalga bruna che prende anche il nome di kelp o fuco gigante, che appartiene all'ordine delle Laminariales e che forma vaste foreste sottomarine in entrambi gli emisferi.

Nel 2018, la produzione globale di macroalghe ha raggiunto oltre 32,4 milioni di tonnellate all'anno, di cui il 97,1%, proveniente dall'acquacoltura. Il 45,3% di tale produzione, proveniva da specie di alghe dell'ordine Laminariales, e nel caso specifico di *M. pyrifera*, la produzione corrisponde a circa 2 t /anno [22].

Per quel che riguarda la composizione chimica, le piante acquatiche rispetto a quelle terrestri hanno livelli più bassi di carbonio, idrogeno e ossigeno e concentrazioni più elevate di azoto e zolfo. Inoltre, hanno un potere calorifico ben più basso di altre biomasse destinate ad usi energetici, ma un contenuto di composti inorganici e metalli pesanti superiore. Nella fattispecie, *M. pyrifera* ha un contenuto di carboidrati del 37% in peso, tra cui l'alginato (60,6% in peso), la cellulosa (22,6% in peso) e il fucoidano (4,6% in peso). La quantità totale di glucosio contenuta in *M. pyrifera* è di 81,5 mg/g di alga, mentre il contenuto di lipidi è di 7 mg/g, quindi decisamente inferiore al contenuto polisaccaridico [9][10][19].

Il fuco gigante è particolarmente efficiente per la produzione di biocarburanti, non solo in virtù della sua composizione e dimensione, ma anche per un tasso di crescita e ciclo di vita talmente rapido, che permettono una crescita di circa 35 cm al giorno [7].

Per ciò che concerne i processi di trasformazione di alghe per la produzione di biocombustibili, le operazioni si dividono in due grandi gruppi: la fase di coltivazione e raccolta e la fase di estrazione dell'energia. Viste le differenze strutturali delle varie biomasse, anche l'intera filiera di trasformazione delle alghe per la produzione di bioenergia è diversa in base alle caratteristiche della stessa.

3.1 Coltivazione e raccolta

Attualmente, gran parte della produzione di biomassa algale ha finalità connesse alla produzione alimentare. Gli idrocolloidi estratti dalle macroalghe, come alginato, agar e carragenina, rappresentano la maggior parte del valore residuo derivante dall'alga [14].

M. pyrifera cresce a una profondità di 5-20 m, vicino la costa, in cui la concentrazione di nutrienti è elevata, in cui le temperature non sono troppo basse e la luce continua a penetrare. Nonostante l'oceano offra una grande area per la potenziale crescita del kelp, la sua coltivazione, in particolare

quella intensiva, non è così scontata. La coltivazione del fuco gigante su larga scala avviene in oceano aperto, dove necessita di un substrato artificiale che mantenga l'alga nella zona fotica, e dei meccanismi di somministrazione di nutrienti dalle acque profonde. Questo perché l'oceano, possiede una profondità media di 4000 m e più ci si allontana dalla costa, più i nutrienti si stratificano, rendendo l'ambiente meno idoneo alla coltivazione [7].

Rispetto ad altre alghe, *M. pyrifera* presenta dei vantaggi in termini dimensionali, di produttività, resa, e facilità di riproduzione e allevamento.

Avendo due cicli di produzione all'anno e posizionando le linee seminate a 4 m di distanza, la coltivazione ha una resa di circa 41,3 Kg di bagnato, per metro di linea di coltura all'anno. Duplicando la densità delle linee di coltura e ottenendo ceppi di fuco gigante appositamente selezionati, la produttività potrebbe anche essere notevolmente aumentata fino a raggiungere 200 tonnellate di bagnato, per ettaro all'anno. Inoltre, se in linea teorica, le linee venissero inoculate con spore prima del successivo dispiegamento in mare aperto, si potrebbero generare rese ulteriormente superiori favorendo l'industrializzazione del kelp su larga scala [8].

I processi che possono influenzare la produzione di *M. pyrifera* sono molteplici, tra cui, l'ombreggiatura creata dalla pianta stessa che attenua l'ingresso di luce e quindi influisce sulla crescita delle alghe in profondità [13].

La sua raccolta può avvenire manualmente o meccanicamente e, viste le dimensioni e la capacità di stare in posizione eretta, la falciatura con lame rotanti è il metodo di raccolta prediletto.

3.2 Processi di conversione della biomassa algale

A seguito della coltivazione e raccolta, le macroalghe prodotte con finalità energetiche, necessitano di un pretrattamento che consiste nel rimuovere oggetti estranei e detriti, che possono essere catturati manualmente o mediante lavaggio. In molti casi, è quindi necessario tagliare o macinare le macroalghe per aumentare il rapporto superficie/volume e migliorare l'efficienza dell'idrolisi che verrà effettuata in seguito. Successivamente, in base al processo di conversione della biomassa algale prescelto, l'alga viene più o meno disidratata [14].

Dato che la composizione chimica della biomassa algale differisce da quella delle piante terrestri, anche le procedure di estrazione dell'energia sono diverse rispetto a quelle effettuate per ottenere i biocombustibili di prima e seconda generazione. Attraverso metodi termochimici e biochimici come la digestione anaerobica, la pirolisi, la fermentazione, la transesterificazione e la liquefazione, è possibile ottenere bioetanolo, biodiesel e biometano, come si può osservare dallo schema sottostante.

