

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II



Scuola Politecnica e delle Scienze di Base

Dipartimento di Ingegneria CIVILE, EDILE E AMBIENTALE

CORSO DI LAUREA

**INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO**

Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale

Sintesi della tesi

**PRODOTTI DI INTERESSE COMMERCIALE DA MICROALGHE COLTIVATE IN MODALITÀ AUTOTROFICA**

Relatore

Ch.mo Prof. Roberto Andreozzi

Candidate:

Carmen D'Orsi

Clelia Lo Sapio

Matricole:

N49000217

N49000235

Anno Accademico 2013/2014

# CRISI ENERGETICA GLOBALE

- Esaurimento scorte disponibili



Combustibili fossili



- Soluzione del problema



Fonti energetiche alternative

# La biomassa come fonte di energia

- Biomassa



Campo ecologico

Campo energie rinnovabili

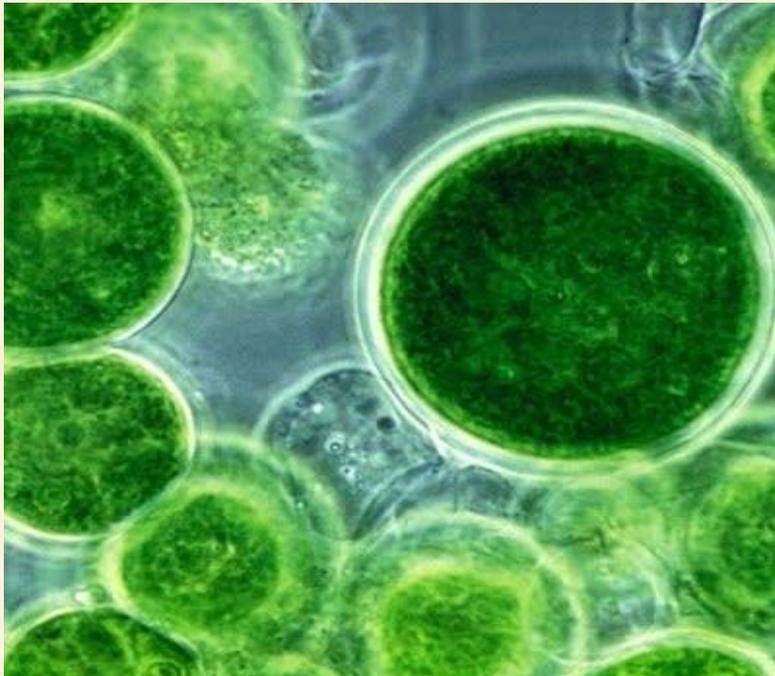


- Ciclo della biomassa
- Tipologie di biomassa
- Impiego del legno come combustibile
- Produzione di biomassa a scopi energetici

# Le microalghe come fonti di energie rinnovabili

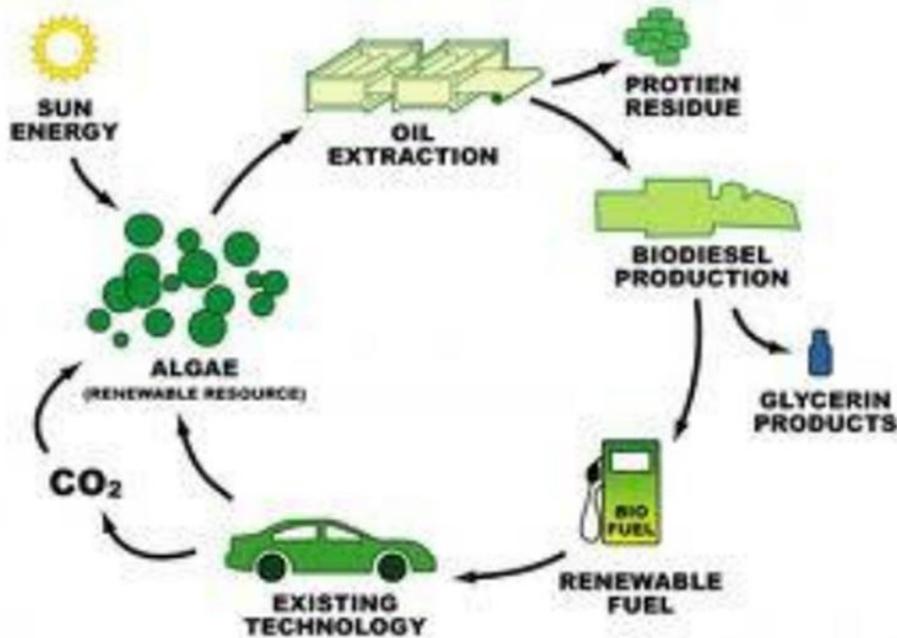
## Vantaggi:

- Elevata velocità di crescita;
- Ciclo di vita breve;
- Capaci di vivere sotto diverse condizioni ambientali;



- Produzione di molecole ad alto valore aggiunto;
- Possono crescere nelle acque di scarico e in terre non sfruttabili per l'agricoltura;
- Elevata efficienza di conversione dell'energia solare in biomassa.

# Ciclo di vita delle microalghe



- Si riproducono attraverso il processo di fotosintesi e crescono utilizzando la luce solare e semplici nutrienti (nitriti e fosfati)

- Utilizzano la CO<sub>2</sub> come fonte di nutriente, si riducono le emissioni di gas nell'atmosfera

- Sintetizzano molecole complesse

Carboidrati

Lipidi

Proteine

# Le microalghe come fonti di energie rinnovabili

## Svantaggi:

- La produzione di energia dalle microalghe non è diffusa su scala industriale;
- Le tecnologie per la crescita delle alghe più promettenti, quali fotobioreattori, non sono ancora competitivi economicamente;
- Problematiche legate alla sostenibilità del processo e al consumo di risorse idriche;
- Risulta difficile scegliere la specie microalgale più adatta per bilanciare la produzione di biocarburanti e co-prodotti;



- I costi per il pompaggio di acqua, per l'aggiunta di nutrienti e per i processi di separazione ed estrazione dell'olio si aggiungono al costo energetico totale dell'impianto, dando origine ad un valore negativo del bilancio globale di energia.

# Microalghe come feedstock di biodiesel

## BIOCARBURANTI

A fronte dell'enorme problema rappresentato dall'esaurimento dei combustibili fossili, si è prestata attenzione sull'utilizzo di fonti energetiche alternative, in particolare sui biocarburanti. Il nostro lavoro di tesi, si focalizza, dunque, sullo studio dei biocarburanti ottenuti a partire dalle microalghe.

- I Generazione → Da colture alimentari
- II Generazione → Da residui, scarti alimentari di processi agricoli o silvicoltura
- III Generazione → **Dalle microalghe**

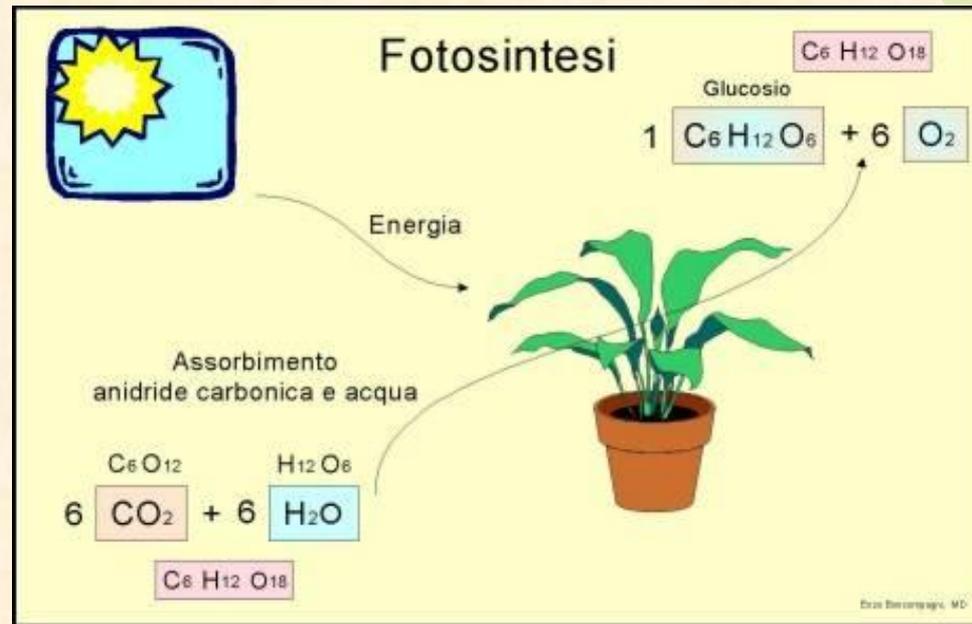


# Specie microalgali

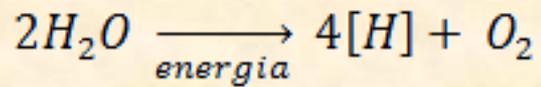
Una delle scelte più importanti nel determinare l'efficienza del processo produttivo è data dalla selezione del ceppo microalgale. In generale, un buon ceppo deve essere in grado di produrre una buona quantità di lipidi e deve necessariamente avere una buona velocità di crescita.

