



Institut de Recerca en Energia de Catalunya  
Catalonia Institute for Energy Research



## Les microalgues com un dels biocombustibles del futur

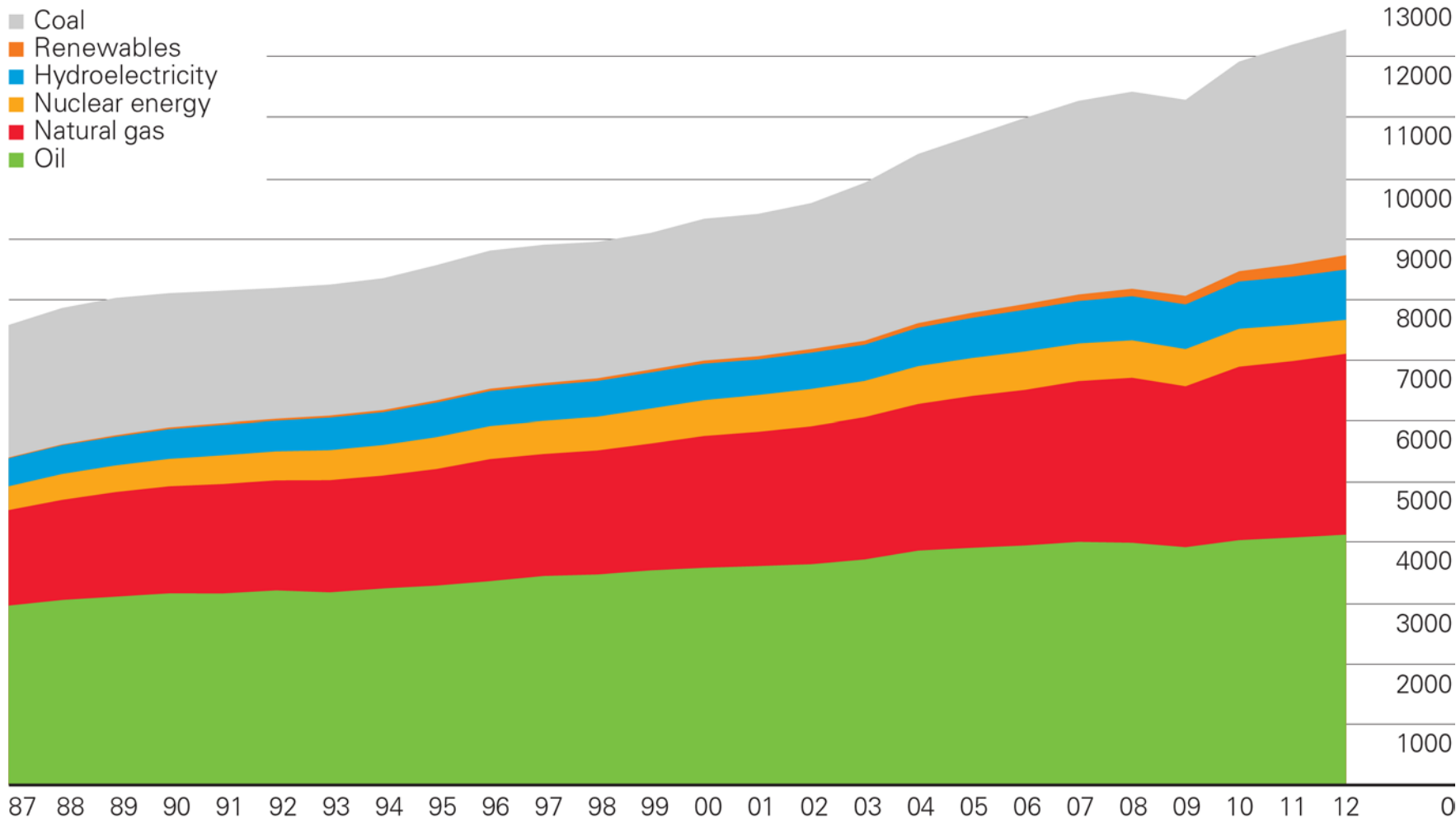
Joan Salvadó  
Cap de l'àrea de bioenergia i biocombustibles de l'IREC

Barcelona, 13 de gener de 2014

[www.irec.cat](http://www.irec.cat)

# Consum d'energia primària en el món

Million tonnes oil equivalent

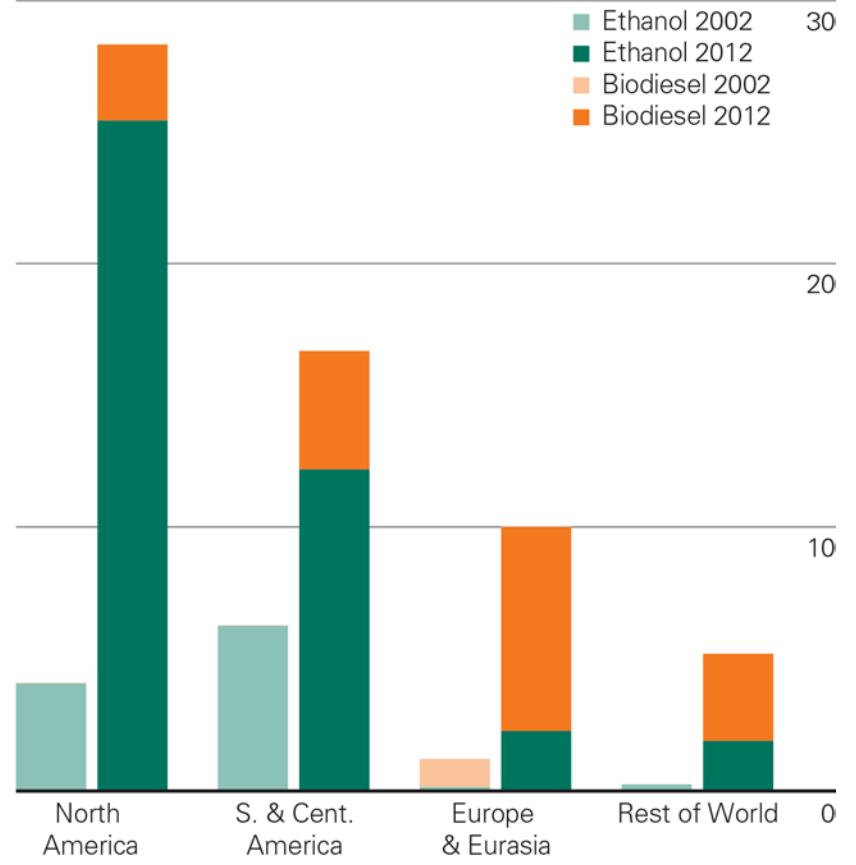
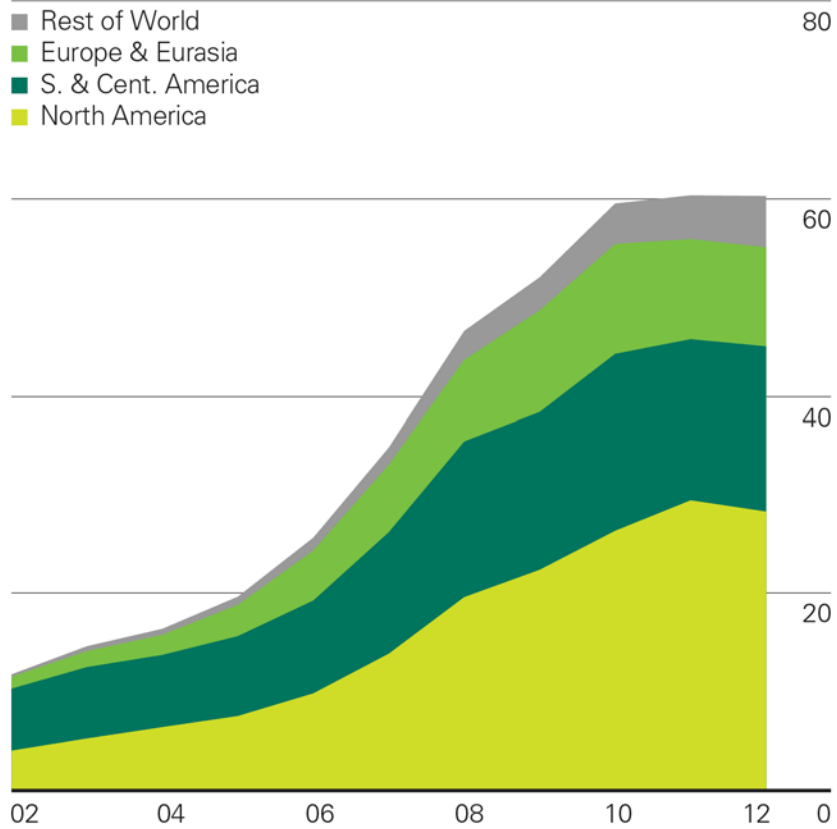