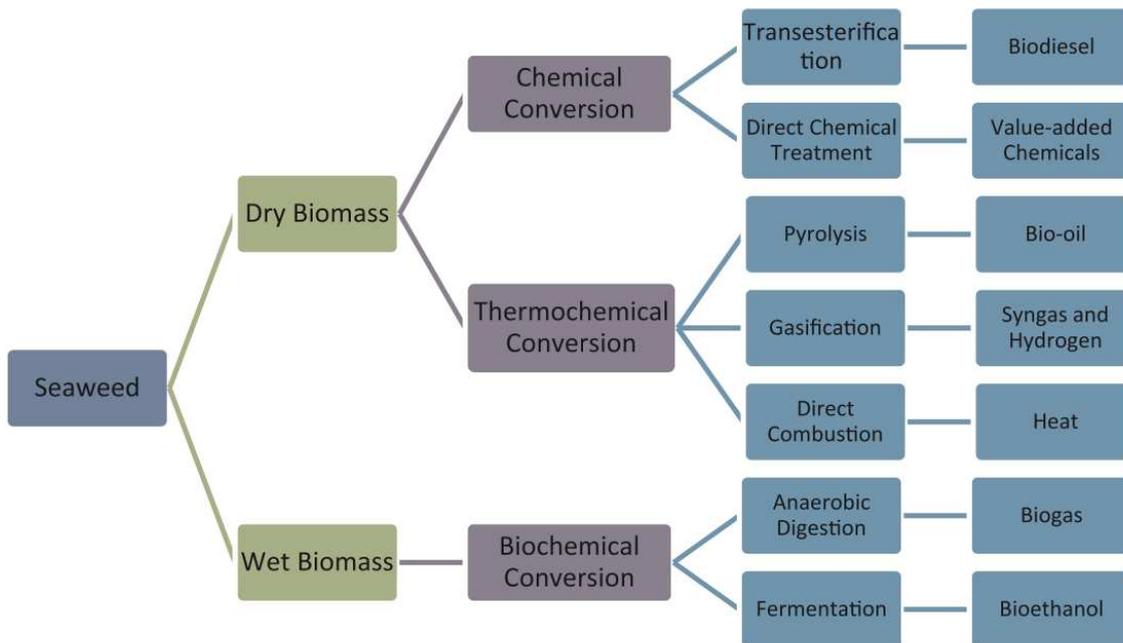


Figura 1: Schema di conversione chimica delle macroalghe in biocombustibili [18].

3.2.1 Metodi termochimici

I metodi termochimici prevedono l'utilizzo di una fonte di calore in atmosfera controllata per la trasformazione via pirolisi, gassificazione o liquefazione idrotermale della biomassa di partenza in biocombustibili.

3.2.1.1 Pirolisi

La pirolisi consiste nella decomposizione della biomassa ad alte temperature e in assenza di ossigeno. Nel caso delle macroalghe, il processo di pirolisi è simile a quello che viene eseguito con le piante terrestri, e si realizza in tre fasi: essiccazione della biomassa umida, devolatilizzazione primaria e decomposizione residua. Durante la seconda e terza fase del processo, la materia organica viene decomposta in fase vapore, gas e char, cioè residui solidi ricchi di carbonio che possono essere conservati per altri scopi. La fase vapore viene poi condensata dando vita a quello che prende nome di bio-olio, come si può osservare dalla Figura 2.

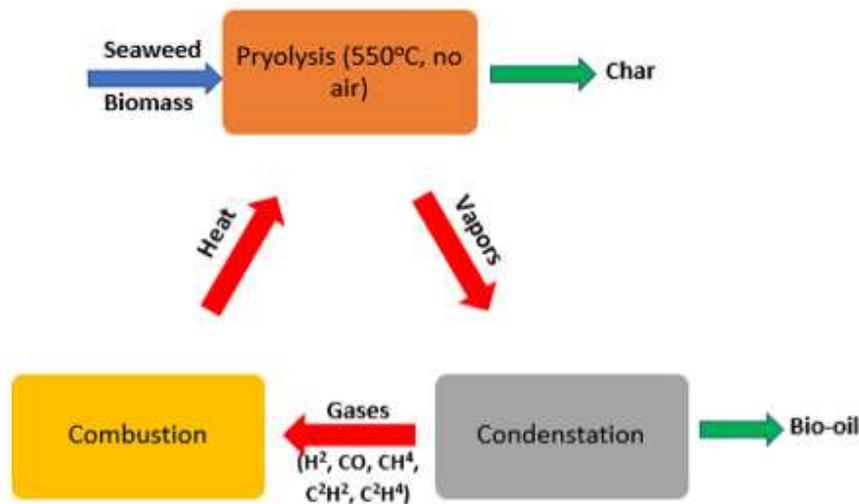


Figura 2: Processo di pirolisi per la produzione di bio-olio dalle alghe marine [18].

Le proprietà del bio-olio prodotto dipendono, oltre che dalla composizione algale, anche dalla temperatura di pirolisi, velocità di riscaldamento e dal contenuto di materiale inorganico, che, come in altri processi di conversione, va a diminuire le rese finali e quindi deve essere rimosso nelle fasi iniziali del trattamento. Il principale vantaggio di utilizzare la pirolisi come metodo di conversione della biomassa algale è che è il metodo più tollerante ai composti inorganici contenenti metalli come K, Na, Mg e Ca, naturalmente presenti nelle alghe, nonostante durante la lavorazione termica possano comunque verificarsi problemi di fouling, quindi di deposizione di materiale inorganico [12][16]. Il processo avviene ad una temperatura tra i 400°C e i 700°C a pressione atmosferica e in un ambiente anossico [16]. Gli svantaggi di questa tecnologia sono che per raggiungere tali temperature e per seccare la biomassa, servono grandi quantità di energia. Studi dimostrano che la temperatura ideale per le reazioni di pirolisi rispetto a macroalghe è di 500°C. Nel caso di *M. pyrifera*, a causa dell'elevato contenuto di composti inorganici, è necessaria una temperatura di esercizio più elevata. Oltre alla temperatura di reazione, deve essere monitorata anche la velocità di riscaldamento. Una bassa velocità di riscaldamento porta a un basso sviluppo di gas che si traduce in una bassa resa di bio-olio con un elevato contenuto di char. Mentre una maggiore velocità di riscaldamento fornisce una maggiore energia termica che facilita il trasferimento di calore tra l'interno dei campioni e l'ambiente circostante, portando a una maggiore resa del prodotto finale [12]. Secondo la letteratura, il bio-olio prodotto ha un potere calorifico di 13-18 MJ/kg su base umida e di 19,5-21 MJ/kg su base secca [26].