<b>Specie di microalghe</b>	<b>Contenuto lipidico [% s.s]</b>
Botryococcus braunni	25-75
Chlorella	18-57
Dunaliella sp.	17-67
Nannochloropsis sp.	12-68
Scenedesmus obliquus	11-55
Schizochytrium sp.	50-77
Stichococcus	33

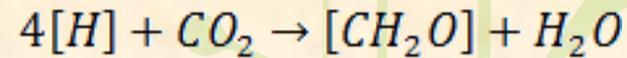
# Fotosintesi



- Fase luminosa:

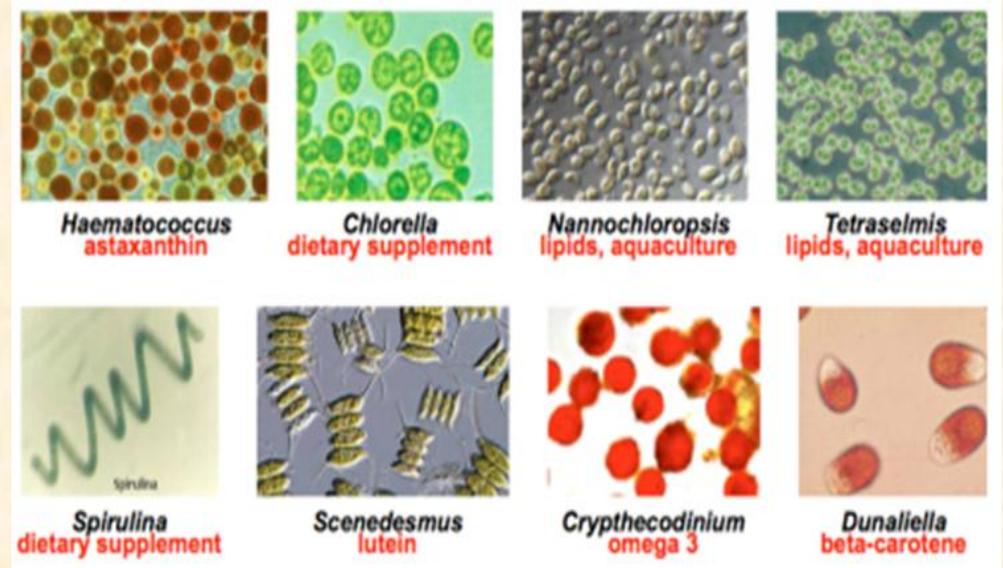


- Fase al buio



# Applicazione delle microalghe

- Campo nutraceutico
- Campo farmaceutico
- Produzione di cosmetici
- Campo agricolo
- Mangimi per animali
- Integratori alimentari
- Benessere e salute della persona
- Produzione di biodiesel



# Applicazione delle microalghe

**Omega-3:** acidi grassi essenziali nella dieta di molti animali, compresi gli esseri viventi. Riduce del 70% la mortalità nella prevenzione delle malattie cardiovascolari; riduce la proliferazione cellulare in pazienti con cancro coloretale o sopprime l'infiammazione in pazienti con artrite reumatoide. Inoltre, gli  $\omega$ -3 hanno un ruolo importante nella funzione cerebrale.

**Carotenoidi:** Fra i composti più venduti ci sono il beta-carotene e la luteina e l'astaxantina, usata come additivo alimentare nell'industria ittica, ma con potenziali applicazioni anche come antiossidante nell'alimentazione umana.

**Proteine per uso alimentare:** la *Spirulina* (ora *Arthrospira*) è un cianobatterio molto ricco in proteine, capace di crescere in acque alcaline, ad un pH di 8-11 e temperature di 32-45 °. Grazie all'elevato contenuto proteico e di altri nutrienti, è un ottimo integratore alimentare, specialmente indicato per i casi di malnutrizione.