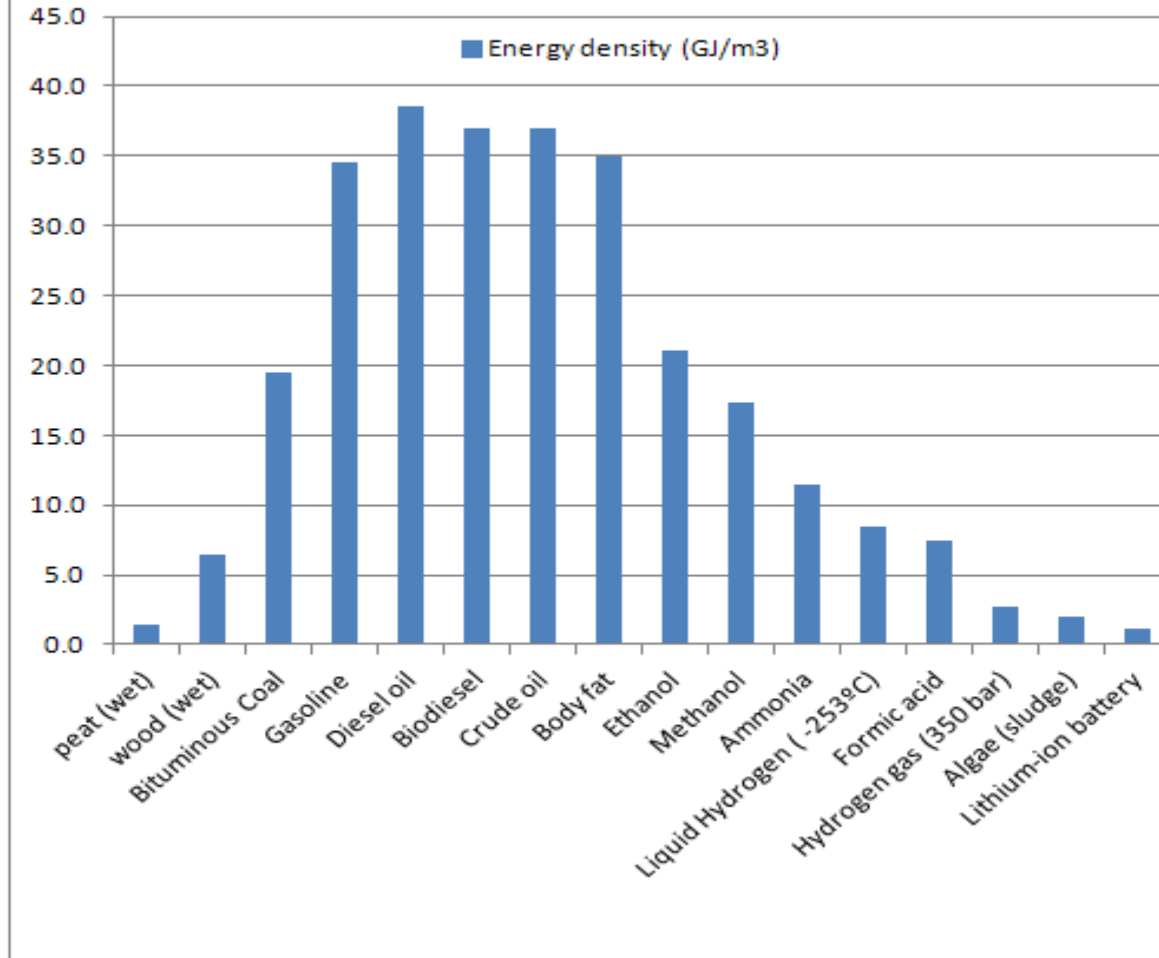
# Biofuels production by region

Million tonnes oil equivalent

## World biofuels production



## Energy density of different sources



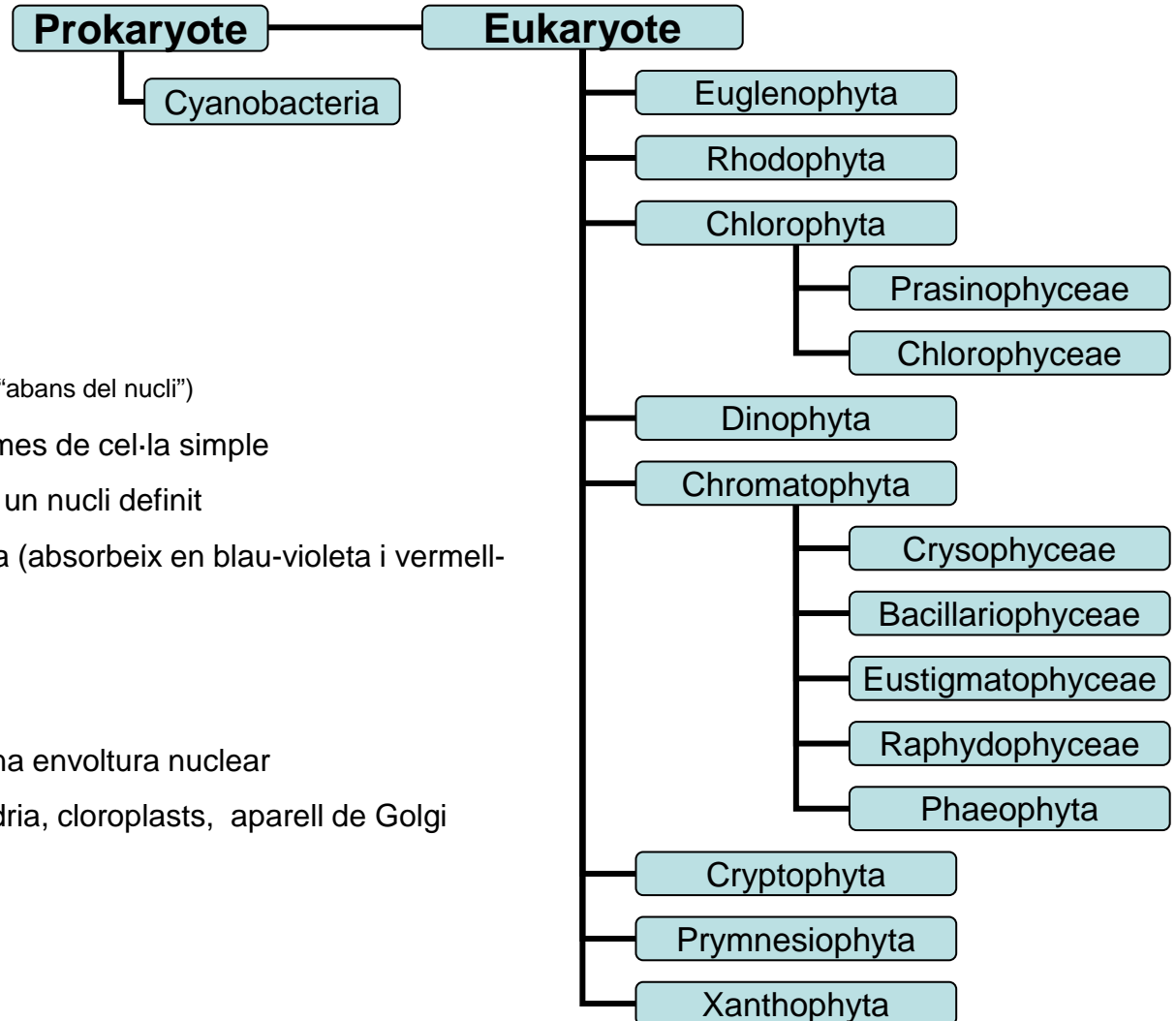
# MICROALGUES COM A CULTIU ENERGÈTIC

“Les microalgues són tots aquells organismes fotosintètics microscòpics que creixen en aigua o pel·lícules aquoses i que podem trobar en entorns marítims i d'aigua dolça”

(Sheehan, J. et al., 1998).