3.2.1.2 Liquefazione idrotermale

La liquefazione è un processo in cui la biomassa è sottoposta a una serie di complicate reazioni termochimiche in un solvente, per formare biocombustibili liquidi come il bio-olio. La liquefazione idrotermale utilizza l'acqua come solvente di reazione ed è eseguita in acqua sub/supercritica a temperature tra i 200 e 400°C e a pressione sufficiente per scomporre la solida struttura biopolimerica delle alghe in componenti per lo più liquide. I componenti organici delle alghe vengono decomposti attraverso saccarificazione in frammenti di molecole instabili e reattive che si riorganizzano per condensazione, ciclizzazione e polimerizzazione, portando alla formazione di composti oleosi [18]. Il bio-olio ottenuto viene poi separato attraverso estrazione utilizzando un solvente organico come l'acetone. Lo schema del processo di conversione chimica è osservabile nella Figura 3.

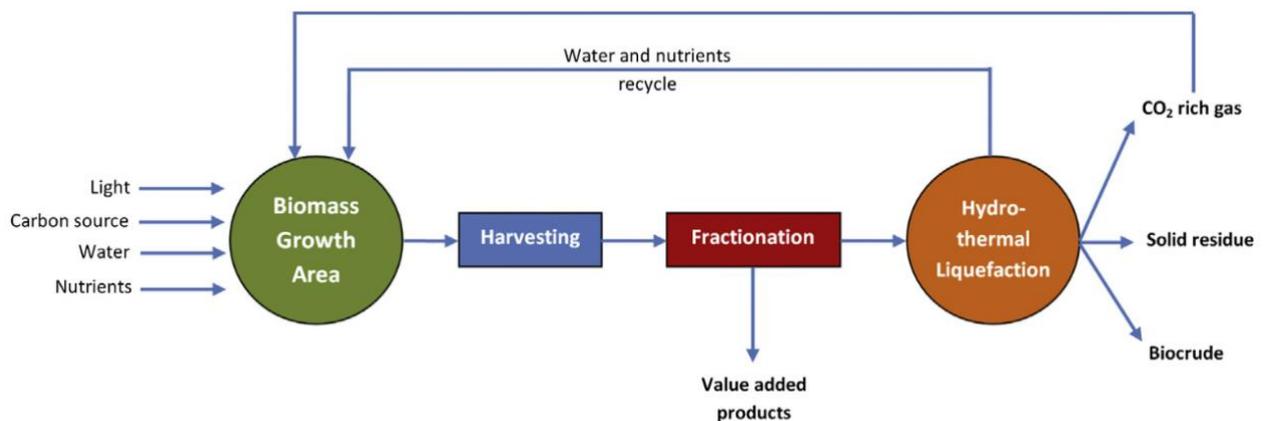


Figura 3: Schema concettuale rappresentante le fasi di conversione delle alghe attraverso la liquefazione idrotermale [24].

Il vantaggio economico e ambientale di un metodo come la liquefazione idrotermale, anche rispetto alla liquefazione tradizionale, è che non è necessario il pretrattamento di disidratazione della biomassa marina e nemmeno l'uso di solventi organici per quasi l'intero processo in quanto l'acqua sub/supercritica si comporta come solvente, reagente e catalizzatore di reazione [12][17][18]. *M. pyrifera*, ad esempio, può essere trasformata utilizzando un reattore discontinuo alimentato con massa secca di kelp al 10% in peso in acqua. Dopo 4 ore a 350 °C, viene riportata una resa di bio-olio del 19% circa. Ciò che influenza la resa della liquefazione è la composizione chimica delle alghe. Studi dimostrano che le rese sono maggiori per le microalghe piuttosto che per le macroalghe, per merito di un contenuto di lipidi più elevato e per il fatto che quest'ultime hanno un contenuto di materiale inorganico nettamente superiore.

Per fare un confronto, rispetto al bio-olio invece ottenuto dalla pirolisi, quello dalla liquefazione idrotermale fornisce maggiore energia (30-40 MJ/kg) [12].

3.2.1.3 Gassificazione

Gassificazione è un termine che descrive un processo chimico rappresentato in Figura 4, mediante il quale gli idrocarburi vengono convertiti in una miscela di gas, tra cui CO_2 , CH_4 e syngas attraverso un'ossidazione parziale della biomassa a temperature nell'intervallo 800–1000 °C. Il processo di produzione del syngas, cioè di CO e H_2 , può avvenire per gassificazione catalitica o non catalitica. Il processo non catalitico richiede una temperatura molto elevata per il funzionamento, di circa 1300 °C, mentre quello catalitico può funzionare a temperature notevolmente inferiori [3][10]. La gassificazione è solitamente scelta per la lavorazione di biomasse con un'elevata umidità, e nel caso in cui il substrato di partenza sia la biomassa algale, è previsto un processo di trasformazione chimica che prende il nome di gassificazione catalitica in acqua supercritica. *M. pyrifera* e la maggior parte delle altre macroalghe, non sono facilmente convertite per gassificazione a causa dell'eccessivo contenuto di materiale inorganico. È infatti richiesto un pretrattamento che rimuova la materia minerale in acqua e acido debole-HCl [10]. Stime dimostrano che la gassificazione della biomassa di alghe a 1000 °C, ha una resa di 0,64 g di metanolo/g di biomassa e un'energia netta dell'ordine di 11 MJ/kg di biomassa secca [3]. Inoltre, dal grafico in Figura 4 si può notare che durante il processo di gassificazione, l'azoto presente nella biomassa viene convertito in ammoniaca. La soluzione recuperata può essere utilizzata come nutriente azotato, introducendo un concetto quale quello della bioraffinazione che verrà spiegato meglio in seguito.

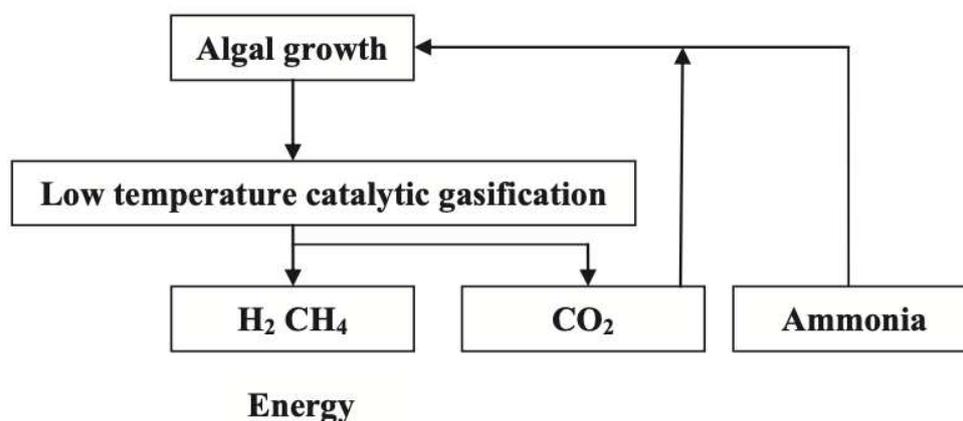


Figura 4: Diagramma di flusso di un sistema algale per la produzione di combustibile mediante gassificazione [3].