**Proteine per uso farmaceutico:** infine, le microalghe stanno emergendo come un sistema alternativo per la produzione di farmaci. Questo nuovo impiego offre diversi vantaggi, tra cui:

- 1) crescita rapida (tempo di duplicazione di poche ore) e facilità di coltivazione;
- 2) sicurezza, in quanto le microalghe non contengono agenti patogeni umani o animali;
- 4) crescita in condizioni sterili, il che agevola la produzione di proteine per uso umano.



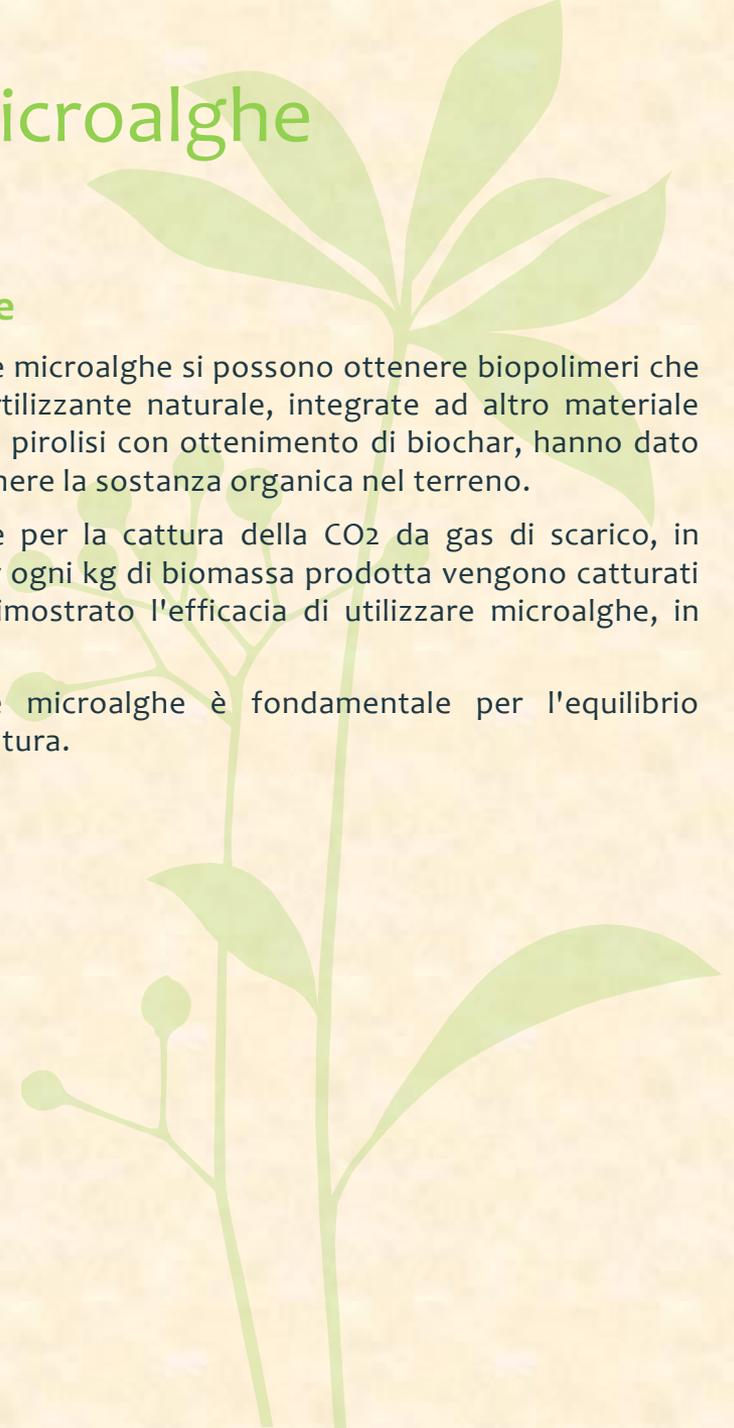
# Applicazione delle microalghe

## Microalghe in agricoltura e nei sistemi di depurazione

Anche la chimica verde si sta interessando a questo settore, in quanto dalle microalghe si possono ottenere biopolimeri che vengono utilizzati, per esempio, nel settore della bioplastiche. Come fertilizzante naturale, integrate ad altro materiale agricolo di scarto, dopo il processo di compostaggio o dopo il processo di pirolisi con ottenimento di biochar, hanno dato risultati interessanti nella coltivazione, in particolare nel ristabilire e mantenere la sostanza organica nel terreno.