# Classificació de les microalgues



## Procariotes (“abans del nucli”)

- Organismes de cel·la simple
- No hi ha un nucli definit
- Clorofil·la (absorbeix en blau-violeta i vermell-taronja)

## Eucariotes

- Tenen una envoltura nuclear
- Mitochondria, cloroplasts, aparell de Golgi

# Procariotes

- **Cyanophyta**

- Distribució cosmopolita
- Contenen chlorofil·la a , ficocianina i ficoeritrina
- Emmagatzematge de carbohidrats : glucogen
- Cianoficina, per emmagatzemar nitrogen

*Spirulina sp.*

Cianobacteri filamentós

**Productes valuosos**

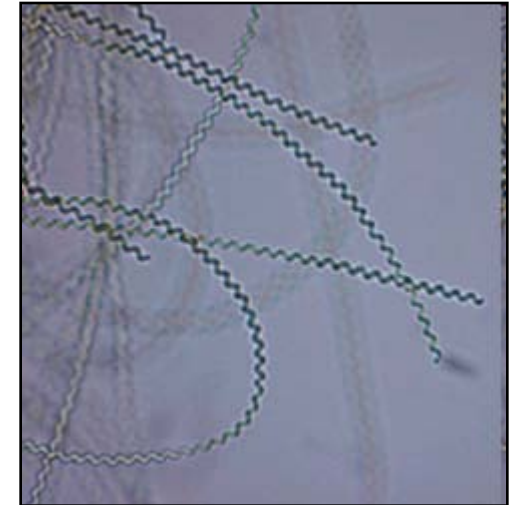
Alt contingut en proteïna ( 60% en pes sec)

Aminoàcids essencials i àcid gamma-linolènic

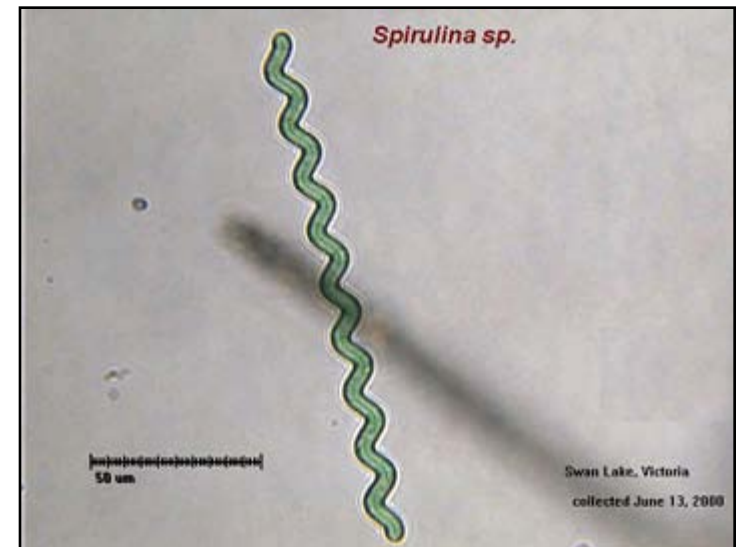
Vitamines: B1, B2, B3, B5, B6, B7, i B12, C, E i provitamina A (Beta-carotè)

Pigment: Ficocianina

Excel·lent suplement alimentari



OHIO University



Kate L. Howell,  
University of Victoria,  
Department Biology

# Eucariotes

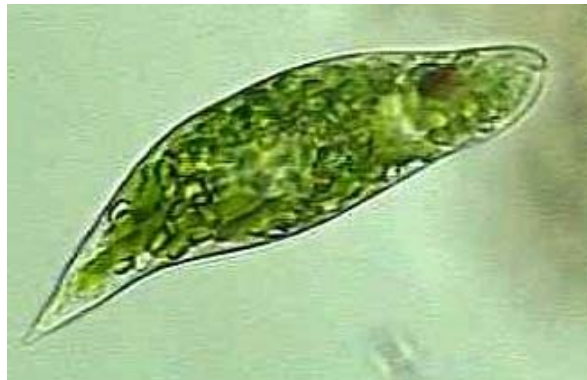
- Divisió (Phylum) Euglenid
- La majoria unicel·lulars i flagel·lats
- Contenen clorofil·la a i b
- Emmagatzematge de carbohidrats : paramil
- Paret cel·lular resistent

## *Euglena sp*

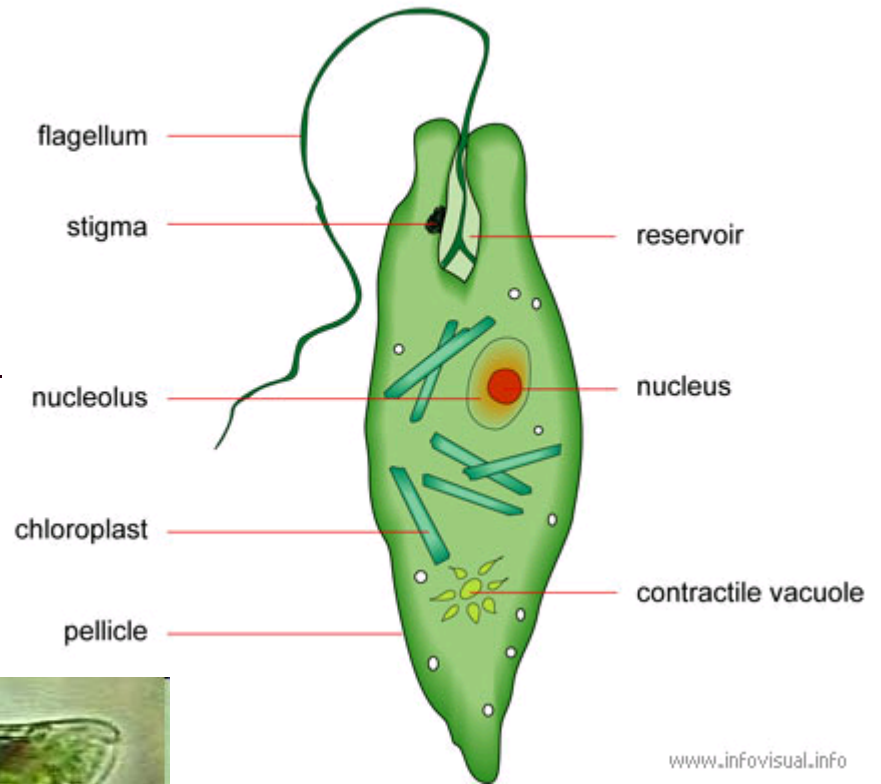
Organisme unicel·lular d'aigua dolça

**Producte valuós**

**Lípids**



STRUCTURE OF A EUGLENA





# Usos de les microalgues

- Nutrició
  - Aliments
  - Complements dietaris
- Productes d'alt valor afegit
  - Àcids Grassos Poliinsaturats (PUFA)
  - Pigments
  - “Nutraceutics”
- Captura de contaminants
  - CO<sub>2</sub> (Atmosfera)
  - Amoníac, Nitrats i Fosfats (Aigües)
  - Metalls pesants (Vessaments i aigües)
- Matèria primera per a producció de Biocombustibles



# Usos de les microalgues

Alimentació:

**Porphyra utilitzat  
com a nori**



**Spirulina com a suplement  
alimentari per a esportistes**

# PUFA

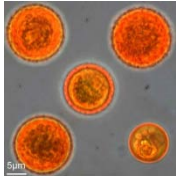
PUFA	Structure	Potential application
$\gamma$ -Linolenic acid (GLA)	18:3 $\omega$ 6, 9, 12	Infant formulas for full-term infants Nutritional supplements
Arachidonic acid (AA)	20:4 $\omega$ 6, 9, 12, 15	Infant formulas for full-term/preterm infants Nutritional supplements
Eicosapentaenoic acid (EPA)	20:5 $\omega$ 3, 6, 9, 12, 15	Nutritional supplements Aquaculture
Docosahexaenoic acid (DHA)	22:6 $\omega$ 3, 6, 9, 12, 15, 18	Infant formulas for full-term/preterm infants Nutritional supplements Aquaculture

**DHA és l'únic PUFA comercialment disponible.** La producció de **GLA, EPA** i **AA** encara no són comercialment competitives, tot i el claríssim potencial.

Les microalgues s'estan investigant com a agents anticàncer/antitumoral i per al tractament de l'Alzheimer i esquizofrènia

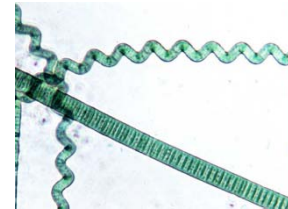
**Ref:** REVIEW: Commercial Applications of Microalgae Pauline Spolaore, Claire Joannis-Cassan, Elie Duran, and Arsène Isambert

# Pigments



**Beta-carotens** (*Dunaliella spp*).  
Cosmetics, sucs de taronja.  
Pharma

**Phycocianina** Cosmètics (ombra  
d'ulls). Fluorescència



**Phycoerythrin** (*Cyanobacteria* ).  
Mateixes aplicacions que Phycocianina.

Commodity	Protein	Carbohydrates	Lipids
Baker's yeast	39	38	1
Meat	43	1	34
Milk	26	38	28
Rice	8	77	2
Soybean	37	30	20
<i>Anabaena cylindrica</i>	43–56	25–30	4–7
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	48	17	21
<i>Chlorella vulgaris</i>	51–58	12–17	14–22
<i>Dunaliella salina</i>	57	32	6
<i>Porphyridium cruentum</i>	28–39	40–57	9–14
<i>Scenedesmus obliquus</i>	50–56	10–17	12–14
<i>Spirulina maxima</i>	60–71	13–16	6–7
<i>Synechococcus</i> sp.	63	15	11

General composition of human food sources and different algae (% of dry matter)  
(Becker, 1994).

