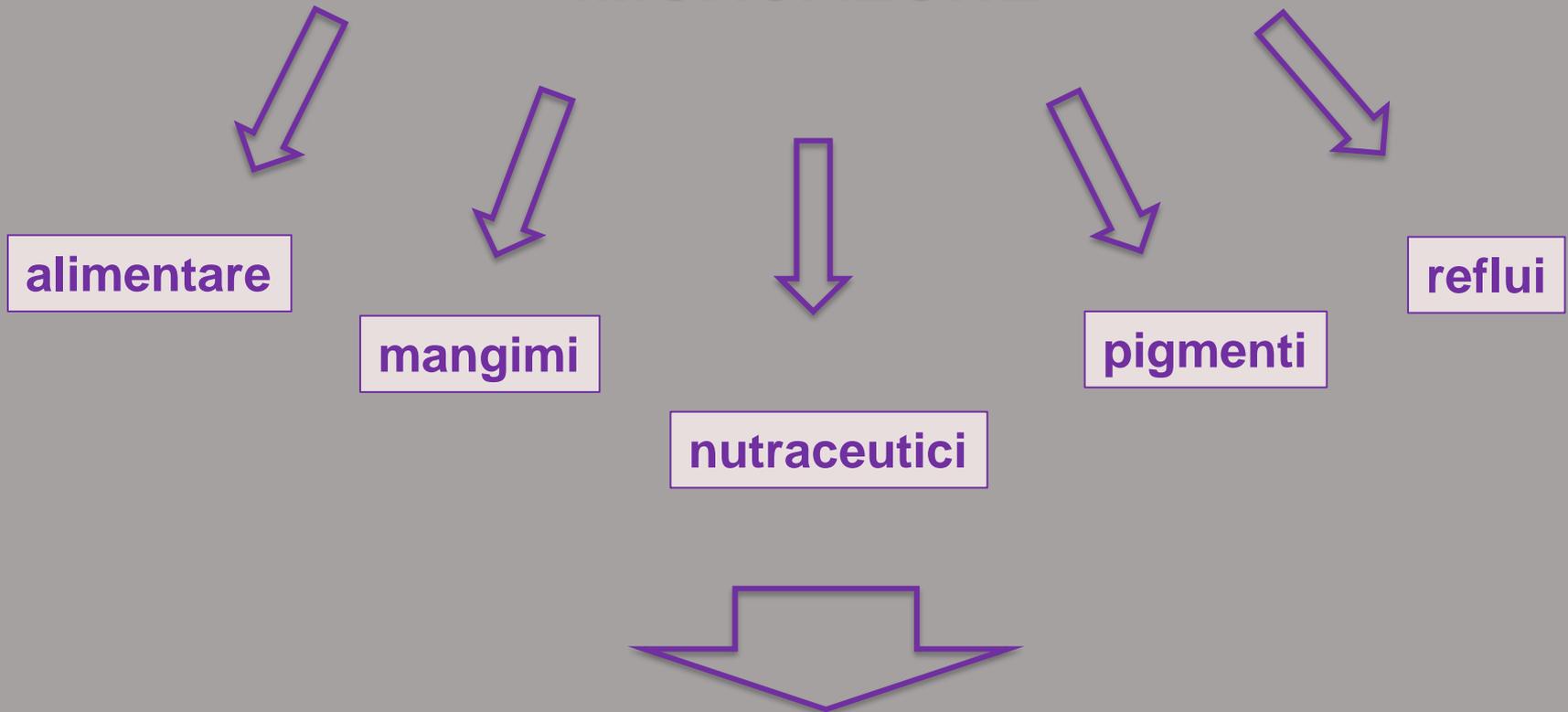


**Biodiesel  
da  
microalghe**

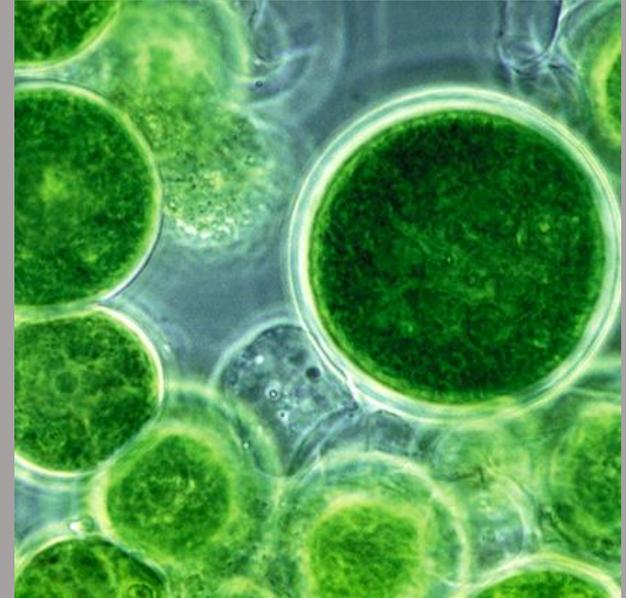
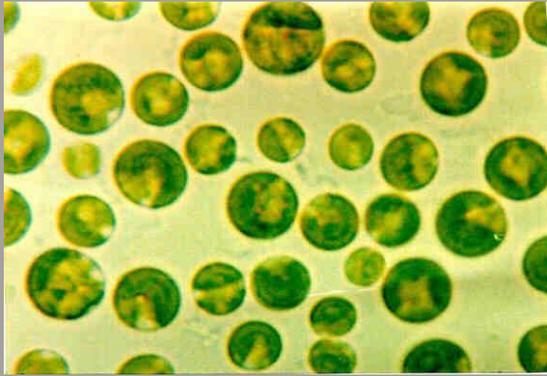
# Biodiesel da microalghe

**MICROALGHE**



**BIOCOMBUSTIBILI DI TERZA GENERAZIONE**

**La loro resa in energia per unità di territorio è circa 30 volte più alta di quella dei biocombustibili di seconda generazione.**



**Ognuna delle tre frazioni biochimiche delle microalghe (lipidi, carboidrati e proteine) possono essere trasformate in carburanti.**

**I lipidi di alcune specie sono idrocarburi, simili a quelli che si trovano nel petrolio, mentre quelli di altre specie assomigliano agli oli derivanti dai semi e possono essere trasformati in BIODIESEL attraverso il processo di transesterificazione.**

**I carboidrati possono essere trasformati in ETANOLO per fermentazione.**

**Tutte le frazioni possono essere convertite in METANO mediante digestione anaerobica**

**L'efficienza di conversione dell'energia solare in biomassa microalgale è molto maggiore di quella ottenibile con le colture tradizionali: da un ettaro di girasole o di colza si possono produrre 700-1000 kg di olio per anno, mentre le colture algali, possono superare, nelle nostre regioni, le 20 tonnellate di olio per ettaro e per anno ed hanno un potenziale di oltre 30 tonnellate nei paesi tropicali.**

**Il contenuto di olio di alcune alghe può superare l'80% del peso secco. Anche le microalghe con basso contenuto di olio producono biodiesel dieci volte di più di qualsiasi prodotto terrestre.**

**Le microalghe producono da 1200 a 10000 galloni di olio/acro da confrontare con i 48 galloni/acro della soia e 18 galloni/acro del mais. Il limite maggiore nella produzione di biodiesel da microalghe è il costo del materiale di partenza (2.4 \$ al litro) che è 3-4 volte più alto rispetto a quello di un qualsiasi altro olio da piante.**

**Il numero di ditte che producono carburanti da microalghe sta crescendo molto velocemente: 50 nel 2008 e 150 alla fine del 2009**

**Nel 2010 si sono prodotti 100.000 galloni di biocarburanti da alghe e ci si aspetta che questa produzione arriverà a 6 miliardi di galloni nel 2025.**

**I biocarburanti da alghe sono molto vari:**

**La massa algale può essere usata tal quale come biocarburante solido per generare calore, vapore o elettricità o convertita in biocarburanti gassosi come biogas e bioidrogeno.**

**La biomassa algale ricca di amido può facilmente essere fermentata a biocarburanti liquidi come bioetanolo e biobutanolo.**

**Gli oli prodotti dalle alghe possono essere trasformati in biodiesel, benzina e carburante per aerei usando tecnologie note.**

**Alghe con il 40% di amido possono produrre**  
**267 l/ton di etanolo**  
**190 l/ton di biodiesel**

Le colture algali non competono con le colture agrarie per terreni fertili, non richiedono pesticidi si possono realizzare su acqua di mare o su acque reflue, in sinergia con i batteri associati, le microalghe prelevano i nutrienti che riciclano in biomassa dalla quale è poi possibile ottenere mangimi proteici o fertilizzanti oltre che biocombustibili.