Una recente applicazioni tecnologica, prevede l'utilizzo delle microalghe per la cattura della CO<sub>2</sub> da gas di scarico, in particolare da centrali per la produzione di energia, termica o elettrica. Per ogni kg di biomassa prodotta vengono catturati circa 2 kg di CO<sub>2</sub> con la fotosintesi microalgale. Recenti studi hanno dimostrato l'efficacia di utilizzare microalghe, in particolare cianobatteri, per la cattura di metalli pesanti dalle acque.

In conclusione, da un punto di vista ambientale l'importanza delle microalghe è fondamentale per l'equilibrio dell'ecosistema e per diminuire l'impatto che l'attività dell'uomo ha sulla natura.



# Crescita microalgare: visita all'Orto botanico di Napoli

## FATTORI DI CRESCITA

Specie di microalghe	Influenza il tipo di prodotto che si vuole produrre. Nel caso di biodiesel si preferiscono alghe con maggiore contenuto di olio e veloce tasso di crescita.
Aerazione e CO <sub>2</sub>	Le alghe necessitano di aerazione per fissare la CO <sub>2</sub> e crescere. Si potrebbero utilizzare come fonte di CO <sub>2</sub> i gas di scarico delle centrali elettriche.
Nutrienti	Nitriti e fosfati. Influenzano la crescita delle microalghe (ad es. azoto in grandi quantità nelle acque reflue).
Luce	Necessaria per il processo di fotosintesi. Possono essere utilizzate fonti artificiali che riproducono la luce solare, nel caso di sistemi chiusi. Evitare l'ombreggiamento.
Livello PH	pH ottimale tra 7 e 9. Il pH è influenzato dai nutrienti e dalla CO <sub>2</sub> .
Miscelazione	Necessaria per evitare la sedimentazione, e garantire un'equa esposizione alla luce solare.
Temperatura	20-30 °C rappresentano le temperature ottimali.

# Sistemi di produzione per le microalghe

OPEN POND



Sistemi all'aperto: vasche a gravità o a circuito (raceway pond)

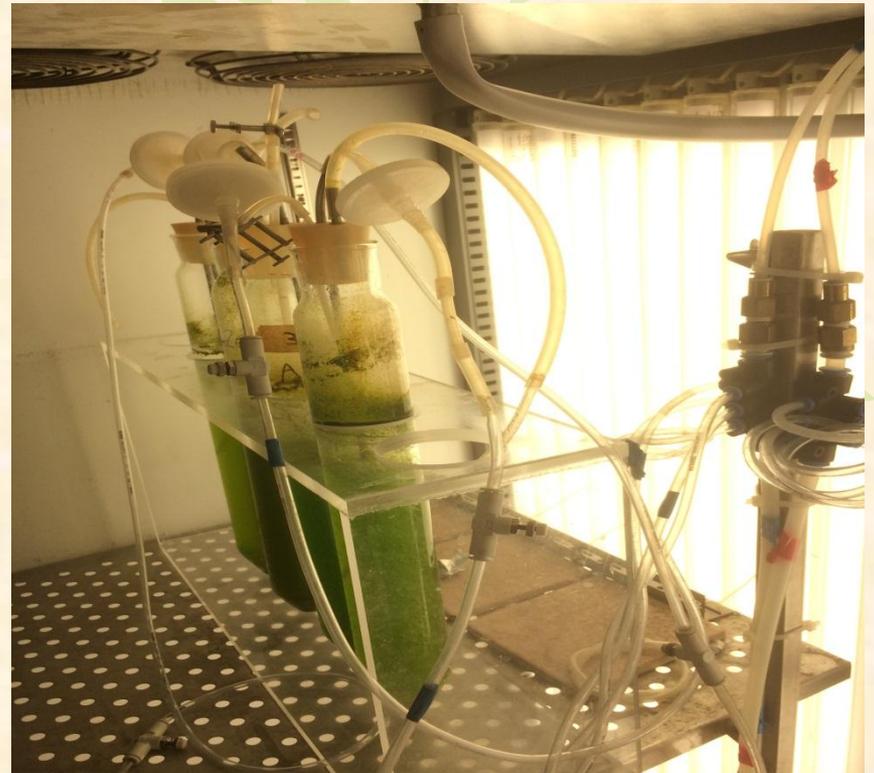
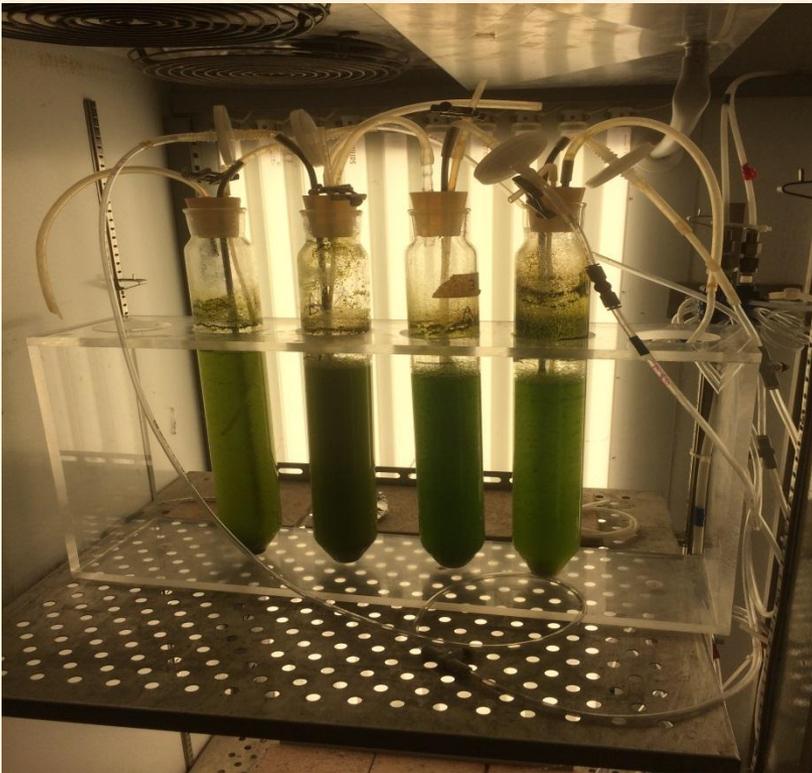