## Valor afegit de diferents productes de les microalgues

---

Chemical	Usage	Approx Value (\$/kg)
Phycobiliproteins	Medical Diagnostics	> 10,000
Astaxanthin	Food supplement: human, animal, aquaculture	> 2,500
Xanthophyll	Fish Feeds	~1,000
Beta-carotene	Food Supplement	> 500
Health Supplements	Dietary Supplements	~10
Biofuels	Energy	1.0 <

# Waste Water post-treatment Results

<b>Organism and conditions</b>	<b>Ammonia % of removal</b>	<b>Phosphates % of removal</b>	<b>Nitrates % of removal</b>	<b>Time of harvest</b>
<i>Chlorella vulgaris</i> with <i>Azospirillum brasilense</i>	100	36	15	6 days
Starvated <i>Chlorella vulgaris</i>	100	72	15	6 days
<i>Chlorella vulgaris</i> without <i>fixation</i>	100	100	100	50 days
<i>Chlorella vulgaris</i> with <i>Azospirillum brasilense</i> <i>batch process</i>	91	75	No data	2 days
<i>C. Vulgaris</i> with <i>Scnedesmus</i>	90-100	60	90	9
<i>Chlorella vulgaris</i> with <i>optimized acclimation</i>	No data	86	70	2 days

# Waste Water post-treatment Results

Time (days)	Batch					
	Fe	Zn	Mn	Ni	Cr	Cd
0	0.99	0.265	0.06	0.661	0.4	0.042
7	0.98	0.183	0.04	0.408	0.38	0.04
14	0.95	0.156	0.02	0.38	0.34	0.025
21	0.65	0.146	0.01	0.35	0.21	0.02
28	0.62	0.13	0.01	0.21	0.16	0.02
35	0.14	0.094	0.005	0.21	0.14	0.02
42	0.12	0.075	—	0.19	0.1	0.02
49	0.084	0.04	—	0.16	0.09	0.02
56	0.03	0.04	—	0.15	0.09	0.02
63	0.02	0.04	—	0.15	0.09	0.02

Using *Chlorella vulgaris*

Ref: Microalgae and Wastewater Treatment Ecotoxicology and Environmental Safety, Volume 31, Issue 3, August 1995, Pages 205-210



# Usos

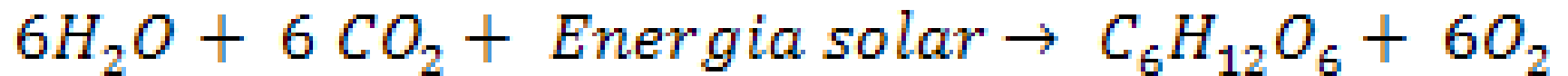
Producció d'energia

**Producció de biodiesel com a  
biocombustible sintètic**



# Fotosíntesi de les Microalgues

Reacció bàsica



# Comparació de productivitat

<b>Cultiu</b>	<b>Rendiment d'oli (L/ha/any)</b>	<b>Àrea requerida (M ha) <sup>a</sup></b>
<b>Blat de moro</b>	172	1540
<b>Fava de soja</b>	446	594
<b>Canola</b>	1190	223
<b>Jatropha</b>	1892	140
<b>Coco</b>	2689	99
<b>Palma</b>	5950	45
<b>Microalgues <sup>b</sup></b>	58700	4.5
<b>Superfície d'oliveres a l'estat espanyol</b>	-	2.5

<sup>a</sup> Per abastir el 50% de tot el fuel necessari per transport d'Estats Units.

<sup>b</sup> 30% oli (en pes) en biomassa seca.

# Nutrients per al creixement de les microalgues

Element	Compounds	Conc range/liter media	Cell composition range µg/mg dry weight
C	CO <sub>2</sub> , HCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , organic molecules	g	175–650
O	O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, organic molecules	g	205–330
H	H <sub>2</sub> O, organic molecules, H <sub>2</sub> S	g	29–100
N	N <sub>2</sub> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , amino acids, purines, pyrimidines, urea, etc.	g	10–140
Na	Several inorganic salts, i.e. NaCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Na <sub>3</sub> , PO <sub>4</sub>	g	0.4–47
K	Several inorganic salts, i.e. KCl, K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	g	1–75
Ca	Several inorganic salts, i.e. CaCO <sub>3</sub> , Ca <sup>2+</sup> (as chloride)	g	0.0–80
P	Several inorganic salts, Na or K phosphates, Na <sub>2</sub> glycerophosphate•5H <sub>2</sub> O	g	0.5–33
S	Several inorganic salts, MgSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O, amino acids	g	1.5–16
Mg	Several inorganic salts, Co <sub>2</sub> <sup>3</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , or Cl <sup>-</sup> salts	g	0.5–75
Cl	As Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , or NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> salts	g	*
Fe	FeCl <sub>3</sub> , Fe(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ferric citrate	mg	0.2–34

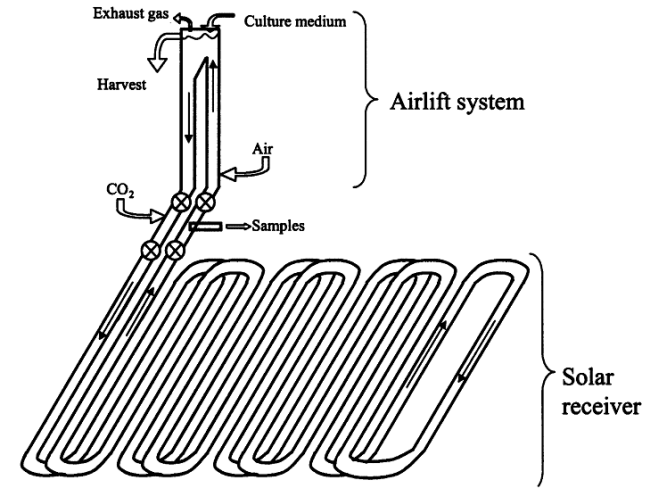
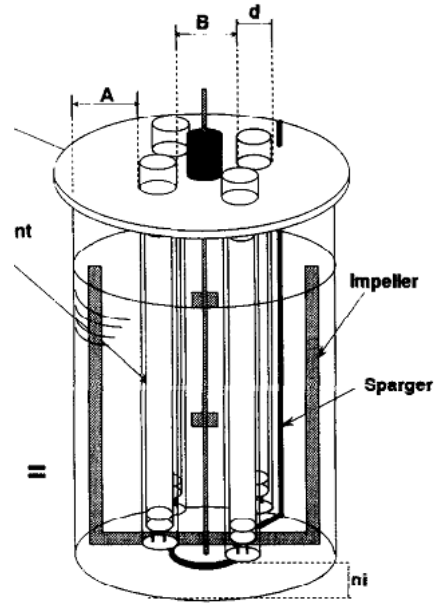
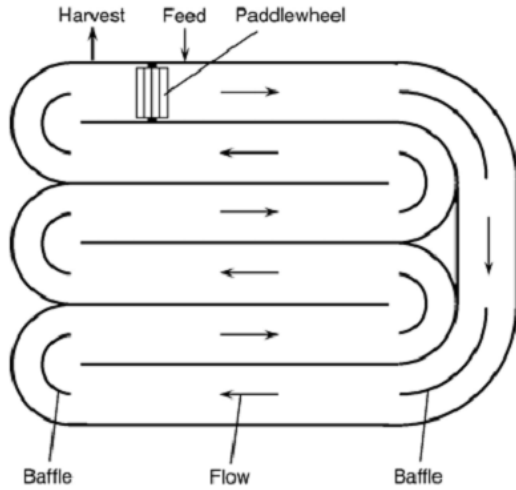
# Nutrients per al creixement de les microalgues

Element	Compounds	Conc range/liter media	Cell composition range µg/mg dry weight
Zn	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> or Cl <sup>-</sup> salts	mg	0.005–1.0
Mn	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> or Cl <sup>-</sup> salts	mg	0.02–0.24
Br	As Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , or NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> salts	mg	*
Si	Na <sub>3</sub> SiO <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	mg	0–230
B	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	mg	0.001–0.25
Mo	Na <sup>+</sup> or NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> molybdate salts	µg	0.0002–0.001
V	Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> ·16H <sub>2</sub> O	µg	*
Sr	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> or Cl <sup>-</sup> salts	µg	*
Al	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> or Cl <sup>-</sup> salts	µg	*
Rb	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> or Cl <sup>-</sup> salts	µg	*
Li	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> or Cl <sup>-</sup> salts	µg	*
Cu	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> or Cl <sup>-</sup> salts	µg	0.006–0.3
Co	Vitamin B <sub>12</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , or Cl <sup>-</sup> salts	µg	0.0001–0.2
I	As Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , or NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> salts	µg	*
Se	Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	ng	*

\* Insufficient information.

Adapted from: Healy, F.P., CRC Critical Reviews in Microalgae, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1973 and from Aaronson, S., Experimental Microbiological Ecology, Academic Press, New York, 1970.