Le colture algali consumano grandi quantità di CO<sub>2</sub> (fino a due chilogrammi di CO<sub>2</sub> per ogni kg di biomassa algale prodotta) ottenibile, ad esempio, dai fumi di combustione delle centrali termoelettriche.

**I ceppi microalgali che servono per la produzione di biodiesel devono avere due caratteristiche principali:**

- **Alto contenuto di olio**
- **Alta velocità di crescita**

**Sono state identificate un numero limitato di specie (circa 4000) in grado di dare questo risultato che possono essere suddivise nei seguenti gruppi:**

- **Cianobatteri (Cyanophyceae)**
- **Alghe verdi (Chlorophyceae)**
- **Diatomee (Bacillariophyceae)**
- **Alghe giallo-verdi (Xanthophyceae)**
- **Alghe dorate (Chrysophyceae)**
- **Alghe rosse (Rhodophyceae)**
- **Alghe brune (Phaeophyceae)**
- **Dinoflagellati (Dinophyceae)**
- **“Pico-plankton” (Prasinophyceae e Eustigmatophyceae)**

I tre principali gruppi per la produzione di biodiesel sono le diatomee, i cianobatteri o alghe blu verdi, che contengono cloroplasti e sono importanti per fissare l'azoto nei sistemi acquatici, e le alghe dorate in grado di trasformare il carbonio in olio e carboidrati complessi. Queste hanno un livello di olio che va dal 20 al 75% del peso secco.

**Table 1.** Lipid content of some microalgae

Microalgae species	Lipid content, % dry weight biomass	Microalgae species	Lipid content, % dry weight biomass
<i>Ankistrodesmus</i> species	28–40	<i>Euglena gracilis</i>	14–20
<i>Anabaena cylindrica</i>	4–7	<i>Ellipsoidion</i> sp.	27
<i>Botryococcus braunii</i>	25–86	<i>Haemotococcus pluvialis</i>	25
<i>Chaetoceros muelleri</i>	33	<i>Hantzschia</i> species	66
<i>Chlamydomonas</i> species	23	<i>Isochrysis galbana</i>	21.2
<i>Chlorella emersonii</i>	25–63	<i>Monallantus salina</i>	20–22
<i>Chlorella minutissima</i>	57	<i>Nannochloropsis</i> sp.	20–56
<i>Chlorella protothecoides</i>	14–57	<i>Neochloris oleoabundans</i>	35–65
<i>Chlorella sorokiniana</i>	22	<i>Nitzschia closterium</i>	27.8
<i>Chlorella vulgaris</i>	14–56	<i>Nitzschia frustulum</i>	25.9
<i>Cryptocodinium cohnii</i>	20–51	<i>Pavlova lutheri</i>	35
<i>Cyclotella</i> species	42	<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	20–30
<i>Dunaliella primolecta</i>	23	<i>Prostanthera incisa</i>	62
<i>Dunaliella salina</i>	28.1	<i>Prymnesium parvum</i>	22–39
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	36–42	<i>Pyrrosia laevis</i>	69.1
<i>Skeletonema costatum</i>	13–51	<i>Spirulina plantensis</i>	16.6
<i>Scenedesmus dimorphus</i>	16–40	<i>Stichococcus</i> species	33
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	19.9	<i>Tetraselmis suecia</i>	15–23
<i>Schizochytrium</i> sp.	50–77	<i>Thalassiosira pseudonana</i>	20
<i>Selenastrum</i> species	21.7	<i>Zitzschia</i> sp.	45–47

In generale alghe con basso contenuto d'olio crescono più in fretta di alghe ad alto contenuto di olio (ad esempio microalghe con 30% di olio crescono 30 volte più veloci di alghe con 80% di olio).

Un'altra considerazione è che le microalghe accumulano olio in condizioni di stress con bassa velocità di crescita.

La percentuale di acidi saturi ed insaturi ha inoltre un effetto significativo sulle proprietà del biodiesel prodotto.

**I fattori che hanno importanza nella scelta del ceppo sono:**

- **contenuto di lipidi, soprattutto la distribuzione di acidi grassi liberi e trigliceridi oltre alla quantità totale**
- **resistenza al cambio delle condizioni ambientali e la competizione con altre specie algali e batteri**
- **disponibilità dei nutrienti**
- **facilità della separazione della biomassa e del processo**
- **possibilità di ottenere altri prodotti di valore**

**Le rese di olio microalgale di alcuni ceppi sono riportate nella seguente tabella e si riferiscono alle biomassa prodotte in fotobioreattori**

<b>Microalga</b>	<b>Contenuto di olio (% sul peso secco)</b>
<b>Botryococcus braunii</b>	<b>25-75</b>
<b>Chlorella sp.</b>	<b>28-32</b>
<b>Cylindrotheca sp.</b>	<b>16-37</b>
<b>Isochrysis sp.</b>	<b>25-33</b>
<b>Monallanthus salina</b>	<b>&gt;20</b>
<b>Nannochloris sp.</b>	<b>20-35</b>
<b>Nannochloropsis sp.</b>	<b>31-68</b>
<b>Neochloris oleoabundans</b>	<b>35-54</b>
<b>Nitzschia sp.</b>	<b>45-47</b>
<b>Schizochytrium sp.</b>	<b>50-77</b>

**Le microalghe sono l'unica fonte di biodiesel in grado di sostituire il petrolio.**

**Le microalghe a differenza delle altre colture crescono molto velocemente (duplicano la biomassa in 24 h) e producono quantità di olio molto alte.**

coltura	Resa in olio (L/ha)	Terreno necessario (M ha) <sup>a</sup>	% del terreno US esistente coltivabile <sup>a</sup>
mais	172	1540	846
soia	446	594	326
canola	1190	223	122
jatropha	1892	140	77
noce di cocco	2689	99	54
palma	5950	45	24
microalghe <sup>b</sup>	136.900	2	1.1
microalghe <sup>c</sup>	58.700	4.5	2.5

<sup>a</sup>: per soddisfare il 50% della richiesta di tutto il combustibile negli Stati Uniti

<sup>b</sup>: considerando che l'olio costituisca il 70% del peso della biomassa

<sup>c</sup>: considerando che l'olio costituisca il 30% del peso della biomassa

**Durante la fase esponenziale di crescita la biomassa si raddoppia in 3.5 h e il contenuto di olio può superare l'80% del peso secco.**

**Livelli di oli dal 20 al 50% sono abbastanza comuni.  
Si intende per produttività di olio,  
l'olio prodotto per unità di volume di microalga al giorno  
e questa dipende dalla velocità di crescita e  
dal contenuto di olio della biomassa.**

**A seconda delle specie le microalghe producono specie differenti di lipidi, idrocarburi e altri oli complessi.**

**Potenzialmente al posto delle microalghe si potrebbero usare microrganismi eterotrofi che crescono su composti organici come lo zucchero, ma la produzione di biodiesel in questo modo non è efficiente come con le microalghe perché richiede fonti di carbonio che si devono ottenere dalle colture di altre piante.**

**La produzione di olio algale richiede abilità nel produrre in modo economico grandi quantità di biomasse microalgali ricche di olio.**

# Produzione della biomassa

La crescita fotosintetica richiede luce, CO<sub>2</sub>, acqua e sali inorganici

La produzione di una biomassa algale è di solito più costosa della produzione di una qualsiasi pianta

La temperatura deve rimanere tra i 20-30°C.

Per minimizzare le spese si deve utilizzare la luce solare, nonostante le variazioni di luce giornaliera e stagionali.