# Sistemi di produzione per le microalghe

Foto-bioreattori tubolari (PHR)



Sistemi chiusi



# Sistemi di produzione per le microalghe

Foto-bioreattori Flat-plate



Sistemi chiusi



Illuminazione con Neon Prolux

Illuminazione con LED



# Confronto tra open pond e Foto-bioreattori



	<b>OPEN POND</b>	<b>FOTOBIOREATTORI</b>
Rischio di contaminazione	ELEVATO	RIDOTTO
Perdite di CO2	ALTA	BASSA
Perdite per evaporazione	ALTA	BASSA
Efficienza fotosintetica	BASSA	ALTA
Rapporto Area/Volume	BASSA	ALTA
Area necessaria	ALTA	BASSA
Controllo del processo	DIFFICILE	FACILE
Produttività di biomassa	BASSA	3÷5 VOLTE MAGGIORE
Costi di investimento	BASSA	ALTA
Costi operativi	BASSA	ALTA
Costi per la separazione	ALTA	BASSA
Scale-up	FACILE	DIFFICILE

# Microalghe e altre colture

Materia prima	Contenuto di olio [%]	Resa in olio [Lolio ha <sup>-1</sup> y <sup>-1</sup> ]	Area necessaria [m <sup>2</sup> y kg <sup>-1</sup> biodiesel]	Produttività di biodiesel [kgbiodiesel ha <sup>-1</sup> y <sup>-1</sup> ]
Mais	44	172	66	152
Canapa	33	363	31	321
Soia	18	636	18	562
Colza	41	974	12	862
Girasole	40	1070	11	946
Olio di palma	36	5366	2	4747
Microalghe	30	58700	0,2	51927
Microalghe	50	97800	0,1	86515
Microalghe	70	136900	0,1	121104

## Vantaggi microalghe:

- Minor quantità di ettari impiegati per la coltivazione;
- Alte rese in olio → Alta formazione di biodiesel.

# Lipidi: estrazione

Dry route  
(a secco)

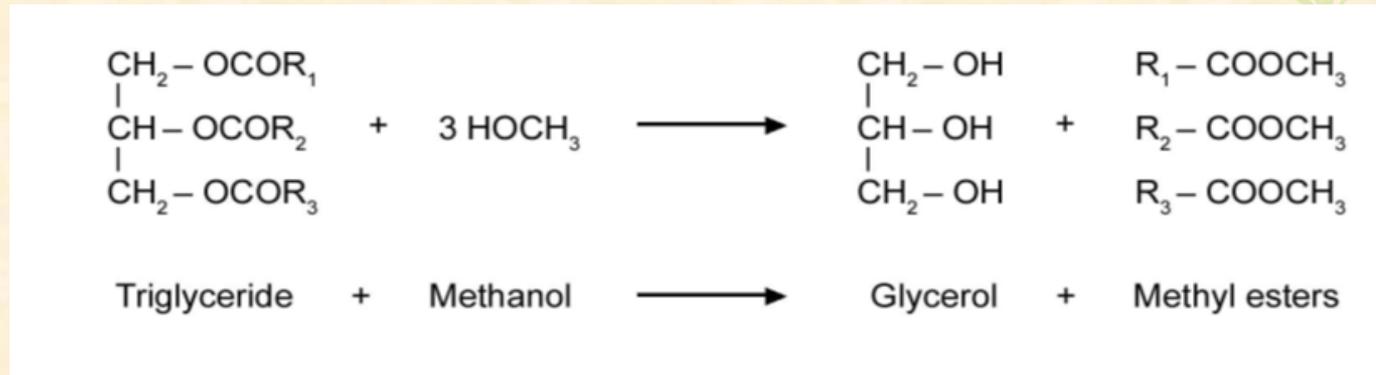
Wet route  
(a umido)

si differenziano nei valori tipici iniziali di solidi sospesi su cui vengono applicate

- Concentrazione dei solidi sospesi in uscita dal primo stadio di separazione troppo bassa.
- Necessita di un ulteriore passaggio, che consiste in un'essiccazione (drying), meccanica o termica.
- Una volta portata la biomassa a concentrazioni prossime al 90% di TSS, si effettua la distruzione della parete cellulare.

- Necessità di raggiungere elevate concentrazioni di biomassa prima dell'estrazione.
- Estrazione a valle di una fase di distruzione cellulare effettuata direttamente sulla biomassa umida ottenuta dopo lo stadio di separazione.

# Reazione di transesterificazione

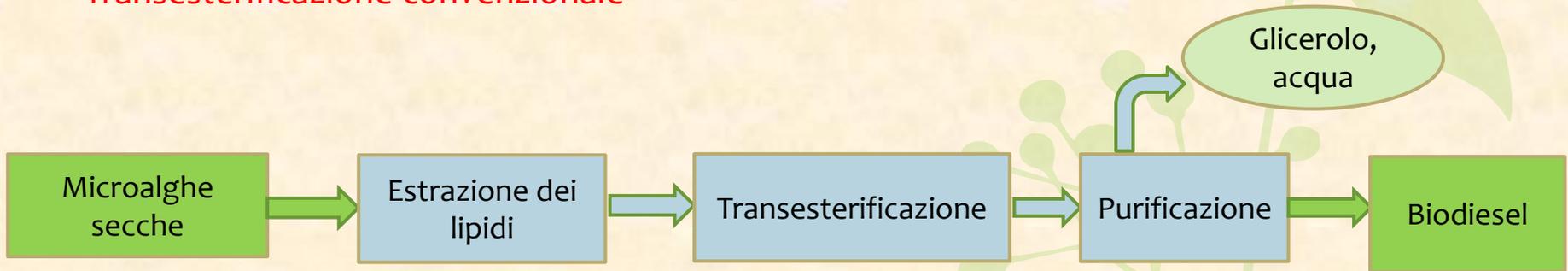


- I trigliceridi vengono fatti reagire con produzione di bioenergia da microalghe metanolo per produrre esteri metilici o acidi grassi (che costituiscono il biodiesel) e glicerolo.
- La reazione si svolge in tre passaggi intermedi: dapprima i trigliceridi sono convertiti in digliceridi, poi in monogliceridi ed infine in glicerolo.
- Si predilige una catalisi di tipo basico (NaOH, KOH) condotta a 60°C in condizioni di pressione atmosferica. In queste condizioni il tempo di permanenza richiesto in reattori discontinui è di circa 90 minuti.

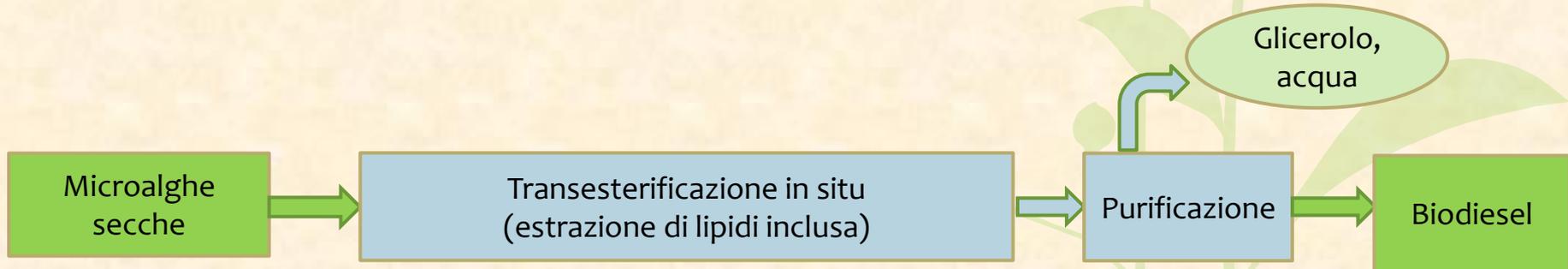
# Transesterificazione diretta e convenzionale

- Differenze e vantaggi

## Transesterificazione convenzionale



## Transesterificazione diretta



# Transesterificazione: modalità di catalisi

Catalizzatori	Vantaggi	Svantaggi
Catalizzatori acidi omogenei	<ul style="list-style-type: none"><li>• Tempo di reazione molto veloce</li><li>• Catalizzatori come l'NaOH e KOH sono relativamente economici e ampiamente disponibili.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Si formerà sapone se il contenuto di FFA risulta maggiore del 2% in peso.</li><li>• La troppa formazione di sapone diminuirà la resa del biodiesel e causerà problemi durante la purificazione del prodotto.</li></ul>
Catalizzatori basici eterogenei	<ul style="list-style-type: none"><li>• Facile separazione del catalizzatore dal prodotto</li><li>• Alta possibilità di riutilizzare e rigenerare il catalizzatore.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Corruzione del catalizzatore quando esposto all'aria aperta</li><li>• Sensibile al contenuto di acidi grassi liberi (FFA)<ul style="list-style-type: none"><li>• La percolazione dei siti attivi di catalizzatori potrebbe produrre contaminazione.</li></ul></li></ul>
Catalizzatori acidi omogenei	<ul style="list-style-type: none"><li>• L'esterificazione e la transesterificazione avvengono contemporaneamente.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Reazione molto lenta.</li><li>• La separazione del catalizzatore dal prodotto è complicata.</li></ul>
Catalizzatori acidi eterogenei	<ul style="list-style-type: none"><li>• Facile separazione del catalizzatore dal prodotto.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Le complicate procedure di sintesi catalitica conducono a maggiori costi.</li></ul>
Enzima	<ul style="list-style-type: none"><li>• Alta possibilità di riutilizzare e rigenerare il catalizzatore.</li><li>• La transesterificazione si riporta a bassa temperature di reazione.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Efficienza di reazione molto bassa.</li><li>• Costi elevati.</li><li>• Sensibile all'alcool.</li></ul>

# Conclusioni



- I biocarburanti rappresentano una delle possibili opzioni per consentire il soddisfacimento della crescente domanda di energia in un modello di sviluppo economico sostenibile.
- Le microalghe sono tra alcune fonti promettenti di energia rinnovabile. Queste infatti, come mostrano i risultati del presente lavoro, sono caratterizzate da un elevato contenuto in olio e da alti rendimenti in biodiesel.
- Il costo ancora elevato del biodiesel da alghe potrebbe essere sostanzialmente ridotto se si organizzasse una produzione integrata di merci diverse da destinare sia al mercato dei biocombustibili che ad altri mercati emergenti (prodotti farmaceutici e nutraceutici, additivi per mangimi animali, bioplastiche ecc.).

# La scienza avanza Biq-house



Con la casa ad alghe si può parlare di bioelettricità. I bioreattori di microalghe svolgono le seguenti funzioni:

- stoccaggio di CO<sub>2</sub> sotto forma di biomassa;
- produzione di metano, come fonte di energia rinnovabile, dalla biomassa;
- produzione di calore;
- i bioreattori controllano luci e ombre, forniscono isolamento acustico e proteggono l'edificio dal freddo.