# Reactors



# Seqüència de mides de reactor de bassa oberta (open pond) per a les inoculacions



# Open Ponds





# Escala industrial



# Fotobioreactors tancats

- Flate-plate



- Tubular



- Vertical-column



# Fotobioreactors tancats



# Característiques dels tipus de reactors

---

	OBERT	TANCAT
Risc de contaminació	Elevat	Baix
Control del procés	Difícil	Fàcil
Productivitat	Baixa	Elevada
Inversió	Baixa	Elevada
Cost d'operació	Baix	Elevat
Pèrdua d'aigua	Elevat	Baix
Control de temperatura a l'estiu	Bo	Deficient



# Escalat de cultius (en laboratori)



# Fotobioreactor

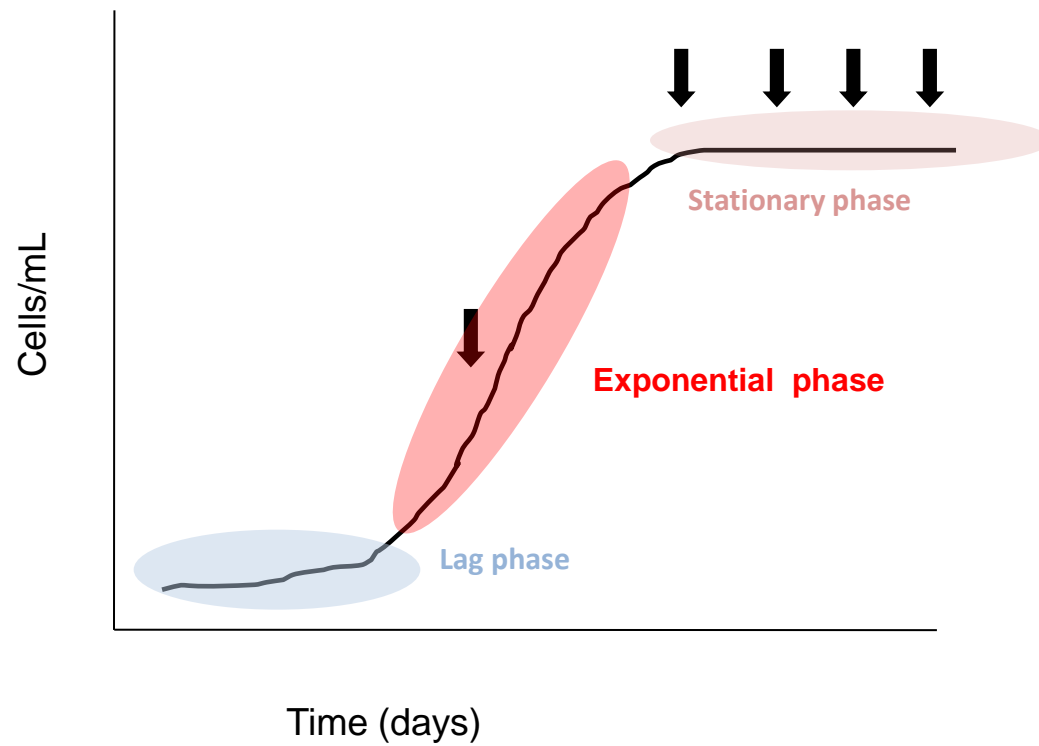


Planta proprietat de REPSOL, proiecte finanțat per PlanE

# Factors de creixement

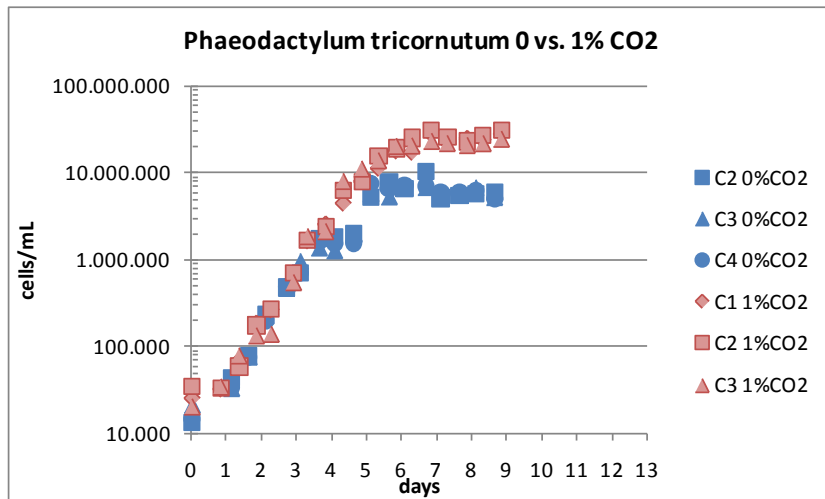
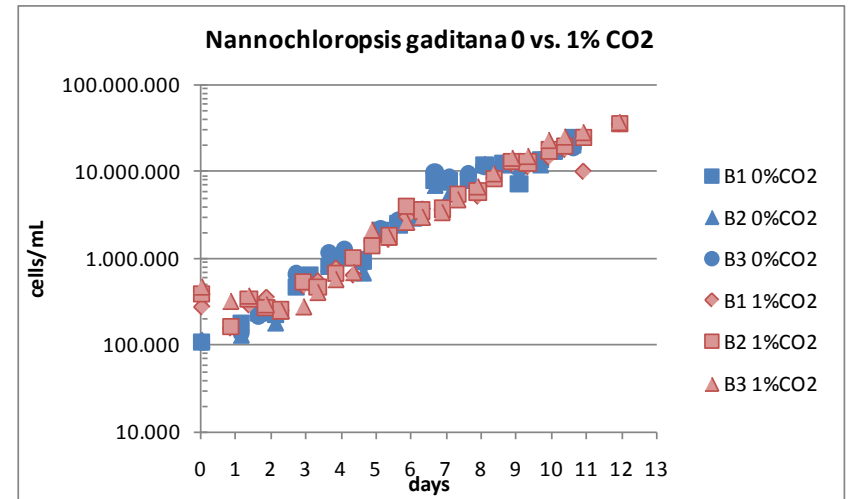
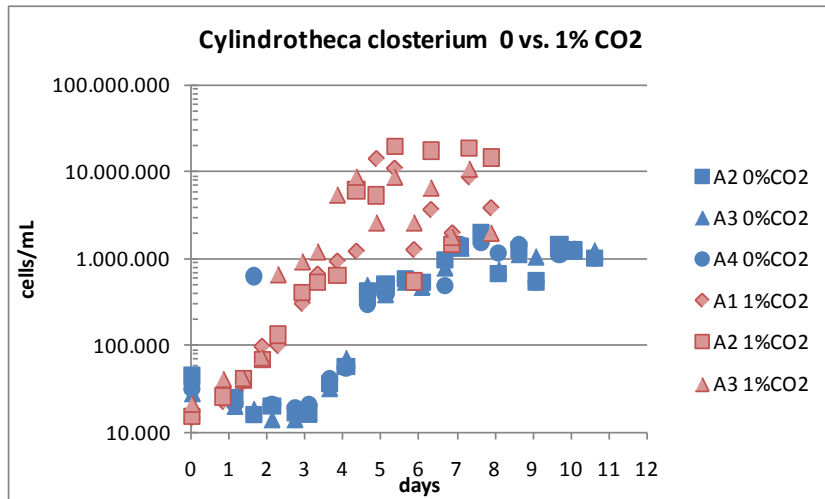
- CO<sub>2</sub>
- Llum (tipus de llum i seqüència llum/fosc)
- Aigua
- N, P, (i altres oligoelements)
- Temperatura
- pH
- Tipus de sistema de reacció

# Corba de creixement de les microalgues





# Effect of CO<sub>2</sub> addition



Day +1

Day +2

Day +4

Day +5

*C. closterium*  
→

*N. gaditana*  
→

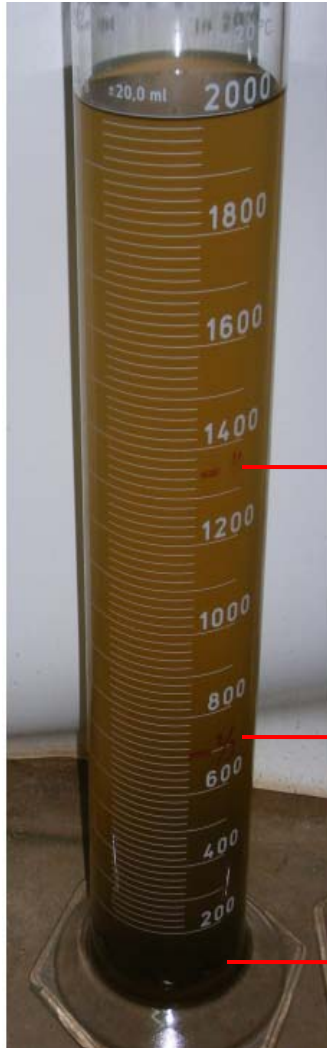
*P. tricornutum*  
→



*C. closterium* Day +7



# Recol·lecció (*downstream*): sedimentació



**1/3 of Top:**  
Everyday within  
specific time  
intervals

9.30 am & 6.30pm

**2/3 of Top:** end  
of experiment

**Bottom:** end of  
experiment

In spectroscopy , with  
Optical density  
@750nm  
( wavelength for  
turbidity)

By using 750nm-  
curve (Cells/mL  
versus OD)