Il mezzo di coltura deve contenere gli elementi inorganici che costituiscono la cellula.

Gli elementi essenziali sono azoto (N), fosforo (P), ferro (Fe) ed in alcuni casi silicio (Si).

La richiesta nutrizionale minima può essere stimata usando la formula molecolare approssimativa della biomassa algale che è



L'acqua del mare, con aggiunta di nitrati e fosfati come fertilizzanti ed altri micronutrienti, è utilizzata di solito come mezzo di crescita:

il mezzo quindi è assolutamente economico.

La biomassa microalgale contiene circa il 50% di C sul peso secco e questo è ricavato dalla CO<sub>2</sub>:

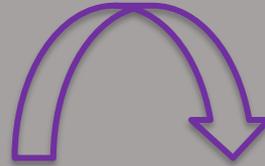
la produzione di 100 ton di biomassa fissa 183 ton di CO<sub>2</sub>

La CO<sub>2</sub> viene aggiunta continuamente durante il giorno e se il controllo dell'immissione è fatto attraverso il controllo del pH, si minimizzano le perdite di CO<sub>2</sub> e le variazioni di pH.

La produzione di biodiesel può potenzialmente usare la CO<sub>2</sub> che è rilasciata nella combustione dei carburanti fossili nell'impianto.

Questa CO<sub>2</sub> è spesso utilizzabile e non costa niente.

Le grandi produzioni di biomassa microalgale generalmente usano colture continue durante il giorno.



In questo metodo, il mezzo fresco di coltura è caricato a velocità costante e la stessa quantità di brodo microalgale è recuperato in continuo.

L'aggiunta del mezzo viene stoppata di notte mantenendo solo l'agitazione

in modo che le microalghe non si depositino.

**Circa il 25% delle microalghe si perdono durante la notte a causa della respirazione**

**La perdita dipende:**

- **dal livello di luce a cui la biomassa è stata fatta crescere,**
- **dalla temperatura**
- **dalla temperatura della notte**

**due metodi di produzione delle microalghe sono stati sviluppati**

**sistemi aperti (come raceway ponds)**

**sistemi chiusi (come tubular photobioreactors)**

# Open ponds

Questo sistema prevede lo scavo senza canalizzazione o con canalizzazione con materiali impermeabili oppure con la costruzione di muri.



**Gli stagni non canalizzati sono spesso usati per diminuire i costi ma hanno il problema della sospensione del limo, del percolato, di una pesante contaminazione**

**il loro uso è limitato ad alcune specie di alghe, a suoli e a condizioni ambientali particolari**

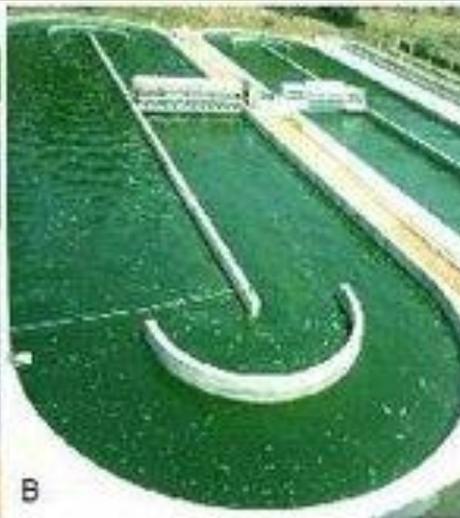


**La produzione in stagno richiede normalmente 6-8 settimane per giungere a maturazione e la produzione è di 0.1-0.2 g/L di alghe.**

**Gli stagni aperti dipendono dalla temperatura e dall'intensità della luce che varia dal giorno alla notte.**

**Basse temperature ( $< 17^{\circ}\text{C}$ ) rallentano la crescita mentre alte temperature ( $> 27^{\circ}\text{C}$ ) uccidono le cellule.**

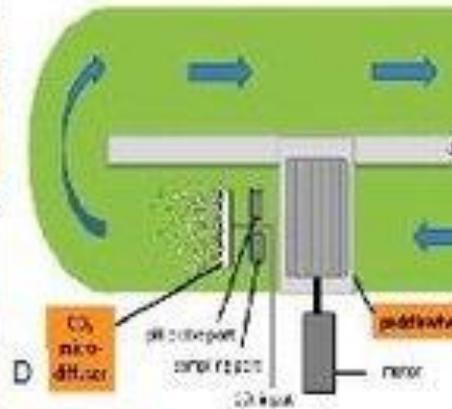
# Raceway ponds



B



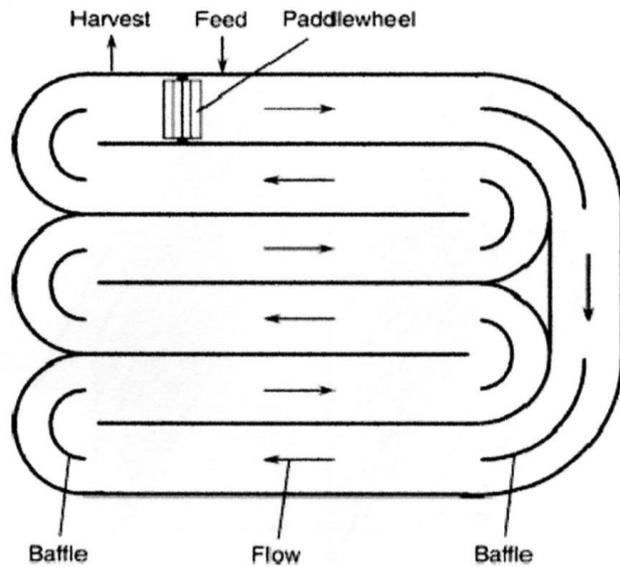
Horizontal of bioreactor - HBR



D

Sono vasche a circuito (raceway pond) dove la massa compie un circuito chiuso mosso da pale rotanti

La miscelazione e la circolazione viene fatta con una ruota a pale (paddlewheel).



Arial view of a raceway pond.

Durante il giorno la coltura viene caricata davanti alla ruota e raccolta dietro.

Durante la notte le pale rimangono in funzione per mantenere in movimento la massa.

I canali sono costruiti sulla terra e sono fatti di plastica bianca.

Il flusso viene guidato nelle curve da deflettori (baffles) posti all'interno del flusso.

Questo sistema è usato fin dal 1950 per la produzione di microalghe.

Il più grande impianto occupa un'area di 440.000 m<sup>2</sup> ed è usato dalla Earthrise Nutritional per produrre cianobatteri usati come cibo.

**Gli impianti lavorano in continuo con mezzo di coltura e CO<sub>2</sub> che vengono aggiunti continuamente mentre il brodo algale viene raccolto alla fine del circuito.**

**Il rapporto superficie volume è piuttosto basso (3-10 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>)**

**Questo sistema è il sistema aperto più usato ma poche specie di alghe resistono alle condizioni ambientali estreme:**

**vengono coltivate industrialmente con questo sistema Spirulina, Haematococcus e Dunaliella.**

**Con questo sistema sono prodotte ad oggi il 98% delle alghe usate commercialmente**

# Fotobioreattori (PBRs)

I PBRs sono stati sviluppati per superare i problemi creati dai sistemi aperti.

Essi possono essere costruiti all'interno di strutture e vengono irraggiati con luce artificiale o all'esterno e sfruttano la luce solare.

Un PBR efficiente deve avere i seguenti requisiti:

- ❖ Raccogliere quanto più possibile la luce solare, trasportarla e distribuirla all'interno del reattore in modo tale che sia utilizzata al massimo per produrre biomassa
- ❖ Controllo efficiente e puntuale di tutti i parametri in modo che le cellule possano sfruttare al massimo l'energia della luce
- ❖ Minimizzare i costi fissi e di produzione
- ❖ Minimizzare il consumo di energia durante il processo.

## Cattura, distribuzione ed utilizzo della luce

L'intensità della luce gioca un ruolo importante nella fotosintesi delle microalghe

**Bassa intensità**



**Limitazione della fotosintesi**

**Intensità oltre livello critico**



**Fotoinibizione o  
Problemi di saturazione**

La fotoinibizione può essere reversibile o irreversibile a seconda dello stress luminoso e del tempo in cui le alghe hanno subito lo stress. L'inibizione da luce deve essere evitata il più possibile.