3.2.2 Metodi biochimici

I metodi biochimici impiegano enzimi, batteri o altri organismi ingegnerizzati per trasformare la biomassa marina in combustibili attraverso processi chimici quali la fermentazione, la digestione anaerobica o la transesterificazione.

3.2.2.1 Fermentazione

Considerato l'alto contenuto di carboidrati e quello basso di lignina, le macroalghe sono un ottimo substrato per effettuare la fermentazione e ottenere il bioetanolo [12][14]. La disidratazione parziale della biomassa algale va a vantaggio dello stoccaggio e del trasporto e viene anche effettuata per la rimozione di eventuali impurità residue prima del processo di bioconversione [14]. Alcuni carboidrati, tra cui la laminarina, la carragenina e gli alginati, non sono direttamente disponibili per essere idrolizzati, e per questa ragione, come si può osservare dello schema in Figura 5, si eseguono tre fasi di pretrattamento. La prima fase è la lisciviazione acida, effettuata per rimuovere le grandi quantità di cloruro di potassio presenti nella biomassa algale, la seconda è la depolimerizzazione che coinvolge KOH e serve per digerire enzimaticamente l'alginato, e infine la saccarificazione, per degradare l'oligoalginato in una sua forma monomerica [8]. Dopo aver incrementato l'area di reazione e reso gli zuccheri bloccati nei polisaccaridi strutturali più accessibili agli enzimi idrolitici attraverso il pretrattamento, si procede quindi alla fermentazione. La fermentazione dei polisaccaridi avviene a pH 4,5–6,8, ad una temperatura di 25–30 °C, e un tempo di incubazione che dipende in gran parte dal tipo di lievito utilizzato. Il tempo di fermentazione non è da sottovalutare in quanto un tempo più breve causa una crescita inadeguata di microrganismi con conseguente fermentazione inefficiente [25]. Nel caso specifico di *M. pyrifera*, si utilizzano *Saccharomyces cerevisiae* ed *Escherichia Coli*, permettendo una fermentazione completa dei carboidrati costituenti la biomassa. Se si utilizzasse solo *S. cerevisiae*, la grande concentrazione di mannitolo presente nel fuco gigante non verrebbe fermentata, proprio per la selettività di azione di questo lievito [8][14]. Secondo le attuali tecnologie di conversione della biomassa algale, il bioetanolo ha un potere calorifico inferiore di circa 28 MJ/kg [30], ma la resa è molto variabile in quanto dipende non solo dal substrato di partenza, ma anche dal tipo di enzima e/o microrganismo impiegato nella fermentazione [12][15].

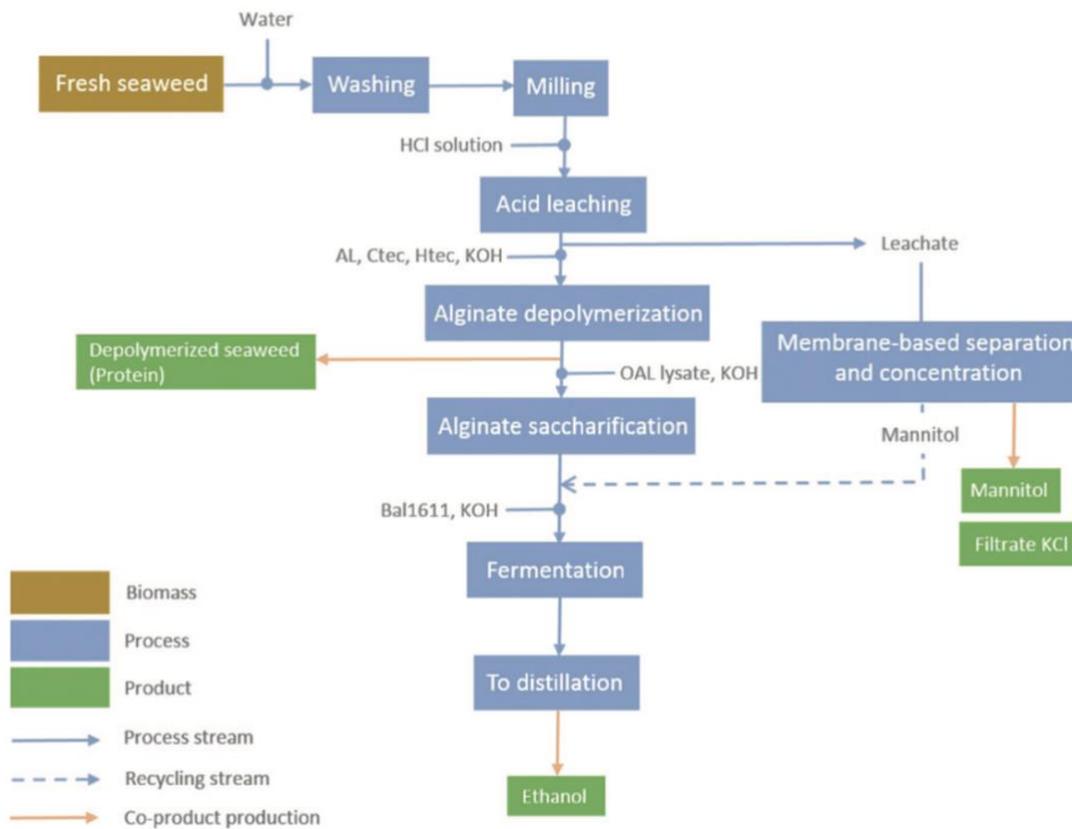


Figura 5: Diagramma di flusso del processo per la produzione di bioetanolo che mostra la biomassa in ingresso (giallo), le diverse fasi del processo (blu) e i prodotti (verde). Le frecce di diversi colori mostrano i principali flussi di processo (blu), il flusso di riciclo del mannitolo (linea tratteggiata blu) e la produzione di co-prodotti (arancione) come indicato nella legenda. Il mannitolo può essere utilizzato come flusso di alimentazione per la fase di fermentazione o come coprodotto del processo [8].

3.2.2.2 Digestione anaerobica

Rispetto ad altri metodi di conversione della biomassa algale, la digestione anaerobica è la via più attuabile in quanto i vari composti organici costituenti le macroalghe riescono ad essere efficientemente convertiti in biogas, come il metano, tramite l'azione di microrganismi. Oltre al biogas, un altro prodotto derivante dal processo di trasformazione dell'alga, è il digestato che rappresenta un ammendante che può sostituire fertilizzanti minerali in agricoltura [6][12]. Un tipico schema di digestione anaerobica è rappresentato in Figura 6 e comprende quattro fasi: idrolisi, acidogenesi, acetogenesi e metanogenesi.

L'idrolisi consente la decomposizione della materia organica complessa in materiali semplici come amminoacidi e acidi grassi. Nella fase di acidogenesi vengono prodotti H₂, alcol, ammoniaca e acidi grassi volatili mentre con l'acetogenesi viene prodotto acetato, CO₂ e H₂. Il biometano viene generato nell'ultima fase, ad opera di batteri metanogeni acetoclastici, che utilizzano come substrato i prodotti derivanti dall'acetogenesi [27].

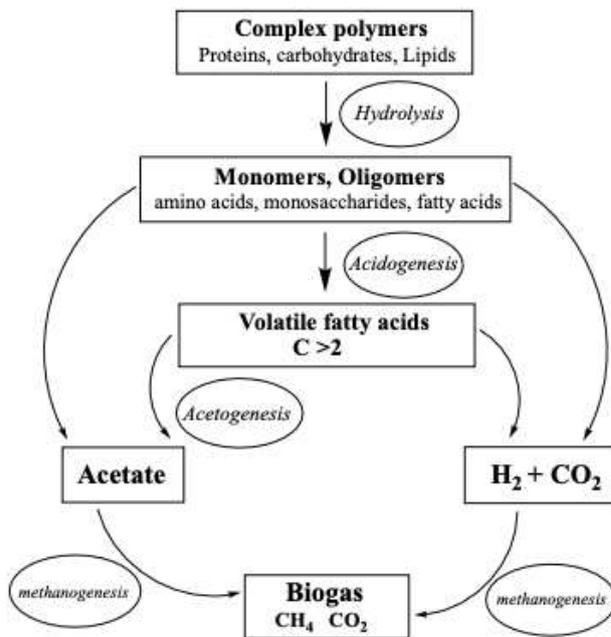


Figura 6: Rappresentazione del processo di digestione anaerobica per la produzione di biogas [28].

Per ottimizzare la produzione di metano e assicurarsi la crescita microbica, il rapporto C:N dovrebbe essere appropriato, ma spesso le alghe contengono livelli di azoto molto alti, che possono alzare il pH risultando tossici per i batteri metanogeni. Lo stesso discorso vale per i metalli alcalini solitamente abbondantemente contenuti nelle macroalghe, che possono inibire il processo di digestione, limitando la produttività dei microrganismi anaerobici. Oltre al trattamento delle alghe per ridurre i metalli e l'azoto in eccesso, un pretrattamento chimico in acqua contenente acidi deboli, e una successiva idrolisi, rendono la sostanza organica componente le alghe più facilmente convertibile in biocombustibile e rimuove significanti porzioni di materia minerale, aumentando nel complesso le rese di metano [6][12]. Un altro ostacolo che si può sviluppare durante il processo di digestione anaerobica è quello dei fenomeni inibitori che possono derivare dall'accumulo di acidi grassi volatili, ammoniaca e dalla produzione di solfuro durante la metanogenesi, ma che possono essere controllati mantenendo un pH opportuno.

Mentre tra gli aspetti positivi vi è il fatto che l'utilizzo del metano prodotto, per scopi industriali e nel settore dei trasporti, a differenza di altri biocombustibili, genera meno anidride carbonica per unità di energia, quindi emette meno gas inquinanti [6]. La resa massima teorica di metano varia da 0,10 a 0,60 L di CH₄/g di solidi volatili a seconda della composizione delle alghe, considerando nell'energia netta che circa il 3% del biometano totale prodotto è fugace [26]. Per ciò che concerne *M. pyrifera*, la resa è fino a 0,31 L di CH₄/g di solidi volatili [9].

3.2.2.3 Transesterificazione

La transesterificazione è la reazione tra lipidi e un solvente, che solitamente è il metanolo, per ottenere metilesteri e glicerolo. Esistono diversi tipi di transesterificazione, ma quella più opportuna per la produzione di biodiesel è quella che prevede l'uso della radiazione a microonde, visti i brevi tempi di reazione e le rese del prodotto ottenute in condizioni atmosferiche. Più nel dettaglio, il meccanismo della transesterificazione attivata da microonde è mostrato nella Figura 7. Questo meccanismo prevede tre fasi: l'attacco dello ione alcossido, formatosi precedentemente attraverso una reazione catalitica, al carbonio carbonilico della molecola di trigliceride provocando la formazione di un intermedio tetraedrico, la produzione di un alcossido mediante la reazione dell'intermedio con un alcol, e il riarrangiamento dell'intermedio tetraedrico dando origine ad un estere e un digliceride. Allo stesso modo, il digliceride prodotto viene transesterificato per formare un metilestere e il monogliceride, che viene ulteriormente convertito in metilestere e glicerolo [20].

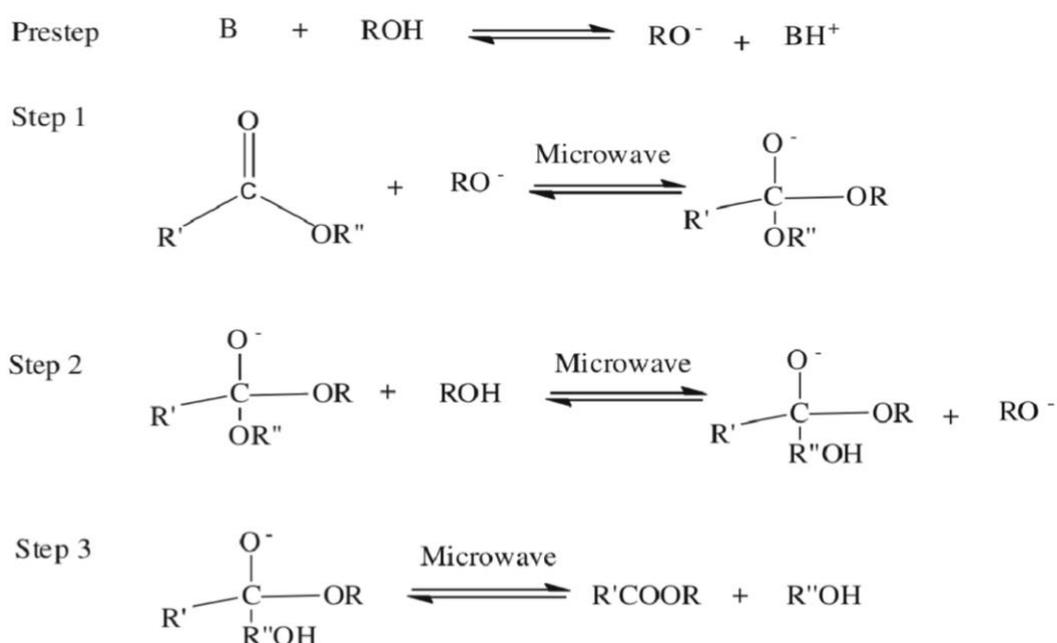


Figura 7: Meccanismo della reazione di transesterificazione a microonde [20].

Nel caso in cui si effettui una reazione di transesterificazione con biomasse algali, si verifica la necessità di un surplus di metanolo, dovuto al fatto che il metanolo agisce sia come solvente per l'estrazione dei lipidi algali, sia come reagente per la transesterificazione degli esteri [20]. Nonostante la produzione di biodiesel da macroalghe sia possibile, generalmente non è energeticamente conveniente visto il ridotto contenuto lipidico delle macroalghe. Inoltre, la resa di biodiesel ottenuta dalla biomassa umida è quasi dieci volte inferiore a quella della biomassa secca, il che implica la necessità di un pretrattamento di disidratazione delle macroalghe qualora si voglia ottenere una maggiore efficienza energetica [12].

4. Analisi dei costi e degli impatti ambientali delle alghe

Si prevede che il mercato globale delle alghe aumenti da 15,01 miliardi di dollari nel 2021 a 24,92 miliardi di dollari nel 2028 [21]. Ciò è merito delle numerose risorse che l'utilizzo delle alghe in diversi settori industriali offre allo stato attuale e soprattutto delle sue ampie potenzialità in numerosi ambiti quali quello agricolo, farmaceutico, cosmetico, alimentare ed energetico.

Dati i sopracitati presupposti, è opportuno effettuare una valutazione sull'applicabilità a grande scala della produzione di biocarburanti macroalgali.

Come riportato dagli United State Renewable Fuel Standards, per soddisfare quella che è stata la domanda di bioenergia del 2022, sono necessari 36 miliardi di galloni di biocarburante da biomassa algale [23].

Per raggiungere tale obiettivo si rende necessario esaminare non solo gli impatti ambientali prodotti dai biocombustibili di terza generazione rispetto ai carburanti tradizionali, ma anche la convenienza della loro produzione.

A causa delle ingenti spese sostenute durante le fasi di coltivazione e conversione chimica della biomassa algale, i profitti derivanti dalla vendita dei relativi biocarburanti, non sono ad oggi significativi, e fattori quali la stagionalità di coltivazione che può influenzarne la produttività, determinano un prezzo della biomassa marina ancora più elevato, e comunque maggiormente variabile nel tempo [11][22].

Per rendere i biocarburanti di terza generazione competitivi rispetto ai carburanti convenzionali, il costo deve essere ridotto dieci volte di più rispetto a quello odierno [23]. Infatti, il costo attuale del petrolio è di circa 80 dollari al barile (equivalenti a 0,50 dollari al litro) mentre il biocarburante algale ha un valore di circa 8,72 dollari al litro [28].

Tale costo varia notevolmente di anno in anno in base a geografia di coltivazione, efficienza di produzione per ettaro e tipologia di processo di conversione impiegato.

Per tale ragione, massimizzare l'efficienza di utilizzo della biomassa algale riducendo la produzione di rifiuti, quindi promuovendone il relativo riciclo e riutilizzo, permette di attutire i costi finali del biocarburante, e nel contempo minimizzare inoltre gli impatti ambientali derivanti dalla trasformazione della biomassa marina.

Un grafico rappresentante i possibili processi di conversione delle macroalghe, e quindi il concetto di bioraffineria, è rappresentato in Figura 8.

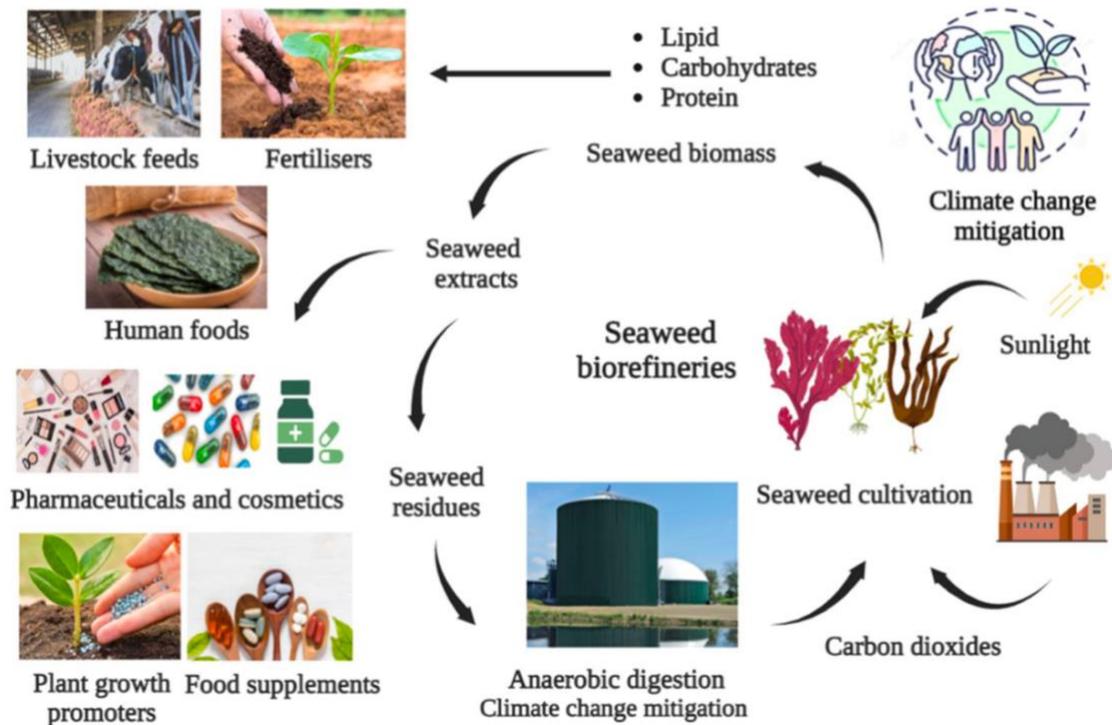


Figura 8: Schema tipo di un processo di raffineria [21].

Come si può osservare dall'immagine, le alghe offrono una gamma diversificata di prodotti come integratori alimentari, mangimi per animali, fertilizzanti organici, plastica biodegradabile, pigmenti e prodotti farmaceutici, oltre che i già ampiamente citati biocombustibili [11].

Per ciò che concerne gli impatti ambientali marini e costieri dovuti alla coltivazione intensiva di macroalghe, bisogna considerare diversi aspetti.

In primo luogo, gli allevamenti intensivi di alghe hanno una sostanziale capacità di modificare la circolazione e la composizione chimica dell'acqua circostante; ne consegue che l'ecosistema modificato influenza la crescita di flora e fauna limitrofe rispetto ad una situazione ideale [13].

Più nel dettaglio, si possono osservare fenomeni quali cambiamento di idrologia, esaurimento dei nutrienti, diminuzione della biodiversità, degrado della qualità dell'acqua e delle barriere coralline. Tutto ciò a causa dello sfruttamento, da parte delle alghe, di nutrienti che altrimenti verrebbero assimilati dagli organismi naturalmente presenti nell'area [14].

Al contrario, nel caso in cui l'allevamento di alghe sia posto vicino alla costa, lo si voglia accanto agli allevamenti ittici, e non vi sia una proliferazione incontrollata di biomassa, si possono riscontrare effetti benefici in termini di aumento delle popolazioni di pesci e invertebrati nell'area, grazie a una riduzione del problema dell'eutrofizzazione causato dall'inquinamento nelle coste.

Questo perché le macroalghe e in particolare *M. pyrifera* [29], si sono rivelate biofiltri efficaci che possono usufruire di nutrienti per la crescita, come azoto e fosforo, da una varietà di fonti di acque reflue rilasciate in mare, favorendo un biorisanamento dell'acqua stessa [11]. Allo stesso tempo, possono sorgere alcune preoccupazioni circa l'utilizzo di alghe per l'alimentazione umana o animale a causa degli elevati inquinanti contenuti nella biomassa. Pertanto, nel caso in cui i siti di produzione di alghe siano stabiliti in ecosistemi particolarmente inquinati, la decomposizione termica delle alghe per la produzione di biocarburanti fornisce la via migliore per impiegare tale tipo di biomassa, anche se un pretrattamento di rimozione dalla biomassa dei composti recalcitranti risulta comunque necessario [16]. In alternativa alle acque reflue, considerando che il 70% della superficie terrestre è ricoperto d'acqua, è economicamente e ambientalmente vantaggioso coltivare le macroalghe nell'acqua di mare.

Un altro dei vantaggi che la coltivazione di alghe può offrire è inoltre la mitigazione degli effetti del riscaldamento globale, per merito dell'elevata efficienza fotosintetica delle alghe, anche rispetto alla biomassa terrestre. Infatti, i tassi di produttività primaria delle macroalghe sono di circa $1600 \text{ g cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$, rispetto a quelli dei terreni coltivati, di $470 \text{ g cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$ [6]. Attraverso la fotosintesi, le piante marine sequestrano carbonio inorganico in atmosfera e contribuiscono a un decremento dell'acidificazione degli oceani, potenzialmente sequestrando circa 1500 tonnellate di anidride carbonica per chilometro quadrato di superficie [21].

5. Conclusioni

Sebbene il concetto di produzione di biomassa algale per applicazioni energetiche risulti più valido dal punto di vista ambientale rispetto ai combustibili fossili, esso soffre ancora di efficacia in termini di costi e barriere tecnologiche. Attualmente, meno dell'1% delle macroalghe disponibili in natura viene impiegato in campo energetico e i passi da compiere nella ricerca per ottimizzare i processi di trasformazione e le tecnologie di coltivazione sono ancora molti.

Si può concludere che i processi di fermentazione per la produzione di bioetanolo e di liquefazione idrotermale per la produzione di bio-olio siano i più economicamente competitivi. Al contrario, la transesterificazione per la sintesi di biodiesel, la digestione anaerobica per la produzione di biogas e la pirolisi che permette di ottenere bio-olio sono attualmente limitate dal basso contenuto lipidico della materia prima, l'inibizione minerale e l'elevato consumo energetico durante la sintesi del biocarburante [12].

Le foreste di alghe costituite da *M. pyrifera* supportano ecosistemi costieri produttivi e, poiché *M. pyrifera* è una delle specie di macroalghe a crescita più rapida, la sua elevata produzione di biomassa, l'elevata affinità per i nutrienti e il significativo contenuto di polisaccaridi la rendono una specie di notevole interesse per l'acquacoltura. Queste caratteristiche, oltre al fatto che la coltivazione delle alghe non richiede terra, acqua dolce o fertilizzanti, hanno reso le alghe un'attraente potenziale fonte di biocarburanti, fertilizzanti e altri prodotti commerciali. Oltre ad aiutarci a rompere la dipendenza dai combustibili fossili e a creare versioni più ambientalmente sostenibili dei prodotti comuni, l'acquacoltura delle alghe può anche aiutare a ripristinare gli habitat devastati dall'eutrofizzazione e ridurre la concentrazione di anidride carbonica in atmosfera.

Nel complesso, si può affermare che, trovato un equilibrio tra la necessità di produzione di alghe e il relativo impatto ambientale ed economico, *Macrocystis pyrifera* può giocare a pieno titolo un ruolo fondamentale nella creazione di un futuro più sostenibile per il nostro pianeta.

6. Bibliografia

- [1] Zul, I., Value-Chain of Biofuels: Fundamentals, Technology, and Standardization, 2022, 3, 69-87
- [14] Wei, N., Quarterman, J., Jin, Y. S., Marine macroalgae: an untapped resource for producing fuels and chemicals, 2013, 70-77
- [2] Alalwan, H. A., Alminshid, A. H., Aljaafari, H. A. S., Promising evolution of biofuel generations. Subject review, 2019, 127-139
- [4] Yanagisawa, M., Kawai, S., Murata, K., Strategies for the production of high concentrations of bioethanol from seaweeds, 2013, 224-235
- [5] Darzins, A., Pienkos, P., Edey, L., Current status and potential for algal biofuels production, A report to IEA Bioenergy Task, 39, 2010
- [12] Chen, H., Zhou, D., Luo, G., Zhang, S., Chen, J., Macroalgae for biofuels production: Progress and perspectives, 2015, 427-437
- [10] Michalak, I., Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment, 2018, 7, 3
- [16] Wang, S., Zhao, S., Uzoejinwa, B. B., Zheng, A., Wang, Q., Huang, J., Abomohra, A. E. F., A state-of-the-art review on dual purpose seaweeds utilization for wastewater treatment and crude bio-oil production, 2020
- [22] Le, D. M., Desmond, M. J., Buschmann, A. H., Pritchard, D. W., Camus, C., Hurd, C. L., Hepburn, C. D., Reproduction, hatchery and culture applications for the giant kelp, 2022, 3, 1
- [9] Ghadiryanfar, M., Rosentrater, K. A., Keyhani, A., Omid, M., A review of macroalgae production, with potential applications in biofuels and bioenergy, 2016, 473-481
- [19] Ravanal, M. C., Pezoa-Conte, R., von Schoultz, S., Hemming, J., Salazar, O., Anugwom, I., Jogunola, O., Mäki-Arvela, P., Willför, S., Mikkola, J. K., Lienqueo, M. L., Comparison of different types of pretreatment and enzymatic saccharification of *Macrocystis pyrifera* for the production of biofuel, 2016, 141, 147
- [7] Navarrete, Ignacio A., Kim, D. Y., Wilcox, C., Reed, D., Ginsburg, D., Dutton, J., Heidelberg, J., Raut, Y., Wilcox, B., Effects of depth-cycling on nutrient uptake and biomass production in the giant kelp *Macrocystis pyrifera*, 2021
- [8] Camus, C., Ballerino, P., Delgado, R., Olivera-Nappa, Á., Leyton, C., Buschmann, A., Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2016, 673-685
- [13] Frieder, C. A., Yan, C., Chamecki, M., Dauhajre, D., McWilliams, J., Infante, J., McPherson, M., Kudela, R., Kessouri, F., Sutula, M., Arzeno-Soltero, I., Davis, K., A Macroalgal Cultivation Modeling System (MACMODS), 2022, 9

- [18] Sudhakar, K., Mamat, R., Samykano, M., Azmi, W., Ishak, W., Yusaf, T., An overview of marine macroalgae as bioresource, 2018, 165-179
- [26] Chamkalani, A., Zendehboudi, S., Rezaei, N., Hawboldt, K., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020
- [24] López Barreiro, D., Prins, W., Ronsse, F., Brilman, W., *Biomass and Bioenergy*, 2013, 53
- [17] Gu, X., Martinez-Fernandez, J., Pang, N., Fu, X., Chen, S., Recent development of hydrothermal liquefaction for algal biorefinery, 2020
- [3] Suganya, T., Varman, M., Masjuki, H., Renganathan, S., Macroalgae and microalgae as a potential source for commercial applications along with biofuels production: A biorefinery approach, 2016, 909-941
- [25] Ramachandra, T. V., Hebbale, D., Bioethanol from macroalgae: Prospects and challenges, 2020, 117
- [30] Pradinaud, C., Champenois, J., Benoit, M., Brockmann, D., Hélias, A., Environmental assessment of bioethanol from onshore grown *Ulva*, 2014
- [15] Tan, I. S., Lam, M., Foo, H., Lim, S., Lee, K., Advances of macroalgae biomass for the third generation of bioethanol production, 2020, 502-517
- [27] Zhao, Y., Bourgougnon, N., Lanoisellé, J., Lendormi, T., Biofuel Production from Seaweeds: A Comprehensive Review, 2022, 15, 24
- [28] Griffiths, G., Hossain, A., Sharma, V., Duraisamy, G., Key Targets for Improving Algal Biofuel Production, 2021, 3, 4
- [6] Montingelli, M. E., Tedesco, S., Olabi, A., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 43, 961-972
- [20] Cancela, A., Maceiras, R., Urrejola, S., Sanchez, A., Microwave-Assisted Transesterification of Macroalgae, 2012, 862-871
- [21] Farghali, M., Mohamed, I., Osman, A., Rooney, D., *Environmental Chemistry Letters*, 2023, 21, 1
- [11] Khan, S., Siddique, R., Sajjad, W., Nabi, G., Hayat, K., Duan, P., Yao, L., Biodiesel Production from Algae to Overcome the Energy Crisis, 2017, 163-167
- [23] Kumar, M., Sun, Y., Rathour, R., Pandey, A., Thakur, I., Tsang, D., *Science of the Total Environment*, 2020, 716
- [29] Aitken, D., Bulboa, C., Godoy-Faundez, A., Turrion-Gomez, J., Antizar-Ladislao, B., *Journal of Cleaner Production*, 2014, 75

Ringraziamenti:

Un immenso grazie ai miei cari nonni, zii, cugini e al mio papà, che mi hanno sostenuta per il raggiungimento di questo traguardo. Grazie ai miei amici di sempre e a Federico, per supportarmi e sopportarmi. E grazie a te mamma, che mi dai la forza ogni giorno.