Calculating  
concentration

# Natural sedimentation

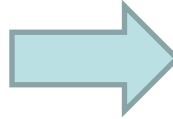
1st Day



After 1 week



# pH induced flocculation



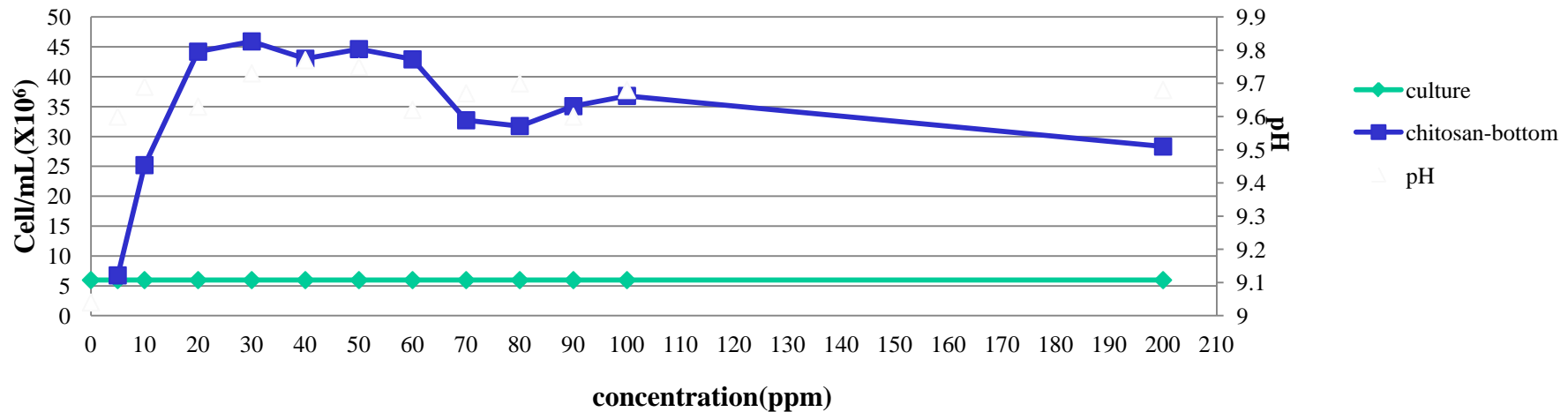
Increasing pH. Pictures taken in 25 min. interval



# Optimizing flocculating agent concentration

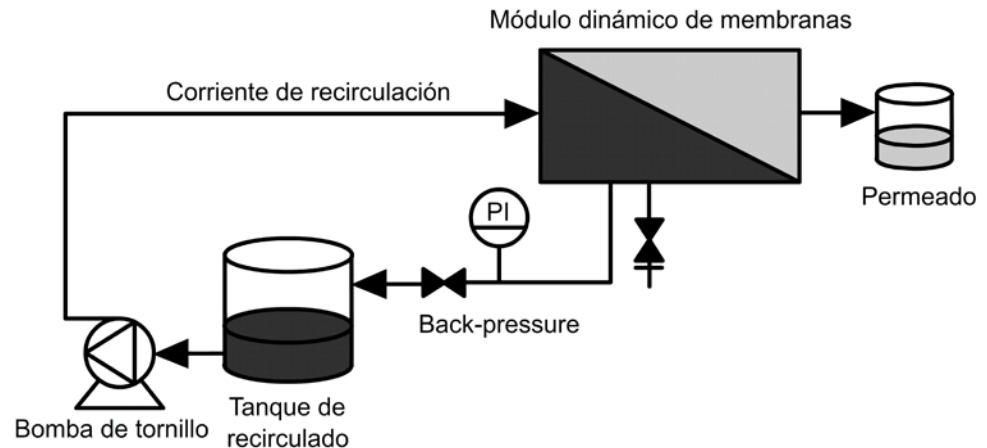
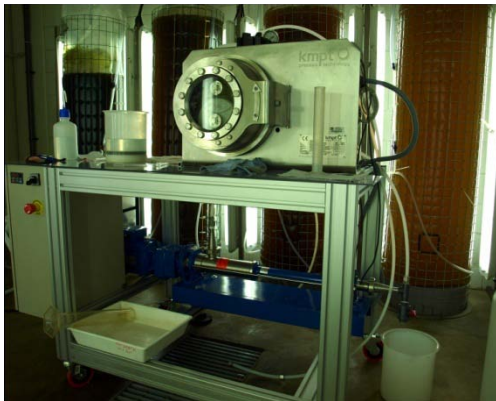
## Chitosan (medium molecular weight)

Concentrations: 5 , 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 , 80 , 90, 100, 200 ppm  
(chitosan flocculation)



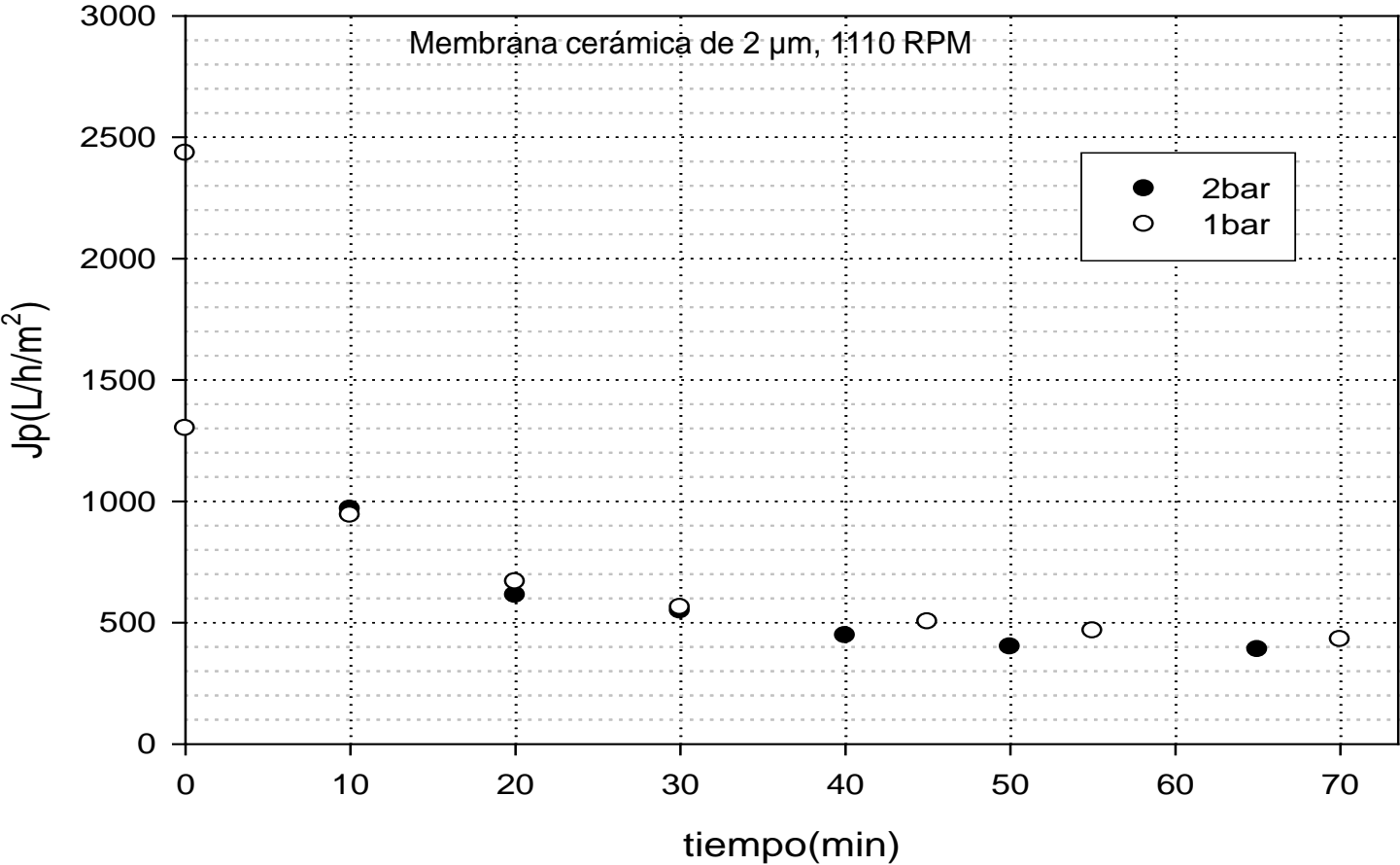
# Downstream: Dynamic tangential filtration

- *Phaeodactylum tricornutum*
  - Geometry: cylindrical 3.5 x 40 micrometers
- Rotating membrane module