**Lo spettro della luce è un altro importante fattore da considerare nella progettazione di un PBR.**

**La luce solare copre un largo spettro di lunghezze d'onda ma solo l'intervallo tra 400 e 700 nm è una radiazione fotosinteticamente attiva (PAR).**

**Un altro aspetto importante è il ciclo luce/buio che ha effetti importanti sull'efficienza totale di catturare l'energia solare**

**A causa della mancanza di energia (luce), le microalghe dovrebbero passare ad un regime respiratorio durante la notte per supportare il metabolismo e continuare a vivere.**

**Il risultato di questo è che fino al 42% della biomassa prodotta durante il giorno andrà persa durante la notte.**

**BISOGNA MINIMIZZARE LA RESPIRAZIONE DURANTE LA NOTTE**

**Perché i bioreattori possano catturare in maniera efficiente la luce, i materiali utilizzati devono avere caratteristiche di trasparenza e ci deve essere un buon rapporto superficie/volume.**

**I materiali più comuni sono vetro, plexiglass, PVC, PVC-acrilico e polietilene.**

**il vetro è un materiale resistente e trasparente e va molto bene per i piccoli impianti mentre ha costi troppo alti per impianti di grandi dimensioni.**

**il materiale deve essere in grado di minimizzare la formazione di biofilms che impediscono alla luce di entrare all'interno**

**Le migliori strutture che tendono a massimizzare il rapporto superficie/volume sono quelle a pannello piatto (flat panel PBR o FP-PBR) o tubolari (tubular PBR o TPBR).**

## Equilibrio CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> e scambio gassoso

**La crescita delle microalghe coinvolge tre processi che sono in competizione:**

- ✓ **Fotosintesi** utilizza l'energia della luce per fissare CO<sub>2</sub> e rilascia O<sub>2</sub>
- ✓ **Fotorespirazione** con alti valori di DO (dark oxygen) si consuma O<sub>2</sub> e si produce CO<sub>2</sub>
- ✓ **Respirazione (al buio)** produzione di O<sub>2</sub> (dark oxygen)

**Alte concentrazioni di DO sono tossiche per le microalghe**

**A seguito di forte esposizione alla luce solare si formano delle specie reattive di ossigeno (ROS) come ossigeno radicale, che possono danneggiare le membrane citoplasmatiche**

**Alte temperature e densità di flusso fotonico (PFD) in combinazione con limitazione di CO<sub>2</sub> possono intensificare gli effetti negativi del DO**

**CO<sub>2</sub> è la fonte di carbonio e può essere il fattore limitante la crescita se la sua concentrazione è bassa nel gas in entrata, per esempio se si usa aria o se la miscelazione non è sufficiente.**



**alte concentrazioni di CO<sub>2</sub> abbassano il pH della coltura e questo può inibire la crescita di alcune specie**

**E' quindi importante mantenere il dCO<sub>2</sub> (coefficiente di diffusione di CO<sub>2</sub>) nell'intervallo ottimale.**

**Per mantenere un corretto equilibrio tra dCO<sub>2</sub> e DO  
in tutti i reattori vi è un ampio spazio dedicato a questa operazione**

# Temperatura

**Lo spazio e la richiesta di luce implicano che i sistemi di coltura algale siano posizionati all'esterno e sottoposti ad un ampio intervallo di variazione di temperatura dovuta al giorno/notte e alle variazioni stagionali.**

**Il controllo della temperatura è uno degli aspetti importanti di un PBR.**

**Senza questo controllo all'interno di un PBR la temperatura può essere più alta di 20-30°C rispetto a quella ambientale.**

**Il controllo viene fatto:**

- **immergendo l'intera coltura in acqua,**
- **spruzzandola con acqua**
- **utilizzando scambiatori di calore**

pH

La maggior parte delle colture ha come pH ottimale l'intervallo tra 7-9 ed è importante mantenere il valore ottimale altrimenti le colture collassano.

La concentrazione di  $\text{CO}_2$  è il fattore determinante il pH della coltura.

Il  $\text{dCO}_2$  è il risultato dell'equilibrio tra il trasferimento di  $\text{CO}_2$  dalla fase gassosa alla fase liquida ed il consumo da parte delle cellule.

**il controllo del pH deve essere integrato  
sia con il sistema di aerazione  
sia con l'aggiunta di basi alla soluzione**

## Miscelazione

**Le microalghe vivono in habitat naturali ad una densità di  $10^3$  cellule/ml.  
Nelle colture ad alta densità si possono superare  $10^9$  cellule/ml.**



**Questo comporta:**

- **una drastica diminuzione della trasmissione della luce,**
- **un forte aumento del consumo di  $CO_2$  e dell'accumulo di DO**
- **un aumento di temperatura.**

**La miscelazione è quindi necessaria per:**

- **Prevenire la sedimentazione delle cellule**
- **Assicurare che tutte le cellule abbiano la corretta esposizione alla luce e ai nutrienti**
- **Facilitare il trasferimento di calore**
- **Migliorare lo scambio gassoso tra la fase gas ed il mezzo**

**A seconda della scala del PBR la miscelazione può essere fatta**

- ✓ **per aerazione,**
- ✓ **pompaggio,**
- ✓ **agitazione meccanica**
- ✓ **una combinazione di questi sistemi**

**tenendo presente che molte alghe non tollerano una miscelazione vigorosa che provoca uno stress idrodinamico**

## Sterilità e facilità di pulizia

**E' accettata una certa quantità di impurezze nelle culture microalgali soprattutto quando i processi riguardano la produzione di biocarburanti e il consumo di CO<sub>2</sub>.**

**La facilità di pulizia è invece un fattore critico nei PBR per le seguenti ragioni:**

- ◆ **Prevenzione della formazione di biofilm sulle pareti che impedisce il passaggio della luce**
- ◆ **Mimimizzazione della possibilità di contaminazione**

**Per migliorare la facilità di pulizia vanno osservati i seguenti principi:**

- ✓ **La superficie interna del bioreattore deve essere liscia**
- ✓ **Bisogna minimizzare gli elementi interni e le curve**
- ✓ **Le dimensioni interne devono essere tali da permettere la pulizia**

I PBR sono classificati sulla base della struttura o del modo in cui operano.

## PBR a colonna verticale

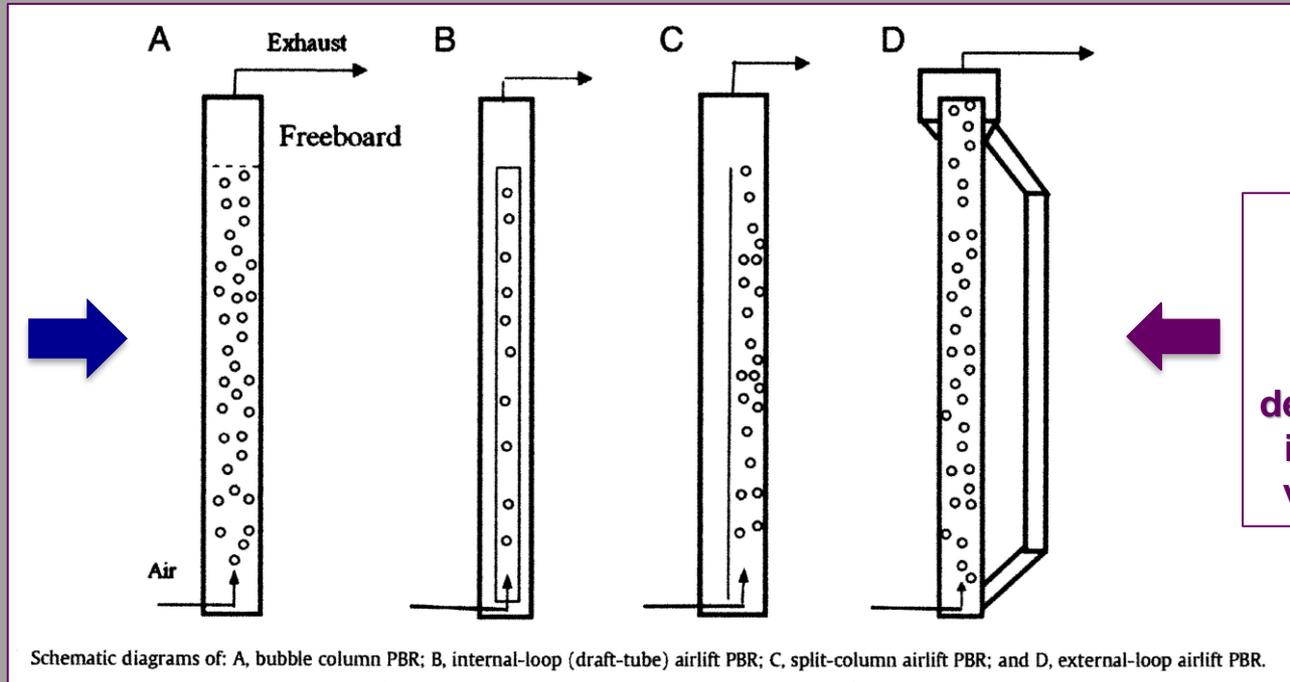
Sono dei cilindri rigidi con un raggio fino a 20 cm e alti fino a 4 m. Il raggio piuttosto piccolo serve ad aumentare il rapporto superficie/volume. La restrizione in altezza è associata alla limitazione del trasferimento di gas e alla possibilità di costruire colonne con materiali trasparenti.

**Nelle colonne alte si crea un gradiente di  $\text{CO}_2$  che affama le alghe, inoltre aumenta il tempo in cui l'ossigeno derivato dalla fotosintesi ristagna nell'impianto con effetti inibitori.**

**I PBR a colonna verticale sono contraddistinti dal loro alto coefficiente di trasferimento volumetrico di gas.**

**Gorgogliare  $\text{CO}_2$  dal basso permette un efficiente utilizzo del gas ed un'ottima rimozione di  $\text{O}_2$ .**

La crescita è limitata da altri parametri come l'intensità della luce.  
Il gorgogliamento del gas mescola dolcemente la coltura  
a differenza di quanto avviene con pompe e ventole.



**miscelazione  
con il gas  
dal basso  
e separazione  
gas liquido  
in alto**

**circolazione  
spostata  
all'esterno  
degasamento  
del liquido in alto  
il liquido torna  
verso il basso.**

**camera interna  
che trasporta il gas  
e la separazione  
gas-liquido è in alto**

**una separazione all'interno  
con il gas sale da una parte  
creando un flusso circolare  
all'interno della colonna**

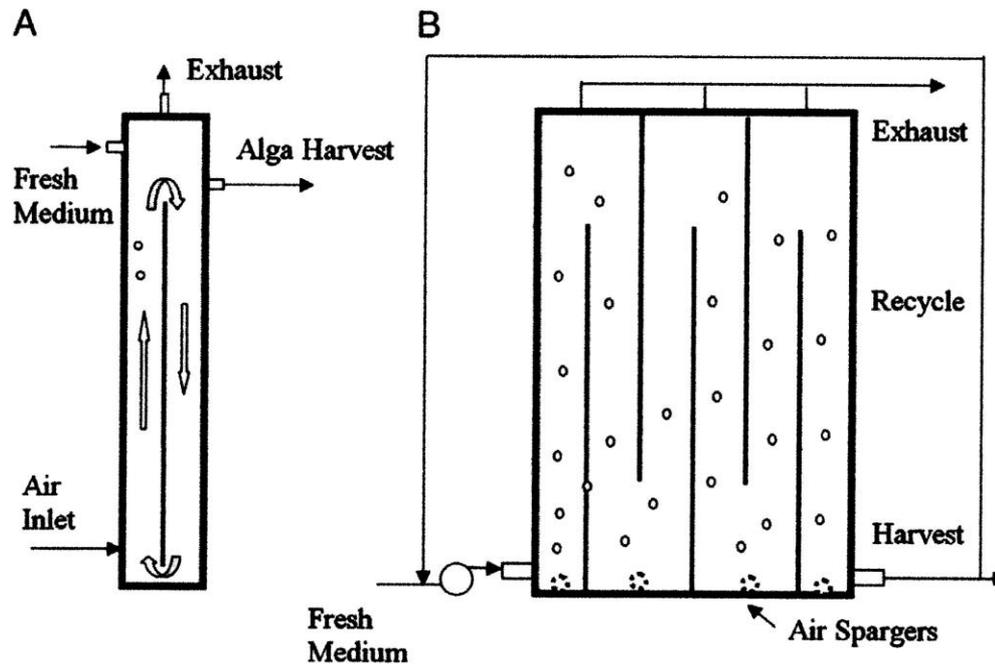
## PBR a colonna verticale



# PBR a pannello piatto (FP-PBR)

Sono normalmente di due tipi:  
a trasporto di aria o a pompaggio.

il flusso  
del liquido  
è mantenuto  
dall'aria  
che entra

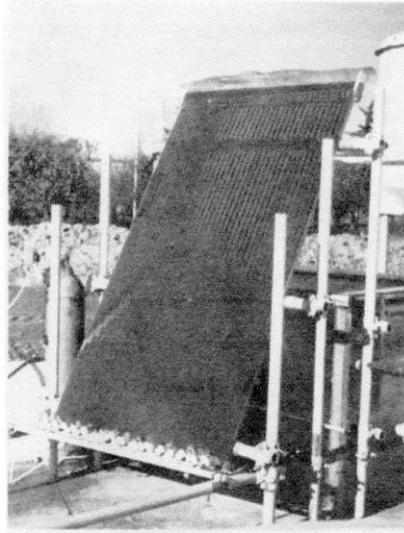


Schematic diagram of the side view of an airlift FP-PBR (A) and the front view of a pump-driven FP-PBR (B).

le pompe  
generano  
la turbolenza  
necessaria al  
mescolamento  
dell'aria.

Questi reattori hanno come problema  
lo scarso controllo del flusso della coltura e  
il costo dei pannelli adatti allo scopo

**Nel 1991 sono stati proposti dei pannelli alveolari verticali (VAP) fatti di fogli alveolari rigidi di plexiglass dello spessore di 1.6 cm e che hanno una trasparenza del 95% alla luce solare visibile.**



A vertical alveolar panel of 2.2 m<sup>2</sup> surface area used for the outdoor mass cultivation of *S. platensis* in winter.

**Il VAP ha un rapporto superficie/volume di 80 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> e lo spessore della coltura è di circa 12.5 mm.**

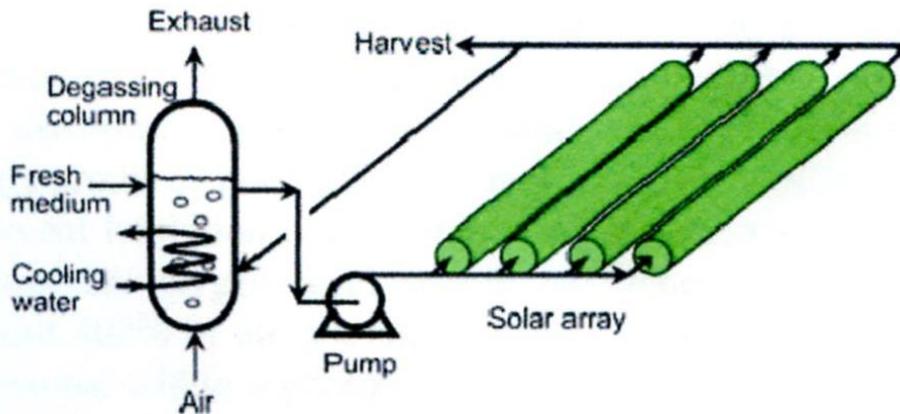
**Le sfide di questo tipo di reattore sono il controllo della temperatura e l'inibizione dovuta alla luce ma i risultati di produzione di biomassa sono molto incoraggianti.**

# PBR tubolari (TPBR)

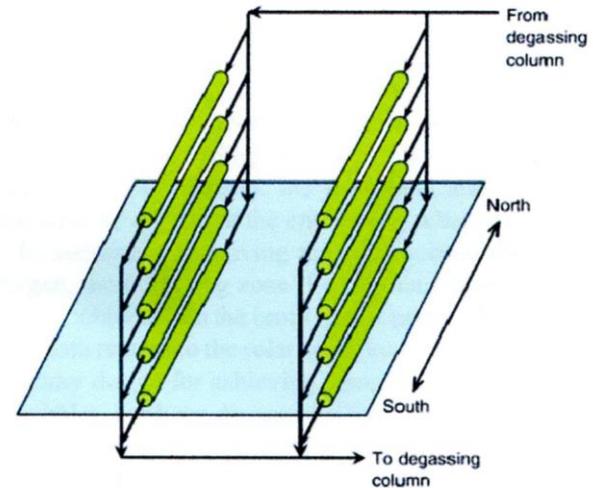
I reattori tubolari sono quelli più popolari per la produzione di biomassa.

Sono formati da tubi trasparenti lineari, piegati o a spirale con un diametro relativamente piccolo (10 cm) in modo che il sole possa penetrare efficacemente all'interno della biomassa aumentando così la produzione di biomassa.

**Possono avere differenti orientazioni: orizzontali, inclinati o verticali**



A tubular photobioreactor with parallel run horizontal tubes



A fence-like solar collector.

**L'impianto mostrato è formato dall'impianto disteso al sole, dall'unità di ricupero per separare le alghe dalla sospensione, da una colonna di degasamento per lo scambio dei gas, il raffreddamento o il riscaldamento e una pompa di circolazione.**

**Il mezzo fresco è inserito in testa alla colonna di degasamento, circola e ritorna alla stessa colonna. Il tutto avviene in continuo.**

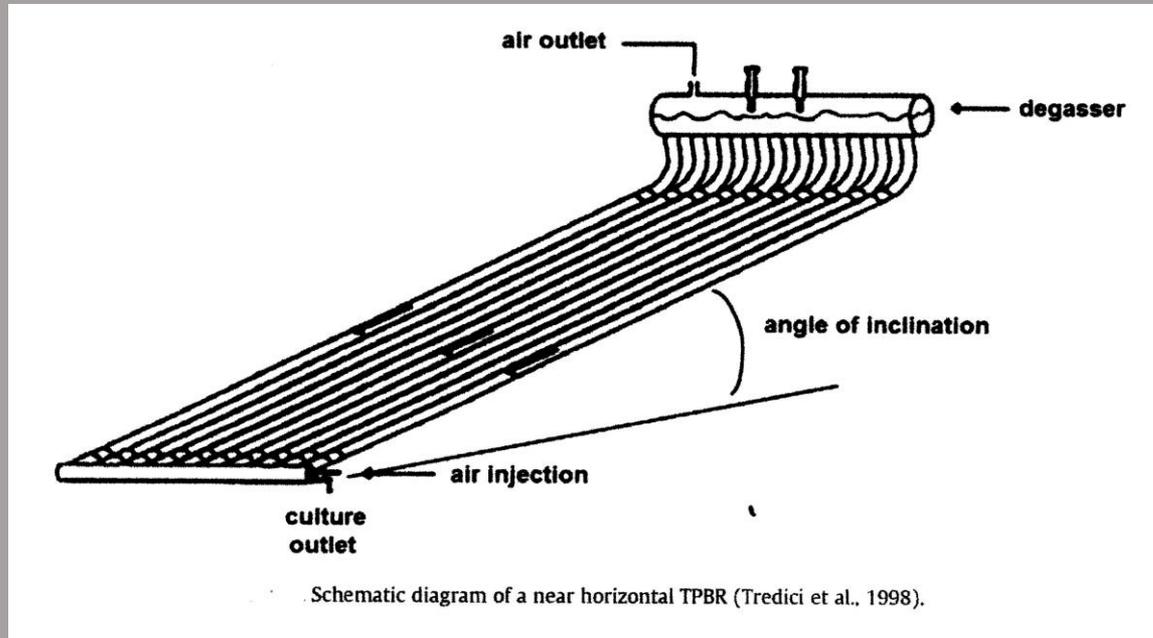
**I PBR orizzontali (HTPBRs) forniscono un maggiore rapporto area superficiale /volume di quelli verticali perché permettono l'aumento del diametro senza particolari difficoltà di costruzione,**

**mentre quelli verticali necessitano di un diametro molto piccolo per reggere il peso.**

**I tubi orizzontali hanno anche una migliore incidenza della luce solare.**

**Il difetto più importante è la grande quantità di calore che si accumula che richiede importanti impianti di raffreddamento**

## Un nuovo tipo di bioreattore è quello inclinato.



**Sono una serie di tubi inclinati connessi in fondo e dal fondo entra il gas compresso, mentre dall'alto avviene il degasamento. L'inclinazione dei tubi è circa il 10% e aumenta il coefficiente di trasferimento del gas.**

**Questo coefficiente aumenta con l'inclinazione, quindi è massimo con i tubi verticali, ma conviene non superare i 45° a causa dell'aumento dei costi per i supporti.**

## Un'altra possibile struttura è quella a elica.

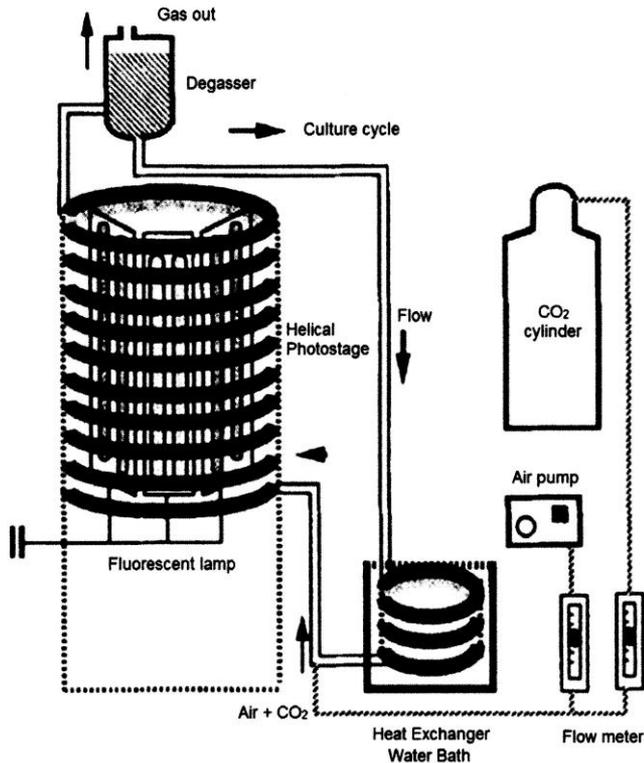
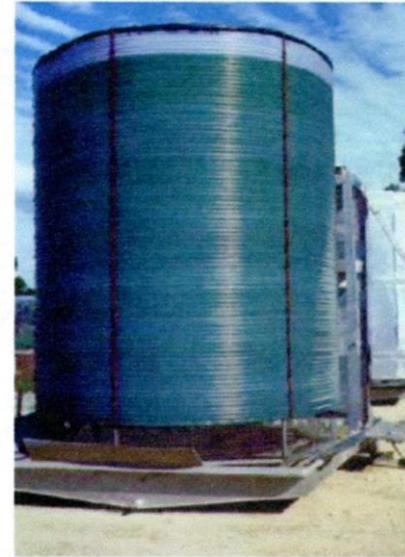


Fig. 5. Schematic diagram of a helical TPBR (Watanabe and Hall, 1995).



A 1000 L helical tubular photobioreactor at Murdoch University, Australia. Courtesy of Professor Michael Borowitzka, Murdoch University.

Questi bioreattori, ibridi tra quelli orizzontali e verticali, sono in fase di sperimentazione e per il momento sono utilizzati per produrre piccole quantità di microalghe magari da inoculare reattori più grandi.

**In questi bioreattori il controllo di temperatura è fondamentale**

**I metodi usati sono molti:**

- ✓ **Ombreggiare i tubi con fogli scuri**
- ✓ **Spruzzare con acqua i tubi**
- ✓ **Immergere interamente la struttura in acqua**
- ✓ **Installare uno scambiatore di calore**

**Tutti questi metodi hanno vantaggi e svantaggi**

**una strategia promettente sarà quella di avere ceppi di microalghe che resistono fino a temperature superiori a 40°C.**

# Punti chiave per i fotobioreattori

**L'illuminazione artificiale è possibile ma molto costosa e viene fatta per la produzione di prodotti ad alto valore**

**La sedimentazione della biomassa nei tubi viene evitata mantenendo in turbolenza il mezzo mediante mezzi meccanici, che possono però rompere le cellule, o per mezzo di aria**

**La fotosintesi genera ossigeno che se va oltre la saturazione inibisce la fotosintesi  
Grandi quantità di ossigeno con un forte irraggiamento creano danni alle cellule.  
Per evitare questo la quantità di ossigeno non deve superare il 400% del livello di saturazione (10 g di O<sub>2</sub> m<sup>-3</sup>min<sup>-1</sup>).**

**L'ossigeno non può essere rimosso all'interno dei tubi e quindi gli impianti non possono essere troppo lunghi (massimo 80 m) perché la biomassa deve tornare al degassificatore per eliminare l'ossigeno.**

**Lungo il tubo il pH cresce a causa del consumo di CO<sub>2</sub> e quindi non è sufficiente solo l'aggiustamento del pH a livello del degassificatore ma è necessario immettere CO<sub>2</sub> anche durante il percorso.**

**Il fotobioreattore richiede raffreddamento durante il giorno ma è utile il controllo della temperatura anche durante la notte perché temperature più basse abbassano le perdite di biomassa per respirazione.**

### Comparison of photobioreactor and raceway production methods

Variable	Photobioreactor facility	Raceway ponds
Annual biomass production (kg)	100,000	100,000
Volumetric productivity ( $\text{kg m}^{-3} \text{d}^{-1}$ )	1.535	0.117
Areal productivity ( $\text{kg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ )	0.048 <sup>a</sup> 0.072 <sup>c</sup>	0.035 <sup>b</sup>
Biomass concentration in broth ( $\text{kg m}^{-3}$ )	4.00	0.14
Dilution rate ( $\text{d}^{-1}$ )	0.384	0.250
Area needed ( $\text{m}^2$ )	5681	7828
Oil yield ( $\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$ )	136.9 <sup>d</sup> 58.7 <sup>e</sup>	99.4 <sup>d</sup> 42.6 <sup>e</sup>
Annual CO <sub>2</sub> consumption (kg)	183,333	183,333
System geometry	132 parallel tubes/unit; 80 m long tubes; 0.06 m tube diameter	978 $\text{m}^2$ /pond; 12 m wide, 82 m long, 0.30 m deep
Number of units	6	8

<sup>a</sup> Based on facility area.

<sup>b</sup> Based on actual pond area.

<sup>c</sup> Based on projected area of photobioreactor tubes.

<sup>d</sup> Based on 70% by wt oil in biomass.

<sup>e</sup> Based on 30% by wt oil in biomass.

# Processi downstream

Le microalghe sono raccolte e viene eliminata gran parte dell'acqua

La coltura concentrata viene pre-trattata per prepararla all'estrazione dei lipidi

I lipidi vengono estratti dalla matrice cellulare con un solvente,

purificati da residui di cellule,

acqua e solventi e

finalmente convertiti in biodiesel via transesterificazione.

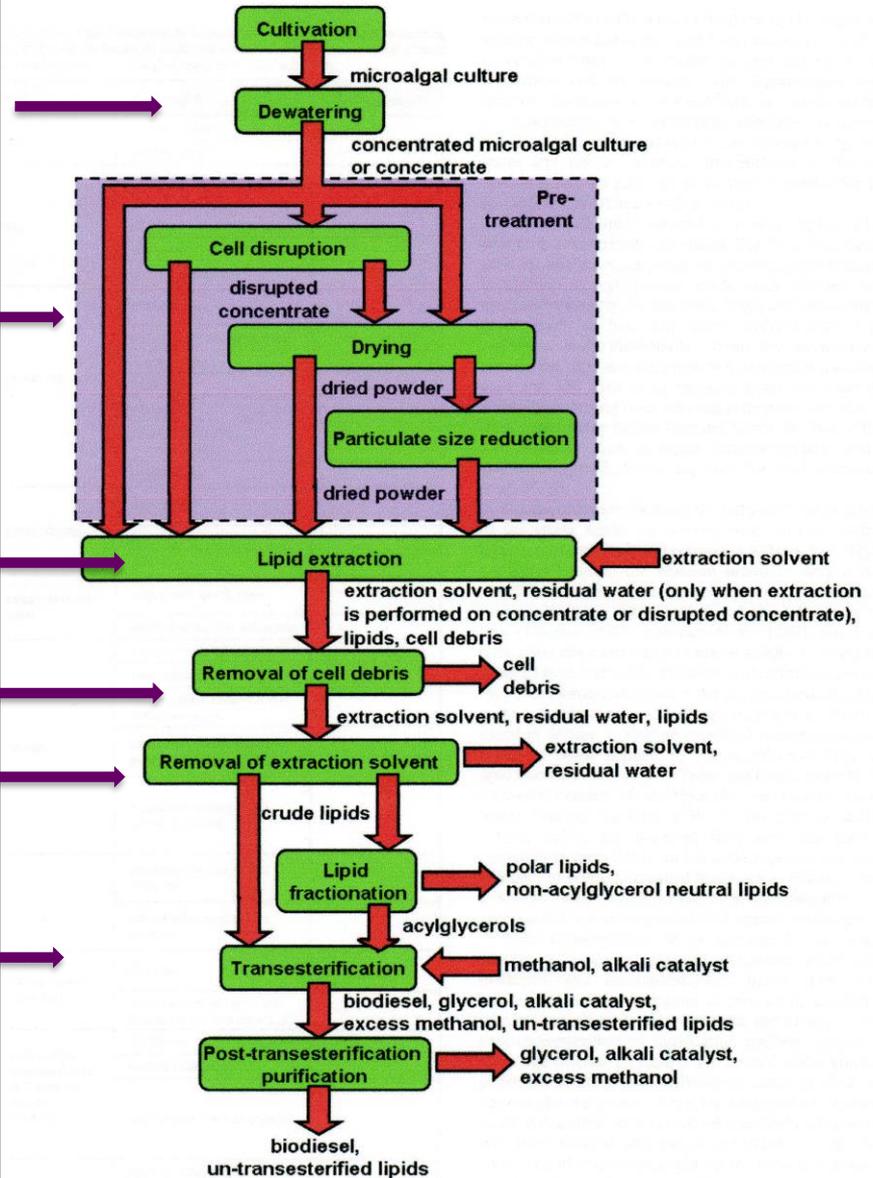


Fig. 4. Process flow diagram showing the downstream processing steps needed to produce biodiesel from microalgal biomass.

## Dewatering

La coltura microalgale è una sospensione acquosa diluita **(0.1-2 g di biomassa /L)** e deve essere concentrata per ridurre i costi dei successivi processi fino a raggiungere una concentrazione di **10-450g di biomassa /L .**

I metodi di separazione solido-liquido sono la centrifugazione, la filtrazione e la flocculazione.



Microalgal biomass recovered from the culture broth by filtration moves along a conveyor belt at Cyanotech Corporation

filtrazione

Tra i processi di eliminazione di acqua quello di **FLOCCULAZIONE** risulta essere il migliore data la bassa richiesta di energia.

Durante la flocculazione le microalghe aderiscono le une alle altre per formare aggregati più pesanti.

Gli agenti flocculanti sono dei polielettroliti (polimeri anionici, cationici o non-ionici).

## Pre-trattamento

**il pretrattamento, che serve a facilitare l'estrazione dei lipidi, consiste nella rottura delle cellule**

**un metodo è l'omogenizzazione ad alta pressione**

**Dopo questo processo le cellule vengono ulteriormente seccate e polverizzate.**

## Estrazione lipidi

**Si usano solventi organici o fluidi supercritici come la CO<sub>2</sub>**

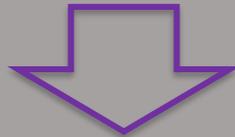
**e l'estratto, che contiene solvente, acqua residua, lipidi e residui cellulari viene filtrato per eliminare i residui cellulari.**

**Il solvente di estrazione viene eliminato per evaporazione e i lipidi grezzi vengono quantificati gravimetricamente.**

**Insieme ad acilgliceroli questo estratto contiene  
lipidi polari e non-acilgliceroli neutri  
(acidi grassi liberi, idrocarburi, steroli, chetoni, caroteni e clorofille).**

**Questa frazione di non-acilgliceroli deve essere eliminata  
per produrre biodiesel e  
questo viene fatto per frazionamento tramite cromatografia liquida o  
precipitazione acida.**

**La frazione lipidica purificata passa poi alla transesterificazione.**



**BIODIESEL**

# Produzione di biodiesel

Gli oli di microalghe differiscono molto dagli oli vegetali in quanto sono ricchi di acidi grassi polinsaturi con 4 o più doppi legami.

Acidi comuni agli oli algali sono  
l'acido eicosapentenoico (EPA, C20 con 5 doppi legami)



e l'acido docosaesaenoico (DHA, C22 con 6 doppi legami).



**Gli acidi grassi e i metil esteri (FAME) con più di quattro doppi legami si ossidano molto facilmente durante lo stoccaggio e non sono di facile utilizzo come biodiesel.**

***Per rientrare negli standard europei questi oli possono essere parzialmente idrogenati come si fa per le margarine.***

**I costi per la produzione di biodiesel da oli di microalga, ancora molto elevati rispetto al petrolio, possono essere ridotti sostanzialmente usando una strategia di produzione basata sulla bioraffineria dei prodotti ottenuti.**

## Confronto costi

<b>Si assume che per la produzione di biomassa venga utilizzato il fotobioreattore:</b>	\$
Costo della biomassa per ottenere 1L di olio (30% oil by weight)	1.40
Costo di 1 L di olio recuperato dalla biomassa	2.80
Costo di 1L di petrodiesel (USA-2006)	0.66 – 0.79 tasse incluse 0.49 tasse escluse
Costo di 1L di petrodiesel (Italia – gennaio 2008)	1.96
Costo della biomassa per ottenere 1L di olio (70% oil by weight)	0.72

**Come nel caso del petrolio, la bioraffineria usa tutti i componenti della biomassa per produrre composti utili.**

**Se tutti i prodotti vengono utilizzati i costi di produzione si abbassano.**

**Oltre agli oli le biomasse algali contengono significative quantità di proteine, carboidrati ed altri nutrienti.**

**Il residuo di biomassa può essere utilizzata come cibo per gli animali**

**Parte della biomassa residua può essere utilizzata per digestione anaerobica a metano.  
Una bioraffineria microalgale può quindi produrre biodiesel, mangime, biogas ed elettricità.**

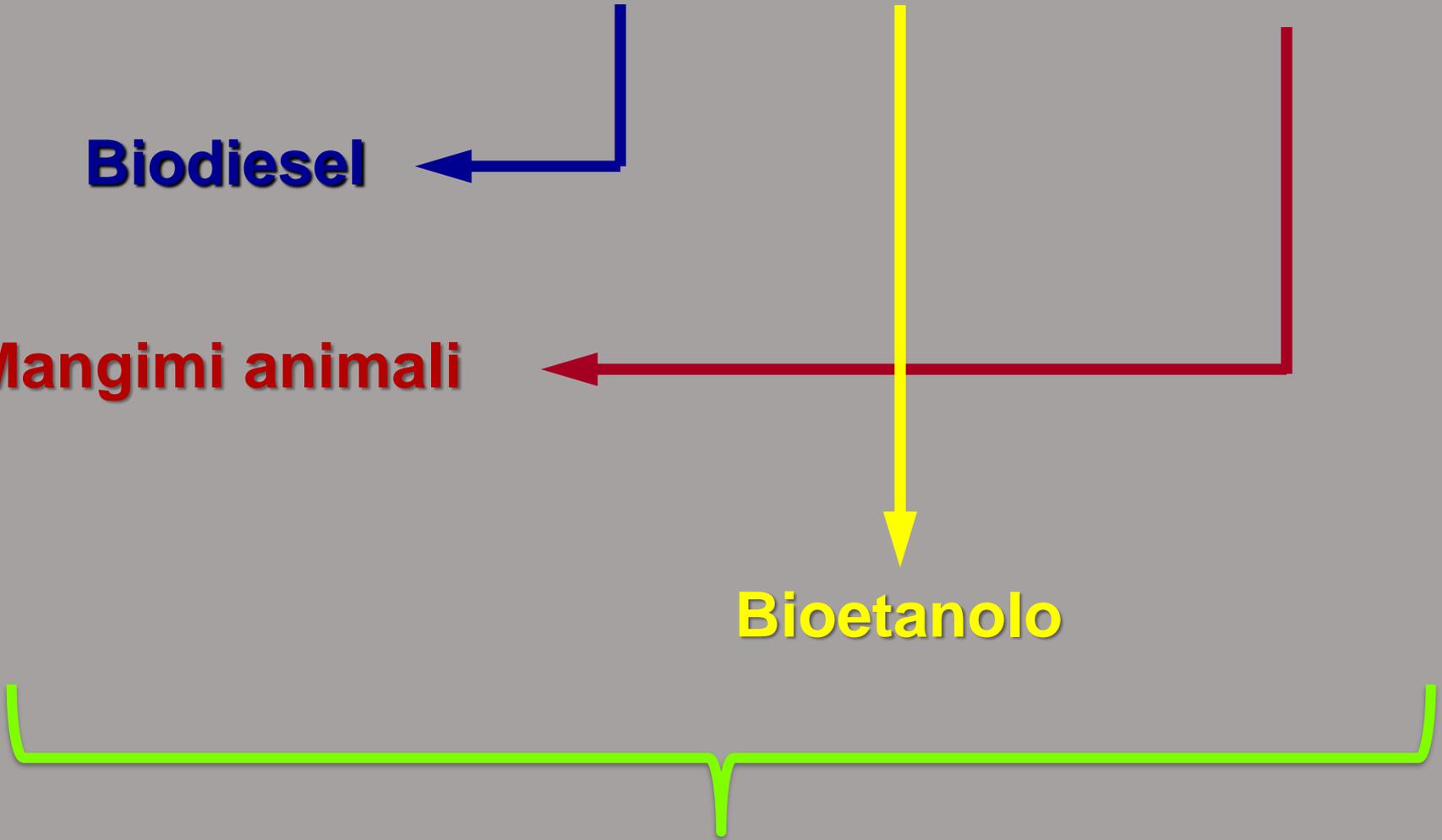
**Biomassa** → **oli** + **carboidrati** + **proteine**

**Biodiesel**

**Mangimi animali**

**Bioetanolo**

**Biogas**



Le microalghe sono l'unica fonte di biodiesel in grado di sostituire il petrolio.

Le microalghe a differenza delle altre colture crescono molto velocemente (duplicano la biomassa in 24 h) e producono quantità di olio molto alte.

- sistemi aperti

Open ponds

Raceway ponds

- sistemi chiusi

PBR a colonna verticale

PBR a pannello piatto

PBR tubolari:

- Inclinati
- A elica

Punti chiave del processo:

- **L'illuminazione**
- **Miscelazione**
- **Equilibrio CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>**
- **Temperatura**
- **pH**
- **Sterilità e facilità di pulizia**

# Processi downstream

- 1. Le microalghe sono raccolte e viene eliminata gran parte dell'acqua.**
- 2. La coltura concentrata viene pre-trattata per prepararla all'estrazione dei lipidi**
- 3. Estrazione dei lipidi dalla matrice cellulare con un solvente.**
- 4. Purificazione dei lipidi da residui di cellule, acqua e solventi.**
- 5. Transesterificazione**