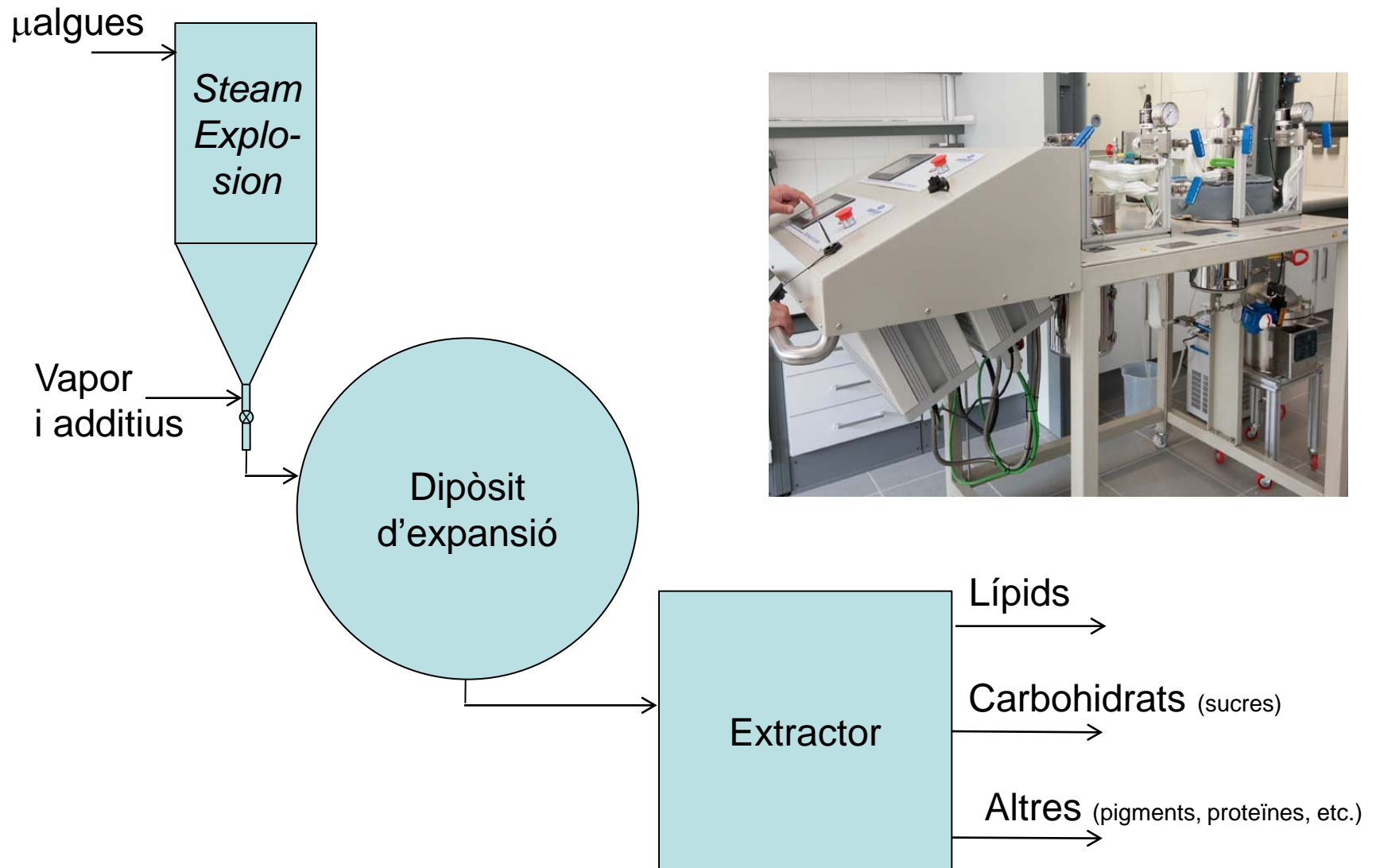
- Studied parameters
  - Rotation speed: 0, 557, 833 and 1110 rpm
  - Transmembrane Pressure (TMP): 1 and 2 bar
  - Kind of membrane: Ceramic 0.5 and 2  $\mu\text{m}$  / Polymeric 0.5 and 1  $\mu\text{m}$

# Transmembrane Pressure





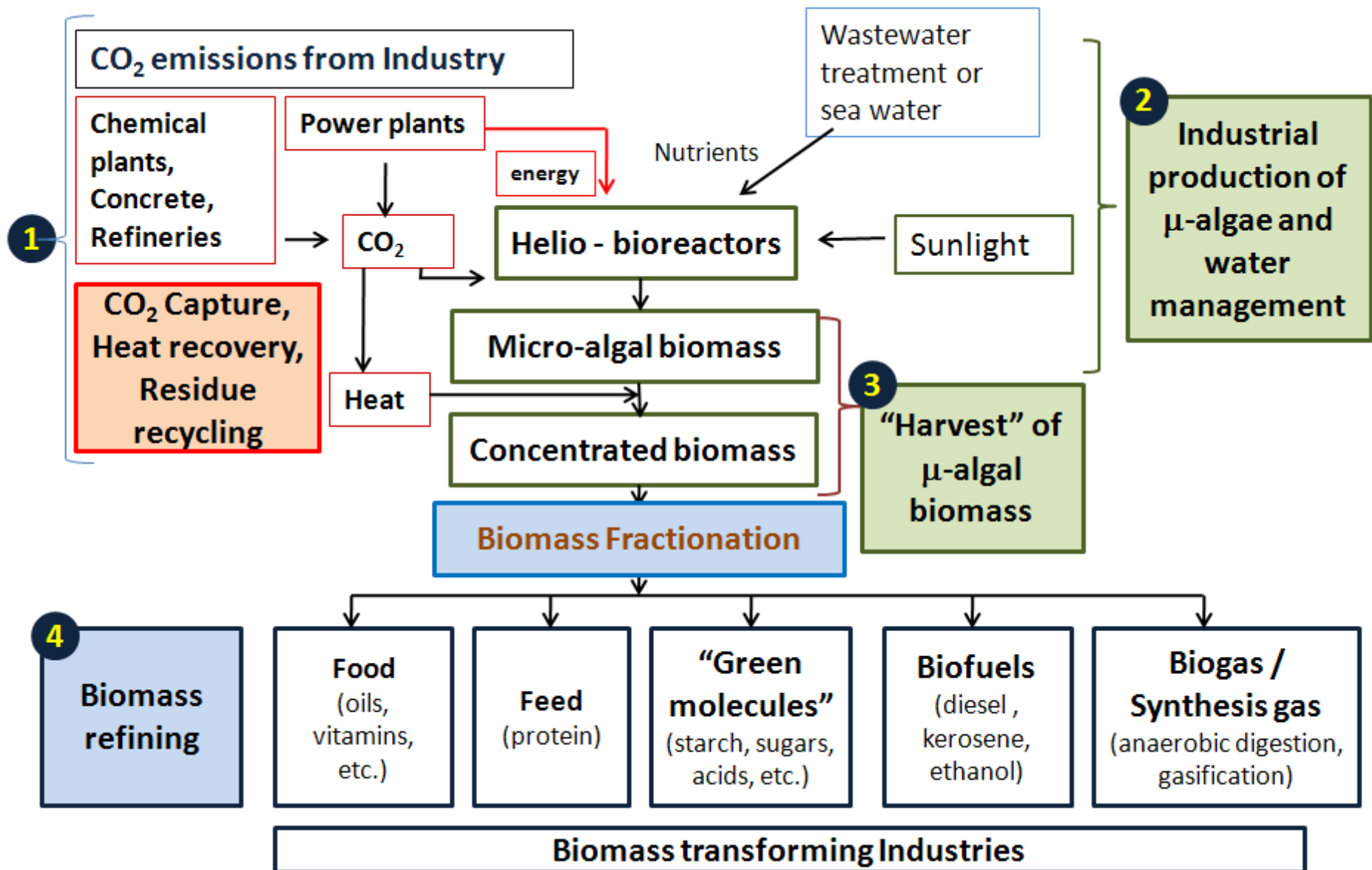
# Trencament de paret cel·lular



## Analytical data on fatty acid composition of lipids of different algae.

Fatty acid	<i>S. platensis</i>	<i>S. obliquus</i>	<i>C. vulgaris</i>	<i>D. bardawil</i>
Lauric acid (12:0)	0.04	0.3	–	–
Myristic acid (14:0)	0.7	0.6	0.9	–
Pentadecanoic acid (15:0)	traces	–	1.6	–
Palmitic acid (16:0)	45.5	16.0	20.4	41.7
Palmitoleic acid (16:1)	9.6	8.0	5.8	7.3
Hexadecatetraenic acid (16:4)	–	26.0	–	3.7
Heptadecanoic acid (17:0)	0.3	–	15.3	2.9
Stearic acid (18:0)	1.3	0.3	15.3	2.9
Oleic acid (18:1)	3.8	8.0	6.6	8.8
Linoleic acid (18:2)	14.5	6.0	1.5	15.1
$\alpha$ -Linolenic acid (18.3)	0.3	28.0	–	20.5
$\gamma$ -Linolenic acid (18.3)	21.1	–	–	–
Eicosadienoic acid (20:2)	–	–	1.5	–
Eicosanotrienoic acid (20:3)	0.4	–	20.8	–
Others	–	2.5	19.6	–
Reference	Hudson & Karis (1974)	Kenyon <i>et al.</i> (1972)	Spoehr & Milner (1949)	Fried <i>et al.</i> (1982)

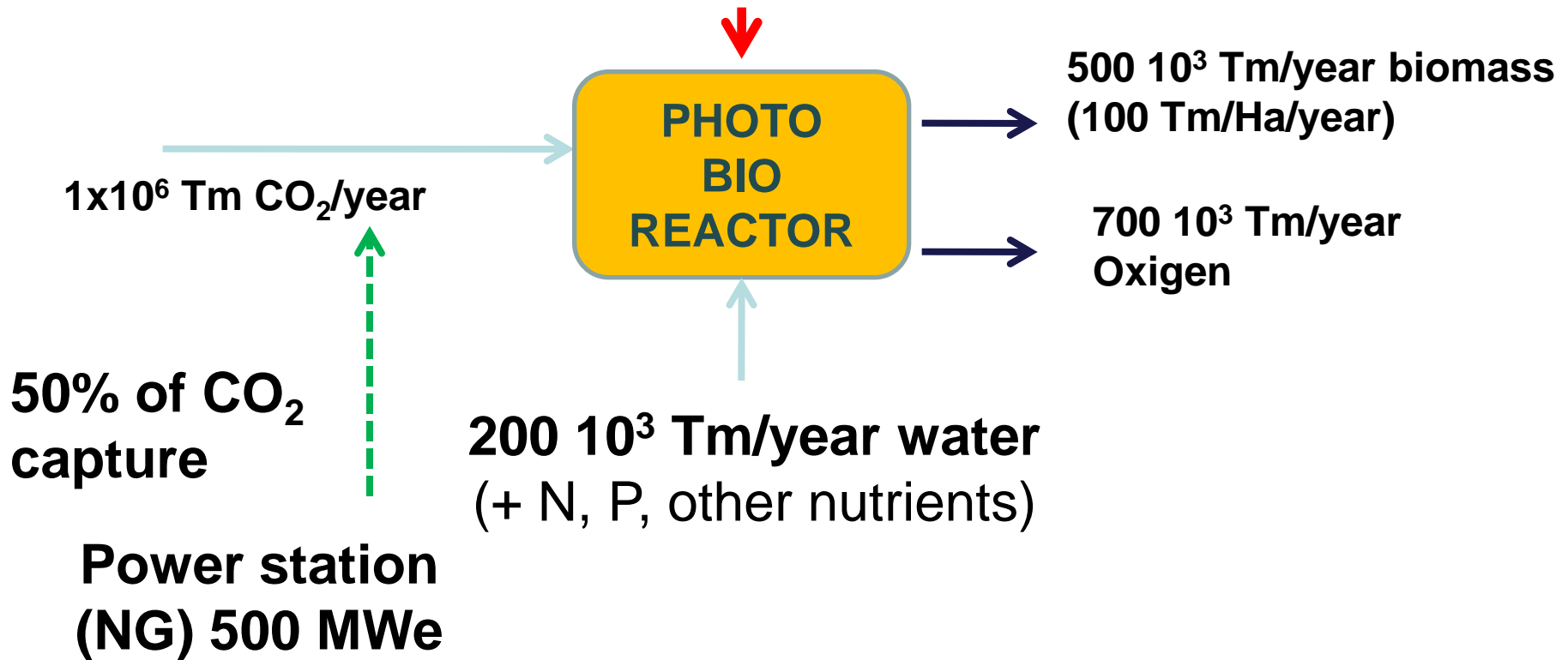
# BIOREFINERY CONCEPT



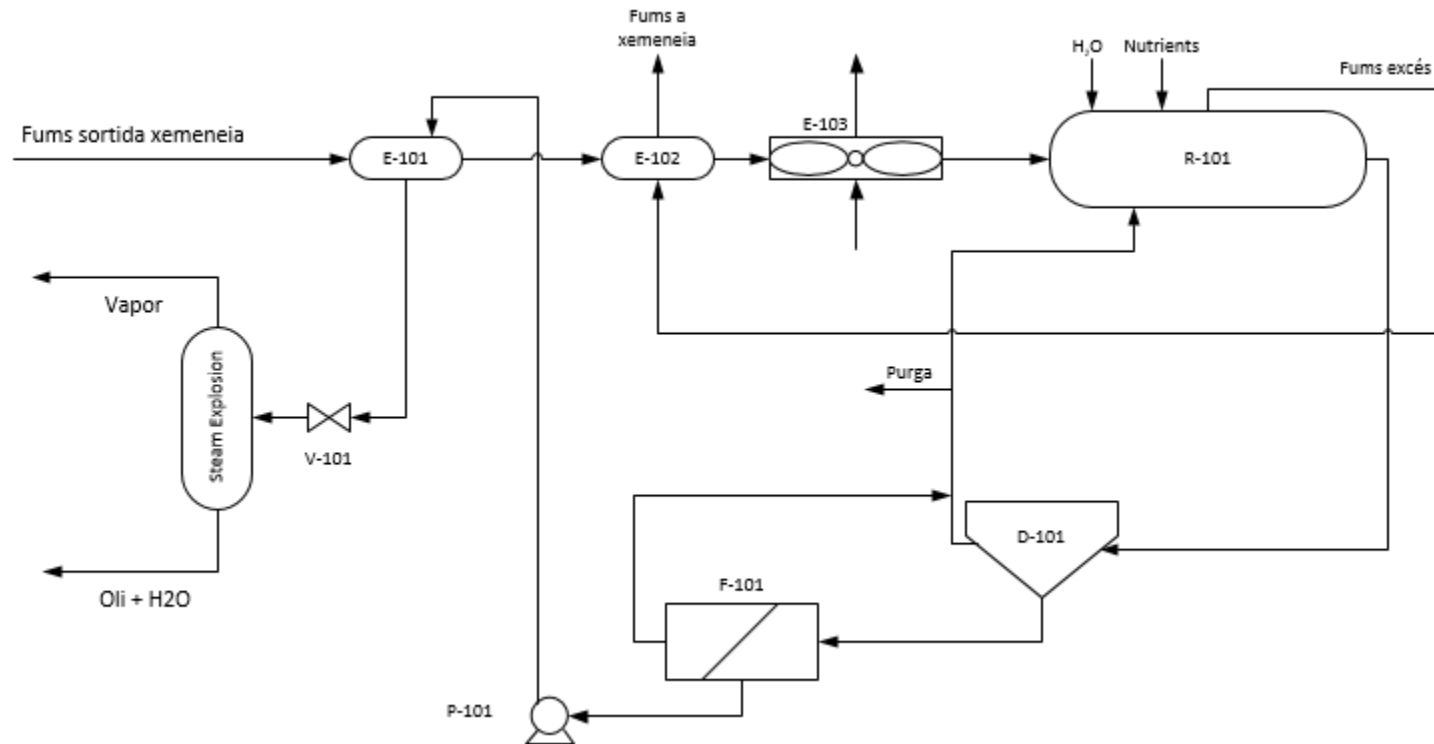
# Productivitat de les microalgues

**Surface:  
~5000 Ha  
(7x 7 km)**

In the same surface of a traditional crop, an amount of 5000 Tm/year of sunflower oil would be produced



# Diagrama de procés per a aprofitar fums de xemeneia



# Balanç d'energia en la producció de microalgues

- Radiació solar mitjana anual en climes temperats:

$$250 \text{ W/m}^2 \equiv 2190 \text{ kWh /m}^2/\text{any}$$

- Si el rendiment fotosintètic màxim és del 5% i l'energia continguda en la biomassa (seca) produïda és de ~ 20 MJ/kg,

$$\frac{21.6 \frac{\text{MJ}}{\text{m}^2 \text{ dia}}}{20 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}} * 0.05 * 10,000 \frac{\text{m}^2}{\text{Ha}} * 365 \frac{\text{dies}}{\text{any}} * 1 \frac{\text{Tm}}{1,000 \text{ kg}} = 197 \frac{\text{Tm}}{\text{Ha any}}$$

# Aspectes econòmics

---

- Costos de producció per tona  $\sim 6-15 \cdot 10^3 \text{ €}$   
(costos dels reactors però, sobretot, del sistema de recol·lecció)
- Objectiu 400 – 600 €/tona de biomassa seca  
(s'utilitzen tecnologies típiques de tractament d'aigües, però cal re-enfocarles cap objectius diferents)
  - S'han de reduir els costos del reactor i de la seva operació
  - L'escalat (i certa automatització) fa reduir molt els costos laborals
  - S'han d'utilitzar gasos de fumeres ( $\text{CO}_2$  i  $\text{NO}_x$ ) com a font de  $\text{CO}_2$
  - Es poden utilitzar aigües residuals (o mescles) com a base per a fertilitzants

# IREC<sup>R</sup>

Institut de Recerca en Energia de Catalunya  
Catalonia Institute for Energy Research

## Sponsors:



## Financed by:

