

# Proizvodnja biogoriva iz mikroalgi

---

Ćevid, Ivana

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:314705>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-22**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Čevid

PROIZVODNJA BIOGORIVA IZ MIKROALGI

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada:

doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Članovi ispitne komisije:

doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

dr. sc. Zana Hajdari Gretić

doc. dr. sc. Miroslav Jerković

Zagreb, rujan 2016.

*Zahvaljujem se obitelji i prijateljima na svojoj potpori tokom studiranja, te se posebno zahvaljujem mentoru doc. dr. sc. Domagoju Vrsaljku na pomoći, usmjeravanju i pristupačnosti za vrijeme pisanja završnog rada.*

# Proizvodnja biogoriva iz mikroalgi

## Sažetak

Kontinuirana upotreba fosilnih goriva prepoznata je kao neodrživa zbog iscrpljujućih zaliha i njihovog doprinosa akumulaciji ugljikovog dioksida u okolišu. Za ekonomsku i ekološku održivost nam je potrebno obnovljivo, CO<sub>2</sub> neutralno transportno gorivo poput biodizela dobivenog iz biomase mikroalgi. Biomasa mikroalgi predstavlja vrijednu sirovinu za proizvodnju prehrambenih, farmaceutskih i kozmetičkih proizvoda (vitamina, antioksidansa, proteina, masnih kiselina, pigmenata, imunostimulansa i lijekova), te proizvodnju biogoriva (biodizela). Učinkovita proizvodnja biogoriva iz biomase mikroalgi povezana je s izborom mikroalgi, odgovarajuće hranjive podloge, uvjeta i postupaka vođenja bioprocasa u biorektorskim sustavima, metodama izdvajanja i pročišćivanja biomase odnosno lipida iz biomase mikroalgi. U radu je opisana proizvodnja biogoriva iz mikroalgi i praktična primjena biomase mikroalgi.

**Ključne riječi:** mikroalge, biogoriva, biomasa, bioreaktori

# **Production of biodiesel from microalgae**

## **Abstract**

Continued use of fossil fuels has been recognized as unsustainable because of exhausting stocks and their contribution to the accumulation of carbon dioxide in the environment. For economic and environmental sustainability we need a renewable, CO<sub>2</sub>-neutral transportation fuel such as biodiesel obtained from biomass of microalga. Microalgal biomass represents valuable raw material for food, pharmaceuticals and cosmetic industry (vitamins, antioxidants, proteins, fatty acids, pigments, immunostimulants and pharmaceuticals) as well as for biofuels production (biodiesel). The efficient production of biodiesel from microalgae biomass is associated with a selection of microalgae, an appropriate culture medium, conditions and procedures of keeping the bioprocess bioreactor systems, biomass and lipids separation and purification methods. This work deals with production of biodiesel from microalgae and practical application of microalgal biomass.

**Key words:** microalgae, biofuels, biomass, bioreactors

# Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO .....	3
2. 1. Biomasa.....	3
2.2. Biogoriva.....	7
2.2.1. Biogoriva prve generacije .....	8
2.2.2. Biogoriva druge generacije .....	10
2.2.3. Biogoriva treće generacije .....	12
2.3. Mikroalge.....	14
3. PREGLEDNI DIO .....	17
3.1. Primjena mikroalgi za proizvodnju biogoriva .....	17
3.2. Uzgoj mikroalgi u bioreaktorima i dobivanje lipida.....	20
3.2.1. Biorektorski sustavi.....	22
3.3. Operacije izdvajanja biomase mikroalgi iz hranjive podloge.....	29
3.4. Sušenje stanica mikroalgi i ekstrakcija lipida.....	33
3.5. Proizvodnja biodizela iz mikroalgi .....	36
4. ZAKLJUČAK.....	38
5. LITERATURA .....	39
6. ŽIVOTOPIS.....	42

# 1. UVOD

Upotreba fosilnih izvora energije ima negativan utjecaj na okoliš i uzrokuje razne ekološke promjene (npr. emisiju stakleničkih plinova, promjenu temperature atmosfere). Fosilna goriva su neobnovljivi izvori energije jer im trebaju milijuni godina da bi nastali, a rezerve se troše puno brže nego što nastaju nove. Teško je procijeniti svjetske zalihe nafte zbog političkih, ekonomskih i tehnoloških razloga. Dokazane zalihe nafte predstavljaju količinu nafte koja se može dobiti s trenutnim tehnologijama, ali uključuju i otkrivenu naftu koja se ne može izvući trenutnim tehnologijama. Po nekim izvorima, procjenjuje se da bi zalihe nafte mogle biti potrošene u periodu od 100-150 godina ovisno o potrebi svjetskog tržišta.

Zbog velikih energetske kriza 70-tih godina znanstvena zajednica pokušava naći alternativne izvore energije. 2008. godine sirova nafta je dosegla najvišu cijenu u zadnjih 30 godina koja je iznosila 145 \$ po barelu (1 barel iznosi 158,99 L). 2011. godine cijena je i dalje bila relativno visoka u iznosu 108 \$ po barelu. Povrh toga svjetska ekonomska kriza 2008. godine potakla je vladu Sjedinjenih Američkih Država da razvijaju biogoriva koja bi se mogla uklopiti u naftna goriva bez velike modifikacije motora i procesa distribucije. Nakon višegodišnjeg rasta cijene nafte su trenutno pale dosta nisko. Cijena nafte je posljedica ponude i potražnje, ali i stanja u svijetu (ratovi, odnosno krize) i političkih odluka svjetskih moćnika. Cijenom nafte se pokušava, naprimjer, kontrolirati rast bivših komunističkih zemalja ili zemalja koje su se nedavno počele otvarati prema svijetu, a imaju veliki potencijal (npr. Kina). Nafta je proteklih godina uzrokovala mnoge krize svojim stalnim rastom cijene, a trenutna cijena nafte (rujan 2016.) na svjetskom tržištu iznosi 47 \$ po barelu. Iz svega navedenog možemo zaključiti da su cijene nafte dosta nestabilne i da ovise o više faktora.

Zbog navedenih razloga moramo se okrenuti obnovljivim izvorima energije u čiji se razvoj ulažu značajni napor i sredstva. Dobra zamjena fosilnim gorivima bi mogao biti biodizel zbog mogućnosti primjene u motorima uz nekoliko preinaka. Iskorištavanje biomase mikroalgi ima veliki potencijal za zamjenu biodizela dobivenog iz prehrambenih proizvoda (poput biljnog ulja i životinjskih masti), te bi se zbog toga smanjio utjecaj na cijenu prehrambenih proizvoda. Korištenje algi za proizvodnju biodizela nije toliko nova ideja kako se često misli, već 1978.

godine su počela istraživanja, ali nisu bila produktivna zbog padajućih cijena nafte. Tokom istraživanja su zaključili da bi proizvodnja biogoriva iz algi svakako mogla doseći željene razine. U ovom radu će biti detaljnijeg govora o mikroalgama i procesu proizvodnje biodizela iz mikroalgi.



## 2. OPĆI DIO

### 2. 1. Biomasa

Biomasa je sva organska tvar nastala rastom biljaka i životinja. Od svih obnovljivih izvora energije, najveći doprinos u bližoj budućnosti očekuje se od biomase. Svake godine na zemlji nastaje oko 2000 milijardi tona suhe biomase. Za hranu se od toga koristi oko 1,2 %, za papir 1 % i za gorivo 1 %. Ostatak, oko 96 % trune ili povećava zalihe obnovljivih izvora energije.<sup>1</sup>

Prema članku 3. Zakona o energiji (NN 68/2001, 177/2004, 76/2007, 152/2008 i 127/2010) biomasa je određena kao „biorazgradivi dio proizvoda, ostataka i otpadaka od poljoprivrede (uključivo s biljnim i životinjskim tvarima), šumarstva i drvne industrije, kao i biorazgradivi dijelovi komunalnog i industrijskog otpada čije je energetske korištenje dopušteno.“ Biomasa je gorivo uglavnom prirodnog porijekla koje se može obnovljati i nakon što se potroši nadoknađuje se prirodnim procesima.

Dijeli se na dva osnovna načina:

#### 1. prema porijeklu:

##### a) šumska ili drvena biomasa:

- proizvodi ciljanog uzgoja (brzo rastuće drveće, odnosno takozvani energetske nasadi)
- ostaci i otpaci iz šumarstva i drvnoprerađivačke industrije
- služi kao gorivo u vlastitim kotlovnica - briketi (Slika 2.1.), peleti (Slika 2.2.)

##### b) nedrvna biomasa:

- ostaci i otpaci iz poljoprivrede
- proizvodi ciljanog uzgoja (brzorastuće alge i trave)

##### c) biomasa životinjskog porijekla:

- životinjski otpad i ostaci

#### 2. prema konačnom pojavnom obliku:

##### a) kruta biomasa

##### b) kapljevita biogoriva (alkohol, biodizel)

##### c) bioplinovi.

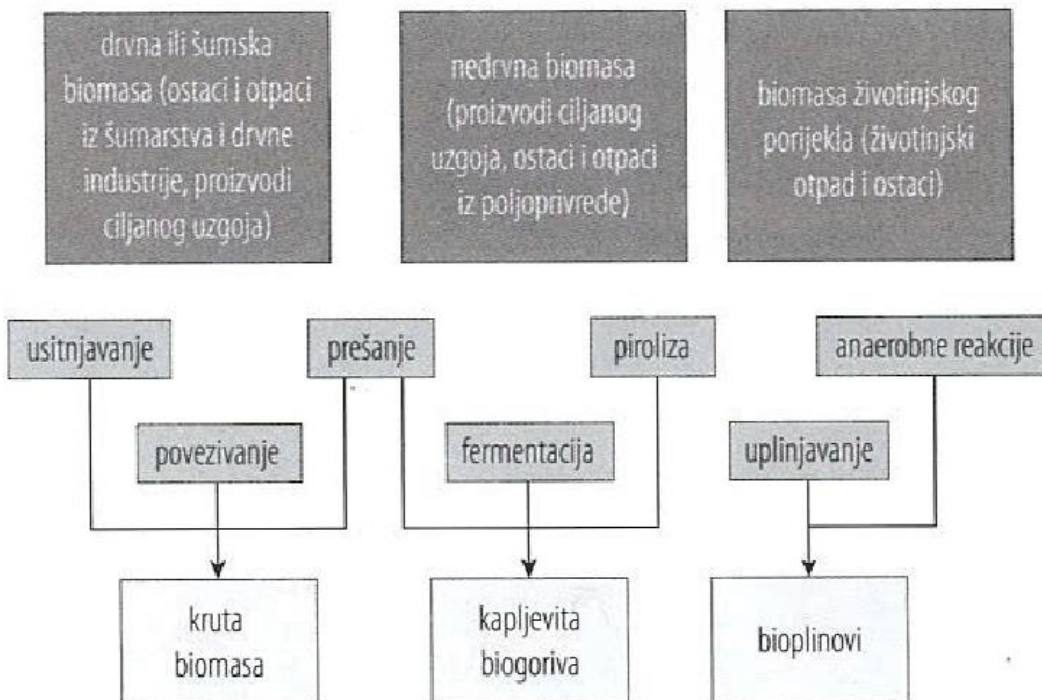


Slika 2.1. Briketi <sup>2</sup>



Slika 2.2. Peleti <sup>3</sup>

Konačni pojavni oblici biomase nastaju različitim postupcima obrade i pretvorbe iz prvotne sirovine: ostataka iz šumarske, poljoprivredne i drvnoprerađivačke proizvodnje, biljaka, otpadaka i slično. (Slika 2.3.)



Slika 2.3. Podjela biomase prema porijeklu i konačnim pojavnim oblicima <sup>4</sup>

Biomasa se energetska iskorištava na razne načine. Najčešće je izravno korištenje pri čemu bez prethodne pretvorbe služi kao gorivo u ložištima raznih veličina i izvedbi: od kamina, kotlova i peći za grijanje do velikih energetskih postrojenja (elektrana, toplana, kogeneracijskih postrojenja) pri čemu se proizvodi toplinska i električna energija. Pri posrednom korištenju najprije pretvaramo biomasu raznim biokemijskim procesima u tekuća (biodizel, akohol i slično) i plinovita (bioplin) goriva, čijim se izgaranjem u ložištima ili u motorima s unutrašnjim izgaranjem potom dobivaju toplinska i električna energija ili mehanički rad.

U energetske svrhe biomasa se koristi od prapovijesti najviše kao gorivo za proizvodnju toplinske energije, prvotno za grijanje nastambi i grijanje hrane, a kasnije za pogon vozila, strojeva i slično. Prije industrijske revolucije u kojoj je počela intenzivna uporaba fosilnih goriva (najprije ugljena, a kasnije i prirodnog plina i nafte) šumska biomasa je bila primaran i gotovo jedini izvor energije. U nekim dijelovima svijeta su zbog prevelike potrošnje šume posve uništene. Uz drvo su se koristili i drugi oblici biomase kao što su oklasci kukuruza, životinjski izmet ili sijeno.

Zbog intenzivne uporabe fosilnih goriva energetska primjena biomase je uvelike smanjena, no u vrijeme takozvane prve energetske krize, sedamdesetih godina prošlog stoljeća njezin značaj (ali i svih drugih obnovljivih izvora energije) ponovno počinje rasti. Glavni razlog zašto se biomasa spominje kao zamjena za fosilna goriva je bilanca štetnih emisija koje nastaju pri izgaranju - ako se uzme u obzir da se taj isti CO<sub>2</sub> koji nastaje njezinim izgaranjem potom koristi za rast i razvoj drugih biljaka. Takozvana „CO<sub>2</sub> neutralnost“ šumske biomase vrijedi samo ako se uzgoje iste količine drva koje su potrošene za njezin nastanak. No, ne može se reći da pri primjeni biomase kao goriva nema nikakvog onečišćenja okoliša. Pri izgaranju npr. šumske biomase nastaju emisije štetnih tvari (npr. sumporni i dušični oksidi, čestice) koje nisu „neutralne“, a i do emisija dolazi tokom njezinog energetskog iskorištavanja (uzgoj, prerada, obrada, rukovanje, prijevoz, skladištenje) gdje se koristi energija dobivena iz fosilnih goriva. Zbog svega navedenog, mora se promatrati cjelokupan proces energetskog iskorištavanja pri usporedbi emisija koje nastaju izgaranjem šumske biomase i fosilnih goriva (Tablica 2.1.).<sup>4</sup>

Tablica 2.1. Usporedba prosječne emisije tijekom cjelokupnog procesa energetskeg iskorištavanja šumske biomase i nekih fosilnih goriva <sup>4</sup>

energetsko postrojenje	prosječni učin, kW	Gorivo			
		šumska biomasa	fosilna goriva		
		sječka	prirodni plin	ugljen	lako loživo ulje
		emisija, t/TJ (t ekvivalentna CO <sub>2</sub> po TJ korisne energije)			
kamini, peći na drva	5 – 20	8	-	-	-
kotlovi za centralno grijanje	10 -350	7	90	175	-
kotlovi za toplinarske sustave	350 – 100 000	8	95	150	-
kogeneracijska postrojenja	500 – 300 000	5	85	145	110
termoelektrane	10 000 – 150 000	12	140	275	-

Opterećenje atmosfere s CO<sub>2</sub> pri korištenju biomase kao goriva je zanemarivo jer se računa da je količina emitiranog CO<sub>2</sub> prilikom izgaranja jednaka količini apsorbiranog CO<sub>2</sub> tijekom rasta biljke. No, mora se naglasiti da CO<sub>2</sub> neutralnost vrijedi samo uz pretpostavku ponovnog uzgoja iste količine biljke koja je iskorištena za dobivanje biomase.

Kontinuirana upotreba fosilnih goriva je prepoznata kao neodrživa zbog iscrpljujućih zaliha i njihovog doprinosa akumulaciji ugljikovog dioksida u okolišu. Najveći doprinos od svih obnovljivih izvora energije u bližoj budućnosti se očekuje od biomase. Biomasa i njezini produkti (bioplina i tekuća biogoriva) nisu samo potencijalno obnovljivi, nego su i dovoljno slični fosilnim gorivima da je moguća izravna zamjena uz male preinake motora. <sup>1</sup>

## 2.2. Biogoriva

Biogoriva se dobivaju preradom biomase, a mogu biti proizvedena na dva načina: posredno i neposredno. Neposredno se dobivaju iz biljaka, a posrednim putem iz industrijskog, poljoprivrednog, domaćeg i komercijalnog otpada. Tri su osnovne metode proizvodnje biogoriva:

- 1. Spaljivanje suhog organskog otpada** – poput industrijskog, kućanskog i poljoprivrednog otpada, slame, treseta i drva
- 2. Fermentacija mokrog otpada** – gnojiva životinjskog podrijetla
- 3. Fermentacija šećerne trske ili kukuruza** – time se dobivaju alkoholi i esteri koji bi u teoriji bili dobra zamjena fosilnim gorivima, no tu je potrebna sama prilagodba strojeva, stoga se u praksi koriste u kombinaciji s fosilnim gorivima.<sup>5</sup>

U posljednjih nekoliko godina, proizvodnja i potrošnja biogoriva raste. Biogoriva su ekološki daleko prihvatljivija od fosilnih, ali im je proizvodnja još uvijek skuplja.<sup>6</sup> Biogoriva imaju dobar potencijal za smanjenje količine štetnih stakleničkih plinova, jer za razliku od fosilnih goriva emitiraju znatno manje količine štetnih plinova (uz pretpostavku „CO<sub>2</sub> neutralnosti“), te bi mogle dovesti do značajne redukcije efekta staklenika.<sup>5</sup> Smanjene ukupne emisije CO<sub>2</sub> iz biogoriva je rezultat zatvorenog ciklusa ugljika. Za svoj rast biljke i alge uzimaju CO<sub>2</sub> iz atmosfere, a tokom upotrebe biogoriva taj isti CO<sub>2</sub> se vraća natrag u atmosferu. Dok se kod fosilnih goriva ne smanjuje količina CO<sub>2</sub> u atmosferi u nijednom koraku proizvodnje i korištenja jer idu samo u jednom smjeru, iz zemlje u atmosferu.<sup>7</sup>

Ovisno o vrsti korištene biomase biogoriva se dijele na biogoriva: prve (biogoriva proizvedena iz šećernih i škrobnih sirovina), druge (biogoriva proizvedena iz lignoceluloznih sirovina) i treće generacije (proizvodnja biodizela iz biomase algi).<sup>6</sup>

### 2.2.1. Biogoriva prve generacije

Prva generacija biogoriva temelji se na proizvodnji iz šećera (npr. iz kukuruza, repe i šećerne trske), biljnih ulja (npr. ulje palme i uljane repice) ili životinjskih masti.<sup>8</sup> Najpoznatija goriva prve generacije su biodizel, bioplin i etanol.<sup>5</sup> Glavni nedostatak istih je što koristimo izvore hrane za proizvodnju goriva što bi moglo dovesti do zagađenja zemlje, manjka obradivih površina i deforestacije.<sup>8</sup>

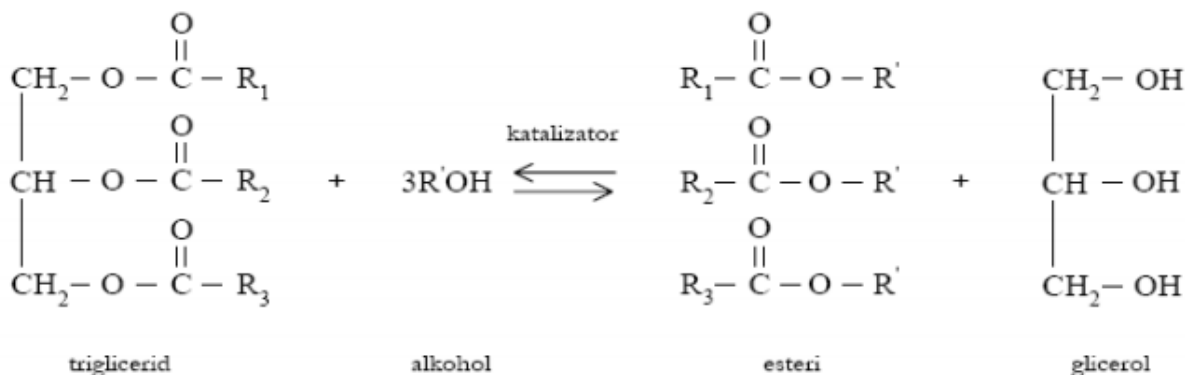
#### 2.2.1.1. Biodizel

Po definiciji Uredbe o kakvoći biogoriva biodizel (Slika 2.4.) se definira kao: „metilni ester masnih kiselina (FAME) koji se proizvodi od biljnog ili životinjskog ulja, koji ima svojstva dizela, da bi se koristio kao biogorivo.“<sup>9</sup>



Slika 2.4. Biodizel<sup>10</sup>

Biodizel je prvo alternativno gorivo koje je popularizirano, te je najrasprostranjenije biogorivo u Europi. Procesom transesterifikacije (Slika 2.5.) se iz ulja i masti dobiva biodizel koji je po sastavu sličan mineralnom dizelu, te se može koristiti u dizel motorima ako se pomiješa s mineralnim dizelom.<sup>5</sup>



Slika 2.5. Transesterifikacija ulja u biodizel <sup>11</sup>

Tablica 2.2. Promjena emisije B100 (čisti biodizel) i B20 (20% biodizel i 80% petrodizel) u usporedbi sa fosilnim dizelom <sup>12</sup>

Emisija, svojstvo	Promjena emisije, %	
	B100	B20
<b>Ugljikov monoksid, CO</b>	-48	-12
<b>Ukupni neizgoreni ugljikovodici, HC</b>	-67	-20
<b>Čvrste čestice, PM</b>	-47	-12
<b>Dušikovi oksidi, NO<sub>x</sub></b>	10	2
<b>Sulfati</b>	-100	-20
<b>Policiklički aromati</b>	-80	-16
<b>Nitrirani policiklički aromati</b>	-90	-50
<b>Mutagenost</b>	-80 do -90	-20

Biodizel spada pod jedno od obnovljivih izvora energije čime znatno manje utječe na globalno zatopljenje, te sagorijevanjem nastaje manje štetnih ispušnih plinova nego kod sagorijevanja fosilnih goriva kao što je prikazano u tablici 2.2. <sup>12</sup> Velika prednost biodizela je što je gotovo potpuno neopasan za okoliš tokom transporta jer se može razgraditi tokom 28 dana nakon što dospije u tlo. Nafta može onečistiti gotovo milijun litara vode dospije li jedna litra nafte u vodu, dok kod biodizela takvo onečišćenje ne postoji, jer se on u vodi potpuno razgradi već nakon nekoliko dana. <sup>13</sup> Neki od nedostataka su da vozila za isti prijeđeni put troše više biodizela u odnosu na petrodizel, te da se u ispušnim plinovima pojavljuje veća koncentracija dušikovih oksida nego kod petrodizela. <sup>12</sup> Još jedan od nedostataka je što može uzrokovati začepljenje injektora, ima visoku viskoznost i osjeti se miris prženog ulja iz ispuha. <sup>13</sup>

### 2.2.1.2. Etanol

Po definiciji Uredbe o kakvoći biogoriva bioetanol se definira kao: „etanol koji se proizvodi od biomase i/ili biorazgradivoga dijela otpada, da bi se koristio kao biogorivo.“<sup>9</sup> Etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) je bezbojna, prozirna tekućina ugodnog mirisa i specifičnog okusa koju nalazimo u alkoholnim pićima. Zbog niskog ledišta koristi se kao antifriz u automobilima. U komercijalne svrhe se koristi etanol koji sadrži 95 % etanola i 5 % vode, a apsolutni etanol možemo dobiti dodavanjem određenog enzima da se oduzme ostatak vode. Najkorišteniji i najstariji način proizvodnje etanola je fermentacija šećera (npr. škroba u krumpiru i kukuruзу).<sup>5</sup>

### **2.2.2. Biogoriva druge generacije**

Biogoriva druge generacije se dobivaju preradom šumskog (npr. lišće) i poljoprivrednog otpada (npr. slama). Biogoriva ove generacije ne koriste izvore hrane kao temelj proizvodnje, osiguravaju bolji rad motora, te bi mogla znatno reducirati emisiju CO<sub>2</sub>.<sup>5</sup> Neke od najpoznatijih su: biometanol, biovodik, dimetilformamid (DMF), dimetileter (bio – DME), Fischer – Tropsch dizel, HTU (engl. HydroThermalUpgrading) dizel i mješavine alkohola.<sup>8</sup>

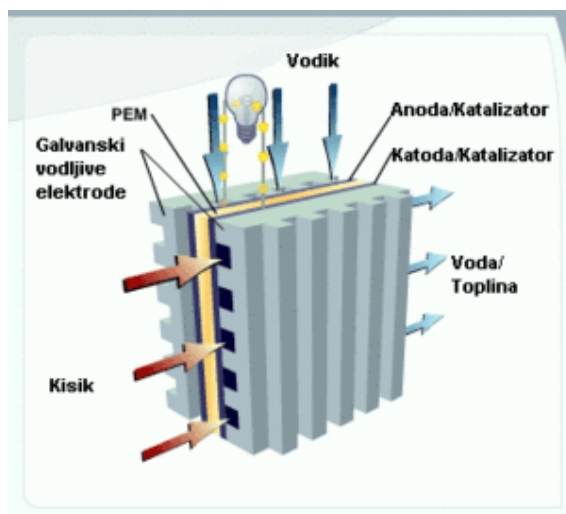
#### 2.2.2.1. Biometanol

Biometanol se može proizvoditi iz sinteznog plina kojeg dobivamo iz biomase, te se zbog visokog oktanskog broja može koristiti umjesto nafte u paljenju motora na iskru. Bez potreba za modifikacijom motora se može koristiti 10-20 % biometanola pomiješanog s naftom, ali s obzirom da je otrovan i gori nevidljivim plamenom treba poduzeti mjere opreza prilikom korištenja.<sup>5</sup>



### 2.2.2.2. Biovodik

Biovodik je jedan od najnovijih trendova u proizvodnji biogoriva iz algi.<sup>14</sup> Koristi se u gorivnom članku, elektrokemijskom uređaju u kojem spajanjem vodika i kisika nastaje istosmjerna električna struja uz vodu i toplinu kao nusprodukt. Sastoji se od dviju elektroda, katode i anode, uronjenih u isti elektrolit. Na anodi gorivnog članka oksidira se gorivo (biovodik) uz proizvodnju pozitivnog iona i elektrona koji putuje kroz vanjski strujni krug preko trošila do katode. Na katodi se kisik reducira uz pomoć elektrona proizvedenih na anodi uz stvaranje vode i topline (Slika 2.6.).<sup>15</sup>



Slika 2.6. Gorivni članak<sup>16</sup>

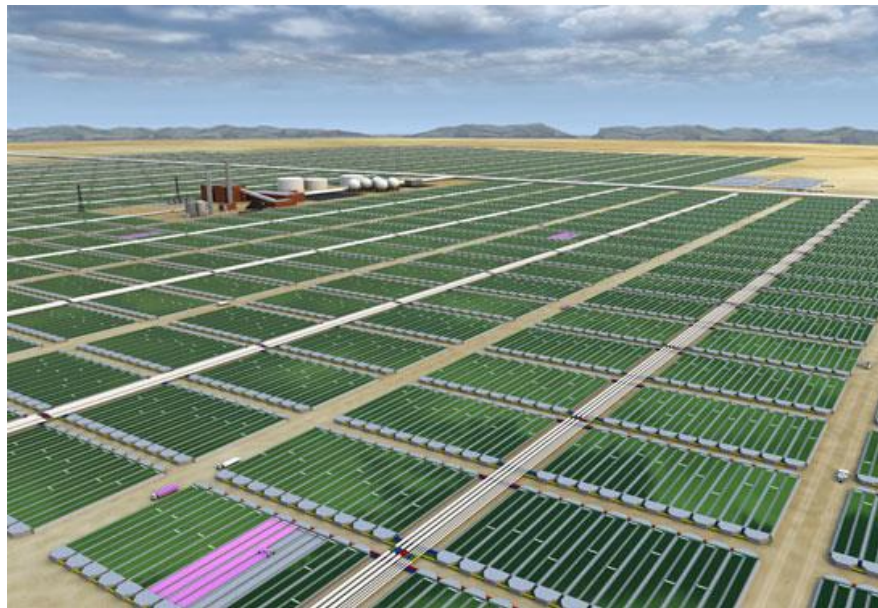
Obzirom da je biovodik jedan od obnovljivih izvora energije koji lako pretvara kemijsku energiju u električnu pomoću gorivnih članaka, te ne emitira stakleničke plinove u tom procesu, za pretpostaviti je da bi mogao biti jedno od najzastupljenijih biogoriva u budućnosti. Za proizvodnju biovodika potrebni su jednostavni solarni reaktor i neznatni energetske izvor, te pomoć fotosintetičkih mikroorganizama. Drugi način proizvodnje biovodika je uz pomoć solarne baterije, te on zahtjeva jače energetske izvore. Neki od procesa dobivanja biovodika su: proizvodnja uz pomoć specifičnih enzima (nitrogenaza, hidrogenaza), biofotoliza vode uz pomoć cijanobakterija ili mikroalgi, proizvodnja uz pomoć fotosintetskih bakterija, te kombinacija istih sa anaerobnim bakterijama.<sup>5</sup> Budući da je dobivanje biovodika iz mikroalgi u

ranom stadiju istraživanja isplativosti i efikasnosti potreban je još znatan napor kako bi se ta tehnologija razvila do kraja.<sup>14</sup>

### 2.2.2.3. Fischer – Tropsch dizel

Fischer - Tropsch proces je relativno razvijena tehnologija u kojoj se sintezni plinovi poput ugljikovog monoksida (CO), ugljikovog dioksida (CO<sub>2</sub>), vode (H<sub>2</sub>O), vodika (H<sub>2</sub>) i nečistoća katalitičkom kemijskom reakcijom prevode u korisne tekuće ugljikovodike.<sup>17</sup> Kao katalizatori se najčešće koriste kobalt ili željezo. Svrha ovog procesa je dobivanje sintetičke zamjene nafti koja bi se koristila kao sintetičko ulje za podmazivanje ili sintetičko gorivo.<sup>5</sup>

### **2.2.3. Biogoriva treće generacije**



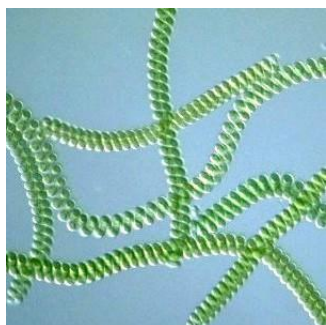
Slika 2.7. Farma mikroalgi<sup>18</sup>

Treća generacija biogoriva su biogoriva dobivena iz algi i mikroorganizama (gljivice, kvasci).<sup>8</sup> Uspoređujući različite sirovine, alge daleko prednjače u svom proizvodnom potencijalu. Za uzgoj algi nije potrebna pitka voda i zemljište već se mogu uzgajati u odvojenim

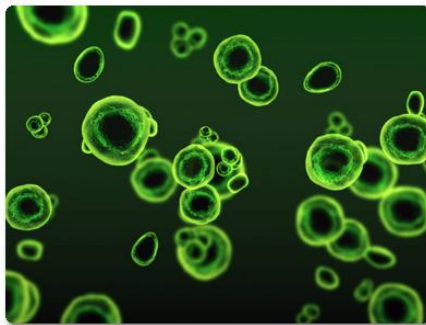
vodenim površinama (Slika 2.7.) bez obzira na kvalitetu vode, a isto tako i u slanoj vodi. Također rastu 50 do 100 puta brže od tradicionalnih kultura za proizvodnju biogoriva.<sup>6</sup> Na osnovi laboratorijskih istraživanja došlo se do saznanja da se iz algi može dobiti i do trideset puta više energije po hektaru zemljišta nego od žitarica poput soje. Velika prednost ovog biogoriva je što je biorazgradivo, te nema štetnih djelovanja na okoliš u slučaju izlivanja.<sup>5</sup> Neka biogoriva treće generacije su npr. biovodik i biodizel.<sup>8</sup>

## 2.3. Mikroalge

Mikroalge mogu biti prokariotski i eukariotski fotosintetski jednostanični i višestanični mikroorganizmi jednostavne stanične građe.<sup>14</sup> Mogu se podijeliti na četiri veličinske kategorije: mikroplankton (20-1000  $\mu\text{m}$ ), nanoplankton (2-100  $\mu\text{m}$ ), ultraplankton (0,5-15  $\mu\text{m}$ ) i pikoplankton (0,2-2  $\mu\text{m}$ ).<sup>8</sup> Glavni predstavnik prokariotskih mikroalgi su cijanobakterije (*Cyanophyceae*), a eukariotskih mikroalgi su zelene mikroalge (*Chlorophyta*), dijatomeje (*Bacillariophita*) i zlatne alge (*Chrysophyceae*). Cijanobakterije (Slika 2.8.) ili modrozelenne alge su bliske bakterijama i imaju važnu ulogu u vezanju atmosferskog dušika. Zelene alge (Slika 2.9.) u velikom broju možemo pronaći u bočatoj vodi kao pojedinačne stanice ili kao kolonije. Glavni oblik skladištenja ugljika u zelenih algi je škrob, a u određenim uvjetima i ulje. Diyatomeje (Slika 2.10.) odnosno alge kremenjašice su najbrojnije u oceanu kao glavni dio fitoplanktona, također nalazimo ih i u bočatim vodama. Stanična stjenka dijatomeja je građena od silicijeva dioksida, a ugljik skladište u različitim oblicima pa tako i u obliku ulja. Zlatne alge (Slika 2.11.) su slične dijatomejama, te proizvode ugljikohidrate i ulja kao rezervne tvari.<sup>12</sup>



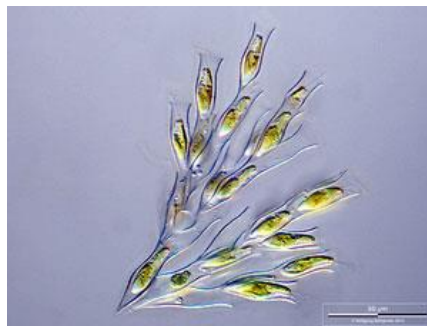
Slika 2.8. Cijanobakterije<sup>19</sup>



Slika 2.9. Zelene alge<sup>20</sup>



Slika 2.10. Diyatomeje<sup>21</sup>



Slika 2.11. Zlatne alge<sup>22</sup>

Mikroalge se mogu podijeliti na četiri glavna tipa metabolizma: fotoautotrofi, fotoheterotrofi, heterotrofi i miksotrofi. U fotoautotrofnom metabolizmu svjetlost (izvor energije) pretvara anorganski ugljik ( $\text{CO}_2$ ) i vodu u biomasu pomoću fotosintetske reakcije. U heterotrofnom se koristi organski ugljik za izvor ugljika i energije. Mikroalge sa miksotrofnim metabolizmom mogu rasti na svjetlu ili u tami, te koriste i anorganski i organski izvor ugljika. Fotoheterotrofni metabolizam znači da je mikroalgama potrebna svjetlost kao izvor energije i organski ugljik.<sup>8</sup>

Za razliku od viših biljaka mikroalge nemaju korijenje i stabljiku.<sup>14</sup> Također imaju jednostavnije stanične strukture, te su one kao takve djelotvorniji pretvarači sunčeve energije i ugljikovog dioksida.<sup>12</sup> Isto tako ta jednostavna stanična struktura im osigurava brz rast u nepovoljnim uvjetima što znači da se mogu pronaći u različitim ekosustavima npr. more, jezera, rijeke, lagune. Također se mogu pronaći i u nekim staništima gdje prevladavaju nepovoljni uvjeti poput nepristupačnih dijelova pustinje, toplinskim izvorima, te ispod leda Antartika. Smatra se da postoji više od 50 000 vrsta mikroalgi, ali je do danas klasificirano samo oko 30 000 vrsta od kojih većina pripada porodici zelenih mikroalgi (77 %) i cijanobakterijama (8 %).<sup>6</sup>

Mikroalge su obećavajući izvor nekoliko bioaktivnih tvari poput polimera, peptida, masnih kiselina, karotenoida, toksina i sterola. Zbog visoke fotosintetske učinkovitosti, velike produkcije biomase i brzog rasta imaju široku primjenu za proizvodnju biogoriva. Mikroalge sadrže ugljikohidrate iz kojih možemo dobiti etanol i biovodik, lipide iz kojih se dobiva biodizel i proteine koje možemo iskoristiti kao sirovinu za gnojivo.<sup>14</sup> Nisu sva ulja dobivena iz algi pogodna za proizvodnju biodizela, ali ona koja možemo iskoristiti se često pojavljuju.<sup>23</sup>

Ideja genetske manipulacije mikroalgi, poput povećavanja sadržaja korisnih sastojaka i biološki aktivnih tvari je veoma privlačna. Zbog jednostavnije građe s mikroalgama je lakše genetički manipulirati nego s višim biljkama. Napredak genetičke manipulacije mikroalgi je sve do nedavno bio spor zbog velikih evolucijskih razlika algi i ostalih organizama, te su se zbog toga morale razviti nove tehnologije.<sup>24</sup>

Prije 50 godina se razmatrala mogućnost masovne proizvodnje mikroalgi bogatih proteinima za zatvaranje takozvanog „proteinskog jaza“. Obuhvatna analiza i razna prehrabena istraživanja su pokazala da proteini iz algi imaju visoku kvalitetu i moguće ih je usporediti sa konvencionalnim biljnim proteinima. Međutim, zbog visokih troškova proizvodnje i tehničkih poteškoća pri pravljenju ukusne hrane od materijala algi upotreba proteina algi je još u začecima.

Do danas se većina proizvoda mikroalgi prodaje kao zdrava hrana (Slika 2.12.), kozmetika ili hrana za životinje.<sup>25</sup>



Slika 2.12. Spirulina<sup>26</sup>

## 3. PREGLEDNI DIO

### 3.1. Primjena mikroalgi za proizvodnju biogoriva

Mikroalge su stanične „tvornice“ koje uz pomoć sunca pretvaraju ugljikov dioksid u potencijalna biogoriva, hranu, stočnu hranu i bioaktivne tvari.<sup>23</sup> Iz mikroalgi možemo proizvesti različite tipove biogoriva poput metana kojeg dobijemo anaerobnom digestijom, biodizela proizvedenog iz ulja mikroalgi, bioetanola proizvedenog fermentacijom i fotobiološki proizvedenog biovodika.<sup>8</sup> Ideja korištenja mikroalgi kao goriva nije nova, ali je u zadnje vrijeme opet aktualna zbog fluktuacija cijena nafte i globalnog zatopljenja koji se uvijek povezuje sa proizvodnjom i izgaranjem fosilnih goriva.<sup>23</sup>

Alternativa proizvodnji goriva iz fosilnih izvora je proizvodnja biogoriva iz obnovljivih izvora, ali predstavlja i izazov na biotehnološkoj, tehnološkoj i društveno-političkoj razini. Cijena, dostupnost i rasprostranjenost sirovina su glavni kriteriji za društveno-političku razinu odgovornosti. Korištenje šećernih i škrobnih sirovina za proizvodnju biogoriva uzrokuje porast cijena prehrambenih proizvoda i dodatno doprinosi financijskim i društveno-političkim nestabilnostima nerazvijenih regija u svijetu. Korištenjem biomase mikroalgi za proizvodnju biodizela ne utječemo na cijenu prehrambenih proizvoda, značajno se manje potroši vode na uzgoj mikroalgi u odnosu na poljoprivredne kulture, a i energetska vrijednost biomase mikroalgi je značajno veća od biljne biomase.<sup>6</sup>

Mikroalge kao izvor biodizela imaju najveći potencijal za potpunu zamjenu fosilnog dizela.<sup>23</sup> Neke vrste poput *Botryococcus braunii* ili *Schizochytrium sp.* mogu sadržavati i do 80 % lipida u svojoj suhoj masi, te njihov prinos lipida po hektaru može biti i do 300 puta veći nego kod uljarica poput soje (Tablica 3.1.).<sup>8</sup> Za razliku od ostalih usjeva iz kojih možemo dobiti ulje, mikroalge rastu puno brže i mnoge imaju iznimno visoki sadržaj ulja. U tablici je prikazan sadržaj ulja kojeg možemo koristiti za dobivanje biodizela u različitim vrstama mikroalgi. Sadržaj ulja može dosegnuti čak i 80 % suhe biomase mikroalgi kao što je već spomenuto, dok je uobičajeni sadržaj ulja 20-50 % (Tablica 3.2.). Uobičajeno udvostruče svoju biomasu u 24 sata, ali tokom eksponencijalnog rasta vrijeme udvostručavanja biomase je oko 3 sata.<sup>23</sup> Prema tome biomasa mikroalgi ima prinos više od jednom godišnje.<sup>8</sup> Produktivnost ulja koja predstavlja

dnevnu masu ulja proizvedenu po jedinici volumena bujona mikroalgi ovisi o brzini rasta i sadržaju ulja biomase. Mikroalge s visokim sadržajem ulja su najpoželjnije za proizvodnju biodizela.<sup>23</sup> One imaju i potencijal za korištenje u prehrambenoj i kozmetičkoj industriji, te kao gnojivo.<sup>8</sup>

Tablica 3.1. Usporedba različitih izvora biodizela<sup>23</sup>

Izvor ulja	Prinos ulja (L/ha)	Površina potrebnog zemljišta (Mha)
<b>Kukuruz</b>	172	1540
<b>Soja</b>	446	594
<b>Uljana repica</b>	1190	223
<b>Jatropha</b>	1892	140
<b>Kokos</b>	2689	99
<b>Palmino ulje</b>	5950	45
<b>Mikroalge<sup>1</sup></b>	136900	2
<b>Mikroalge<sup>2</sup></b>	58700	4.5

<sup>1</sup> 70 % ulja u biomasi

<sup>2</sup> 30 % ulja u biomasi

Tablica 3.2. Sadržaj ulja u nekim mikroalgama<sup>23</sup>

Mikroalge	Sadržaj ulja (% suhe tvari)
<i>Botryococcus braunii</i>	25-75
<i>Chlorella sp.</i>	28-32
<i>Cryptocodinium cohnii</i>	20
<i>Nannochloropsis sp.</i>	31-68
<i>Nitzschia sp.</i>	45-47
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	20-30
<i>Schizochytrium sp.</i>	50-77

Dodatna prednost mikroalgi u odnosu na uljarice je i mogućnost proizvodnje u zatvorenim i otvorenim bioreaktorskim sustavima (foto-bioreaktori) pri čemu je veća iskoristivost površine u odnosu na iskoristivost površine tijekom uzgoja različitih uljarica. Uz to se mogu koristiti nepoljoprivredne površine za uzgoj mikroalgi, što dodatno smanjuje cijenu proizvodnje biomase mikroalgi. No, glavni nedostatak je relativno niska produktivnost

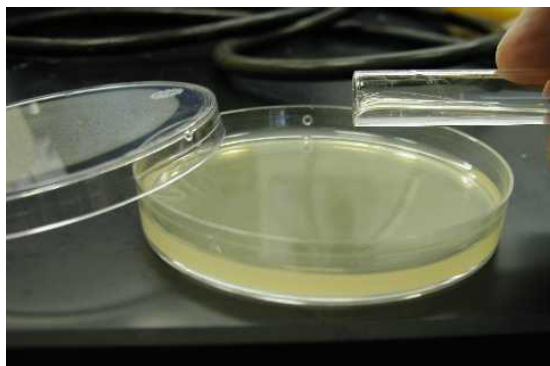


bioprocasa za ekonomski prihvatljivu primjenu u industrijskom mjerilu zbog relativno niske koncentracije biomase (10-30 g/L) u odnosu na biomasu kvasaca, plijesni ili bakterija.<sup>6</sup>

### 3.2. Uzgoj mikroalgi u bioreaktorima i dobivanje lipida

Postoji nekoliko faktora koji utječu na rast mikroalgi: abiotički čimbenici poput svjetlosti (kvaliteta, kvantiteta), temperature, koncentracije hranjivih tvari, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, pH, saliniteta i toksičnih kemikalija; biotički čimbenici poput patogenih organizama (bakterije, virusi, gljivice) i kompeticije sa drugim mikroalgama; operacijski faktori poput smicanja uzrokovanog miješanjem, stope razrjeđenja, dubine reaktora, učestalosti berbe i dodavanje bikarbonata.<sup>27</sup> Za optimalan rast mikroalgi najznačajnija je kontrola ovih abiotičkih parametara: temperature, pH, intenziteta svjetla i koncentracije nutritijenata. Reaktorski sustav je kritičan u održavanju povoljnog okruženja za rast. Zbog toga izbor reaktorskog sustava zahtjeva poznavanje fiziologije vrsta mikroalgi koje želimo uzgajati poput morfologije, zahtjeva hranjivih tvari i tolerancije na stres.<sup>28</sup> Dakle, bitno je razumjeti kako odabrati pravu vrstu algi, stvoriti optimalnu fotobiološku formulu za svaku namjenu i izgraditi isplativu jedinicu za uzgoj bez obzira na veličinu tvornice ili geografsku lokaciju.<sup>17</sup>

Potrebno je osigurati optimalne uvjete uzgoja te odabrati mikroalgu koja efikasno koristi dostupne supstrate neophodne za rast i proizvodnju lipida na određenom području kako bi se ostvarili visoki prinosi lipida i povećala produktivnost proizvodnje biomase mikroalgi. Za rast im je prvenstveno potreban izvor ugljika, dušika i fosfora. Kemijski definirane hranjive podloge (Slika 3.1.) poskupljuju proces proizvodnje, pa se kao alternativa koriste kompleksne hranjive podloge od jeftinih sirovina koji su sporedni proizvodi industrije mlijeka, žitarica, mesa i alkohola. U tablici 3.3. su prikazane sirovine koje se koriste pri proizvodnji biomase mikroalgi i lipida pri čemu su grupirane prema količini biogenog elementa kojeg sadrže u najvećoj količini.<sup>6</sup>



Slika 3.1. Hranjiva podloga<sup>29</sup>

Tablica 3.3. Sirovine - kompleksni izvori ugljika i dušika za uzgoj biomase mikroalgi <sup>6</sup>

Izvor ugljika	Izvor dušika
Glicerol	Sojino brašno
Melasa	Kvasac, kvašćev ekstrakt
Razni lipidi	Kukuruzna močevina
Kukuruzni škrob, dekstrin i hidrolizati	Kukuruzni gluten
Sirutka (65 % laktoza)	Mesni i riblji ostaci
Alkoholi (metanol, etanol)	

Potrebno je utrošiti od 0,23 do 1,55 kg dušika i 0,029 do 0,145 kg fosfora za proizvodnju 1 L biodizela ovisno o vrsti mikroalge i postupku uzgoja. Istražuje se rast mikroalgi na kompleksnim hranjivim podlogama da bi se unaprijedila održivost ovog bioprocesa. Značajan je i utrošak vode tokom proizvodnje biodizela, potrebno je oko 3726 kg vode za proizvodnju 1 kg biodizela iz biomase mikroalgi. Ušteda utroška vode i sastojaka hranjive podloge može se ostvariti recirkulacijom procesne vode i to za 55 - 84 % u odnosu na bioprocese bez recirkulacije vode.

Izvor jeftinih hranjivih sastojaka za pripravu hranjivih podloga, uzgoj mikroalgi i proizvodnju biodizela su komunalne i industrijske otpadne vode. Otpadne vode potrebno je prilagoditi potrebama mikroalgi prije uzgoja te je uz to nužno da hranjiva podloga sadrži dovoljne količine biogenih elemenata. Značajne ekonomske uštede moguće je ostvariti upotrebom otpadnih voda za pripravak hranjivih podloga zbog smanjenja udjela potrebnog dušika i fosfora do 55 %. Međutim veliki nedostatak korištenja otpadnih voda je povezan sa rastom kontaminanata i smanjenog prinosa biomase mikroalgi zbog kompeticije mikroorganizama za hranjive tvari iz otpadnih sirovina. <sup>6</sup> U otpadnim vodama koje ne sadrže teške metale i radioaktivne izotope mikroalge uklanjaju ugljik, dušik i fosfor koristeći ih za rast i s tim smanjuju eutrofikaciju u vodenim sustavima. <sup>27</sup> Korištenjem biomase mikroalgi nakon ekstrakcije lipida iz biomase se može smanjiti potrošnja anorganskih izvora dušika i fosfata tokom proizvodnje biomase mikroalgi. Mora se izvršiti recirkulacija ostataka mikroalgi i optimizacija recirkulacijskih omjera da bi se osigurao tehnološki učinkovit bioproc. Neiskorištenu biomasu mikroalgi na kraju procesa moguće je upotrijebiti kao sirovinu za anaerobnu razgradnju i proizvodnju bioplina, organsko gnojivo i stočnu hranu. <sup>6</sup>

Uzgajanje biomase mikroalgi je skuplje nego uzgajanje usjeva. Fotosintetski rast zahtjeva svjetlost, ugljikov dioksid, vodu i anorganske soli. Temperatura se mora održavati između 20 °C

i 30 °C. Da bi se smanjili troškovi, proizvodnja biodizela se mora koristiti slobodno dostupnom sunčevom svjetlosti unatoč svakodnevnim i sezonskim varijacijama u svjetlosnim razinama.<sup>23</sup> Mnoge vrste mikroalgi mogu tolerirati za 15 °C nižu temperaturu od njihovog optimuma uz smanjenu stopu rasta, ali samo nekoliko stupnjeva viša temperatura od optimalne vodi do stanične smrti.<sup>28</sup>

Osim svjetlosti i ugljika svi ostali nutritijenti se obično dobivaju iz tekuće podloge za rast. Ugljik je glavni sastojak stanica algi (sadrži oko 50 % suhe težine) koji se uglavnom dobija iz ugljikovog dioksida.<sup>23</sup> Koncentracija CO<sub>2</sub> u zraku (0,04 %) je ispod optimalnog rasta mikroalgi te se zbog toga za optimalnu produkciju zrak mora obogatiti ugljikovim dioksidom. To možemo postići korištenjem dimnih plinova ili drugih tokova otpadnih plinova.<sup>28</sup>

### 3.2.1. Biorektorski sustavi

Mikroalge se mogu uzgajati na dva načina, u sustavu otvorenog bazena koji može biti umjetno ili prirodno napravljen i u umjetnom zatvorenom sustavu sa strogo kontroliranim uvjetima koji se naziva fotobioreaktor (PBR). Ne možemo održavati rast mikroalgi željene vrste na optimalnoj razini bez kontroliranih uvjeta.<sup>7</sup> Bioreaktor je definiran kao sustav u kojem se postiže biološka konverzija. Fotobioreaktor je reaktor u kojem se uzgajaju fototrofi (mikrobna, algalna ili biljna stanica) ili se koristi za obavljanje fotobiološke reakcije. S tim da se ta definicija može koristiti kako za zatvorene tako i za otvorene sustave.<sup>27</sup>

**Otvoreni sustavi** (Slika 3.2.) mogu biti jezera, lagune, prirodni vodotokovi, umjetno iskopani bazeni i kanali.<sup>6</sup> Otvoreni sustavi su jeftiniji, ali su vrlo osjetljivi na kontaminaciju mikroorganizmima. U otvorenim sustavima mogu se iskoristiti neobični uvjeti koji odgovaraju samo određenoj vrsti mikroalge. Primjerice, *Spirulina sp.* uspijeva u vodi sa visokim koncentracijama natrijeva bikarbonata, a *Dunaliella salina* raste u ekstremno slanoj vodi. Ovi neuobičajeni uvjeti rasta isključuju mogućnost rasta ostalih vrsta organizama omogućujući rast čistih kultura u otvorenim sustavima. Lopatasto mješalo oblika mlinskog kotača se najčešće koristi u umjetnim otvorenim sustavima za cirkulaciju vode sa nutritijentima.<sup>14</sup> Kako bi se osigurala dobra osvjetljenost stanica mikroalgi visina sloja hranjive podloge ne bi trebala

prelaziti 0,5 m. Takvim uzgojem bi se moglo proizvoditi 60 do 200 mg biomase/L na dan ili otprilike 30 tona biomase po hektaru korištene površine godišnje.<sup>27</sup>



Slika 3.2. Otvoreni sustavi za uzgoj mikroalgi<sup>6</sup>

**Zatvoreni sustavi** (Slika 3.3.) uvijek zahtijevaju nekakav oblik kontrole temperature. Često imaju problema sa pregrijavanjem tokom toplih dana kada temperature u reaktoru dosegnu i do 50 °C. Izmjenjivači topline ili drugi sustavi rashlađivanja se koriste za rješavanje tih problema. Također, sustav za uzgoj mikroalgi se može postaviti unutar staklenika za minimiziranje temperaturnih fluktuacija. Zatvoreni fotobioreaktori mogu biti cijeli uronjeni u vodenu kupku sa sustavom za regulaciju topline ili mogu biti uronjeni samo solarni kolektori.<sup>28</sup> Zbog toga što je PBR sustav zatvoren uzgajivač mora pružiti sve nutritijente, uključujući i CO<sub>2</sub>. Fotobioreaktor može raditi šaržno ili kontinuirano. Uzgajivač mora osigurati sterilnu vodu, nutritijente, zrak i ugljikov dioksid u pravilnim omjerima te to omogućava reaktoru rad na duže periode.<sup>14</sup> Za industrijsku primjenu razvijaju se bioreaktori s miješanjem pomoću pumpe, pomoću zraka, cijevni bioreaktori i bioreaktori s imobiliziranim stanicama mikroalgi. Cilj je osigurati učinkovitu dopremu svjetlosti do površine stanica mikroalgi uz pomoć navedenih konstrukcijskih rješenja. Cijevni bioreaktori imaju promjer cijevi 3-10 cm te dužinu 20-100 m. Godišnja proizvodnja biomase po hektaru korištene površine im iznosi 40-150 tona. U tablici 3.4. su prikazane prednosti i nedostaci otvorenih i zatvorenih bioreaktorskih sustava za uzgoj mikroalgi.<sup>6</sup> Iako su kapitalni i operativni troškovi puno veći nego kod otvorenih sustava došlo je do naglog interesa za zatvorene reaktore zbog puno većeg prinosa i mogućnosti rasta šireg spektra vrsta. Lakše je kontrolirati kontaminaciju i ekološke faktore čime je moguće uzgoj

osjetljivih sojeva. Koncentracija dobivene biomase je viša nego u otvorenim sustavima zbog čega se smanjuje trošak berbe.<sup>28</sup>



Slika 3.3. Zatvoreni sustav za uzgoj mikroalgi u cijevnim fotobioreaktorima<sup>14</sup>

Tablica 3.4. Prednosti i nedostaci otvorenih i zatvorenih bioreaktorskih sustava za uzgoj mikroalgi<sup>6</sup>

Značajka	Otvoreni sustav	Zatvoreni sustav
<b>Kapitalni operativni troškovi</b>	Niski	Visoki
<b>Opasnost od kontaminacije</b>	Visoka	Mala
<b>Potrební prostor</b>	Veliki	Mali
<b>Utrošak vode</b>	Visoki	Niski
<b>Utrošak CO<sub>2</sub></b>	Visoki	Niski
<b>Doprema svjetlosti</b>	Loša	Dobra
<b>Kvaliteta biomase</b>	Niska	Visoka
<b>Broj primjenjenih vrsta</b>	Nekoliko vrsta mikroalgi	Skoro sve vrste mikroalgi
<b>Prilagodljivost proizvodnje</b>	Mala ili nikakva	Visoka
<b>Reproducibilnost</b>	Ovisna o vanjskim uvjetima	Visoka
<b>Kontrola procesa</b>	Teška	Dobra
<b>Standardizacija</b>	Nemoguća	Moguća
<b>Period potreban za početak procesa u bioreaktoru</b>	6-8 tjedana	2-4 tjedna
<b>Prosječne koncentracije suhe tvari biomase</b>	0,1-0,2 g/L	2-8 g/L
<b>Učinkovitost bioprocasa</b>	Niska	Visoka

Postoje četiri osnovna načina uzgoja biomase mikroalgi u bioreaktoru: heterotrofni, fotoheterotrofni, fotoautotrofni i miksotrofni. Usporedba sva četiri načina je prikazana u tablici 3.5. Za fototrofni uzgoj je potrebna sunčeva energija i ugljikov dioksid da bi mikroalge mogle obavljati proces fotosinteze tijekom kojeg proizvode kemijsku energiju.<sup>17</sup> U biomasi mikroalgi su uočene velike razlike u udjelima proizvedenih lipida (od 5 % do 68 %) ovisno o uvjetima fototrofnog uzgoja i vrsti mikroalge. Za efikasnu proizvodnju biodizela bitan je osim udjela lipida u biomasi mikroalgi i prinos biomase mikroalgi. Da bi to ostvarili uzgoj mikroalgi se provodi u dvije faze, u prvoj fazi se osigurava učinkovit rast biomase, a u drugoj sinteza lipida. Radi što veće sinteze lipida u stanicama mikroalgi druga faza se provodi u uvjetima limitacije rasta mikroalge izvorom dušika.<sup>27</sup>

Tablica 3.5. Usporedba karakteristika različitih načina uzgoja<sup>17</sup>

Način uzgoja	Izvor energije	Izvor ugljika	Gustoća stanice	Tip reaktora	Cijena	Problemi
<b>Fotoautotrofni</b>	Svjetlo	Anorganski	Niska	Otvoreno jezero ili PBR	Niska	Mala gustoća stanica, visoki kondenzacijski troškovi
<b>Heterotrofni</b>	Organski	Organski	Visoka	Zatvoreni fermentator	Srednja	Kontaminacija, visoka cijena supstrata
<b>Miksotrofni</b>	Svjetlo i organski	Anorganski i organski	Srednja	Zatvoreni PBR	Visoka	Kontaminacija, visoka cijena opreme i supstrata
<b>Fotoheterotrofni</b>	Svjetlo	Organski	Srednja	Zatvoreni PBR	Visoka	Kontaminacija, visoka cijena opreme i supstrata

Tokom **fotoautotrofnog** uzgoja biomase *Chlorella sp.* zabilježena je najveća produktivnost bioprocesa, oko 179 mg/L na dan. Fotoautotrofni uzgoj osigurava jeftiniju proizvodnju zbog upotrebe ugljikovog dioksida kao jedinog izvora ugljika, a uz to i smanjuje udio stakleničkog plina (CO<sub>2</sub>) u atmosferi koji predstavlja ekološki problem. Pogon se najčešće gradi u blizini industrijskih postrojenja koja proizvode velike koncentracije ugljikovog dioksida poput energetske postrojenja na fosilna goriva i ugljen ili toplana. Još jedna prednost ovakvog

načina uzgoja je i reducirana mogućnost kontaminacije. Fotoautotrofni uzgoj se uglavnom izvodi u otvorenim bioreaktorskim sustavima zbog svih navedenih prednosti.<sup>6</sup>

**Heterotrofne** mikroalge koriste isključivo organske spojeve kao izvor ugljika i energije.<sup>17</sup> Njihova proizvodnja se najčešće provodi u zatvorenim bioreaktorima (fermentatorima). Produktivnost bioprocasa pri proizvodnji biodizela je puno veća kod heterotrofa nego kod autotrofa (do 20 puta).<sup>8</sup> Kod heterotrofnog uzgoja za razliku od autotrofnog je moguća proizvodnja lipida tokom perioda slabe osvjetljenosti hranjive podloge i tame. Karakterizira ga ograničena doprema svjetlosti do stanica unutar suspenzije biomase u bioreaktorima velikog volumena i visoka koncentracija biomase. Organski izvori ugljika koji se mogu koristiti za rast i proizvodnju lipida pri heterotrofnom uzgoju su: laktoza, galaktoza, saharoza, glukoza, fruktoza, glicerol, acetat, manozna i kompleksne hranjive podloge poput raznih hidrolizata. Ostvareni su visoki prinosi biomase mikroalgi (2 g/L na dan) i lipida (0,93 g/L na dan) korištenjem hidrolizata škrobnih sirovina. Najveća produktivnost lipida (3,7 g/L na dan) je zabilježena tijekom šaržnog uzgoja s pritokom supstrata kod hidrolizata škroba. Velika mogućnost rasta kontaminanata je najveći nedostatak heterotrofnog uzgoja.<sup>6</sup> Međutim, imaju i još jednu manu, ne postižu glavni cilj proizvodnje mikroalgi, smanjenje emisije CO<sub>2</sub>.<sup>8</sup>

**Miksotrofi** mogu koristiti organski i anorganski (CO<sub>2</sub>) izvor ugljika za rast biomase i proizvodnju lipida. U stanju su živjeti autotrofno ili heterotrofno, ovisno o količini svjetlosti i izvoru ugljika.<sup>17</sup> Ako promijenimo uzgoj *Chlorella protothecoides* iz fotoautotrofnog u heterotrofni uzgoj ostvarit će se porast lipida za 40 % u odnosu na fotoautotrofni uzgoj.<sup>6</sup>

**Fotoheterotrofima** je potrebna svjetlost da bi metabolizirali organski izvor ugljika. Fotoheterotrofi za razliku od miksotrofa koriste energiju svjetlosti i organski izvor ugljika za rast i proizvodnju lipida te uzgoj bez njih nije moguć.<sup>17</sup>

Iako je proizvodnja mikroalgi iz biomase ovisna o soju mikroalge, heterotrofni način uzgoja daje puno veću produktivnost od ostalih načina uzgoja. Međutim kod heterotrofnog uzgoja vrlo lako dolazi do kontaminacije, pogotovo ako se koriste otvoreni sustavi. Unatoč sporom rastu stanica i niskoj produktivnosti biomase fototrofni uzgoj se najčešće koristi zbog jednostavnosti procesa, niskih troškova i korištenja CO<sub>2</sub> iz dimnih plinova što predstavlja iznimnu prednost. O miksotrofnom i fotoheterotrofnom načinu uzgoja nema dovoljno informacija, ali ova dva načina uzgoja su također ograničena kontaminacijom i potrebom za



izvorom svjetlosti i zahtijevaju dizajn specijalnih fotobioreaktora što bi povećalo operacijske troškove pri povećanju volumena bioreaktora.<sup>17</sup>

Tablica 3.6. Osnovne osobine i potrošnja električne energije iz različitih izvora svjetlosti za uzgoj biomase mikroalgi<sup>6</sup>

<b>Izvor svjetlosti</b>	<b>Karakteristike</b>	<b>Operacijska stabilnost</b>	<b>Utrošak električne energije (kWh)*</b>
<b>Standardna lampa</b>	Visoka produktivnost biomase, mali konstrukcijski troškovi, visoka stabilnost, velika osvijetljena površina	Visoka	40,32
<b>LED</b>	Mala potrošnja energije, mala količina oslobođene topline, dugi vijek trajanja, otpornost na paljenje i gašenje, visoka stabilnost, mali konstrukcijski troškovi	Visoka	20,16
<b>Optička vlakna osvijetljena umjetnim izvorom</b>	Visoka potrošnja energije, mala potreba za prostorom, uniformna raspodjela svjetlosti, mala mogućnost kontaminacije, dobro provođenje svjetlosti	Srednja	36,00
<b>Optička vlakna osvijetljena sunčevom svjetlošću</b>	Mala potrošnja električne energije, dobro provođenje svjetlosti, uniformna raspodjela svjetlosti, mala potreba za prostorom, mala mogućnost kontaminacije, mali operativni troškovi	Mala	1,00

\*Izračun potrošnje električne energije proveden je na osnovi fotobioreaktora volumena 40 L

Svjetlost je glavni ograničavajući faktor kod fotosintetskih organizama, zbog toga su intenzitet i vrsta svjetlosti jako bitni parametri u dizajnu reaktora.<sup>28</sup> Izvori svjetlosti se mogu podijeliti na umjetne (LED lampe, klasične lampe i optička vlakna) i prirodne (sunčeva svjetlost). U otvorenim bioreaktorskim sustavima gdje se koristi sunčeva svjetlost godišnji prihodi iznose između 20 i 40 tona suhe tvari biomase po hektaru korištene površine. U laboratorijskim uvjetima gdje se koriste umjetni izvori svjetlosti zbog kontroliranog korištenja svjetlosti prihodi se povećavaju na 60 do 150 tona suhe tvari biomase po hektaru korištene površine. Nedostaci umjetne rasvjete su povezani s problemima provođenja uzgoja biomase mikroalgi u industrijskom mjerilu i povišene potrošnje energije. Korištenjem LED lampi umjesto standardnih (istog intenziteta) možemo smanjiti troškove energije za 50 %, sa 40,32 na 20,16

kWh. (Tablica 3.6.) Kada bi koristili osvjetljenje unutar suspenzije mikroalgi osigurali bi bolji prijenos svjetlosti, a s tim i povećanje prinosa biomase i lipida. Značajno smanjenje energije postiže se primjenom optičkih vlakana za dopremu svjetlosti do stanica mikroalgi, potreban je samo 1,0 kWh električne energije.<sup>6</sup>

### 3.3. Operacije izdvajanja biomase mikroalgi iz hranjive podloge

Kako bi se uklonile velike količine vode i obradili veliki volumeni biomase mikroalgi, potrebno je provesti nekoliko koraka koji uključuju izdvajanje mikroalgi iz hranjive podloge, sušenje stanica mikroalgi i obrade da se dobije željeni produkt.<sup>30</sup> Mikroalge se uzgajaju u razrijeđenim medijima i male su veličine što znači da se tokom izdvajanja biomase mikroalgi iz hranjive podloge radi s velikim volumenima kulture što iziskuje visoke energetske troškove. Trenutno korištene tehnike izdvajanja imaju nekoliko nedostataka, visoke troškove, toksičnost flokulanata, nemogućnost izvođenja u industrijskim mjerilima što znatno utječe na cijenu i kvalitetu produkta.<sup>28</sup> Proces izdvajanja biomase mikroalgi je energetski ovisan i predstavlja najveći stupanj ukupnih troškova proizvodnje (20-30 %) što je i dalje najveći ograničavajući faktor.<sup>17</sup> Najučestalije tehnološke operacije izdvajanja biomase mikroalgi iz hranjive podloge su gravitacijska sedimentacija, centrifugiranje, prešanje, filtracija, ultrafiltracija, ponekad s dodatnim koracima flokulacije ili kombinacijom flokulacije i flotacije.<sup>27</sup> Operacije izdvajanja se najčešće provode u dva stupnja. U prvom stupnju se pomoću sedimentacije, flokulacije ili flotacije uklanja dio vode iz suspenzije povećavajući koncentraciju suspenzije na 5 do 10 % suhe tvari. Drugim stupnjem se uklanja ostatak vode pomoću centrifugiranja, prešanja ili filtracije, s tim da je u drugom stupnju značajno veći utrošak energije u usporedbi s prvim.<sup>6</sup>



Slika 3.4. Sedimentacijski bazen<sup>31</sup>

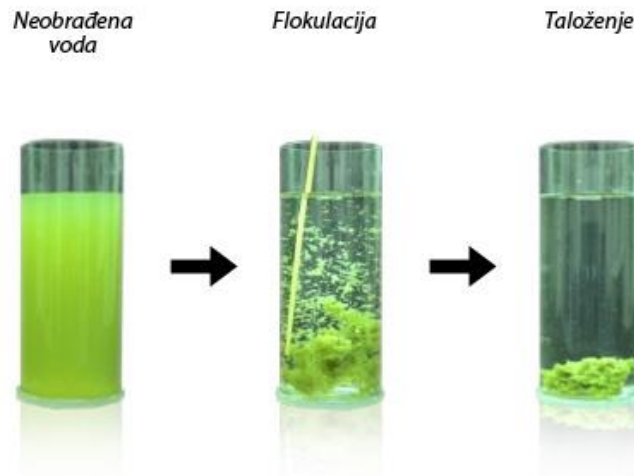
**Sedimentacija** se najčešće koristi za izdvajanje biomase mikroalgi u vodi ili tretmanu s otpadnim vodama. Brzina sedimentacije, gustoća i radijus stanica mikroalgi utječu na

karakterizaciju procesa sedimentacije. Sedimentacija je vrlo jednostavan, ali i jako spor proces, a ako se provodi pri visokim temperaturama može doći do uništenja stanica mikroalgi. Provodi se u sedimentacijskim bazenima (Slika 3.4.) sličnim onima koji se upotrebljavaju u obradi otpadnih voda. Stanice sa niskom specifičnom težinom se teže izdvajaju gravitacijskom sedimentacijom od onih sa većom specifičnom težinom, te se često dodaju flokulanti da bi se povećala učinkovitost procesa sedimentacije.<sup>17</sup>

**Centrifugiranje** je proces sličan sedimentaciji pri čemu je gravitacijska sila zamijenjena centrifugalnom akceleracijom. Ključni čimbenici u centrifugalnom razdvajanju su veličina čestica i razlika gustoća.<sup>28</sup> Centrifugalni testovi u laboratoriju na uzorcima od 500 do 1000 g su pokazali da se izdvaja 80-90 % ukupne biomase unutar 2-5 min.<sup>17</sup> Učinkovitost izdvajanja biomase mikroalgi iz hranjive podloge ovim procesom može doseći oko 90 %. Većina mikroalgi se može izdvojiti iz hranjive podloge procesom centrifugiranja, ali su joj nedostaci visoki operacijski troškovi i oštećenje stanica mikroalgi tijekom procesa.<sup>28</sup>

**Flokulacija** je proces u kojem dispergirane čestice agregiraju stvarajući velike nakupine koje lakše sedimentiraju (Slika 3.5).<sup>17</sup> Može se provoditi dodatkom anorganskih flokulanata ili korištenjem polielektrolita.<sup>28</sup> Dodatkom anorganskih flokulanata (soli željeza ili aluminijske) željezni ili aluminijski ioni se adsorbiraju na površinu negativno nabijenih stanica te stvaraju nakupine stanica i dolazi do taloženja. Izdvajanje mikroalgi iz hranjive podloge flokulacijom ima svoje nedostatke, a neki od njih su: velike količine mulja koje nastaju zbog primjene visoke koncentracije anorganskih koagulanata, selektivnost flokulacije koja je ograničena samo na neke mikroalge, osjetljivost flokulacije na promjene pH vrijednosti i još k tome izdvojena biomasa se mora dodatno pročišćavati jer sadrži značajne količine željeznih ili aluminijskih iona. Najefikasniji polielektroliti su kationskog tipa, dok su zbog odbijanja iona disociranih polielektrolita anionski i neutralni polielektroliti pokazali neučinkoviti. Neke od karakteristika o kojima ovisi učinkovitost flokulacije mikroalgi korištenjem polielektrolita su: pH vrijednost, vrsta polielektrolita, veličina molekula, funkcionalne grupe na površini stanica mikroalgi, gustoća suspenzije, ionska jakost i način miješanja hranjive podloge s mikroalgama. Pozitivni učinak na flokulaciju polielektrolitima ima visoka koncentracija biomase mikroalgi (bolji kontakt stanica), brzina rotacije miješala koja osigurava dobar kontakt među stanicama i sprječava djelovanje sila smicanja na razbijanje flokula. Mikroalge iz morske vode se mogu uspješno izdvajati kombinacijom aluminijskih soli i polielektrolita. Fototrofnim uzgojem može doći do

povišenja pH vrijednosti zbog iskorištavanja CO<sub>2</sub> iz hranjive podloge što dovodi do autoflokulacije (sedimentacije).<sup>6</sup>



Slika 3.5. Proces flokulacije<sup>32</sup>

**Filtracija** je operacija separacije koja zahtjeva konstantan pad tlak kroz sustav da bi se ostvario protok fluida kroz membranu.<sup>14</sup> U usporedbi s drugim metodama filtracija je najkonkurentnija metoda izdvajanja biomase mikroalgi.<sup>28</sup> Najučinkovitija je tijekom korištenja filtara odgovarajuće konstrukcije i veličine pora.<sup>6</sup> Najviše se koristi u laboratorijima, prilikom primjene na industrijske razmjere dolazi do raznih problema poput začepjenja pora zbog ulaska malih stanica mikroalgi u pore filtra (potrebno je učestalo pranje pora), stvaranja kompresibilnog filtarskog kolača i visokih troškova održavanja. Tlačna i vakuum filtracija se mogu koristiti za izdvajanje relativno velikih mikroalgi (iznad 10 μm), ali je koncentracija suspenzije bitna za učinkovitost procesa. Energetski trošak je sličan trošku tokom centrifugiranja.<sup>17</sup> Rotacijski filtri sa sustavom za ispiranje filtra su najčešće korišteni. Tokom korištenja vakuumske filtracije povećava se brzina začepjenja pora, ali i učinkovitost filtracije.<sup>6</sup> Tangencijalna metoda filtracije je visoko učinkovita sa izdvajanjem 70-89 % stanica mikroalgi, osim toga mikroalge tokom korištenja te metode zadržavaju svoju strukturu, svojstva i pokretljivost, ali učestala zamjena membrane može postati financijski problem.<sup>17</sup>

**Flotacija** je proces gravitacijskog odvajanja u kojem se zrak ili mjehurić plina spoji na čvrstu česticu i onda je nosi do površine tekućine. Flotacija je uobičajen pristup uklanjanju mikroalgi iz rezervoara vode, prije njegove upotrebe kao vode za piće.<sup>17</sup> Pogodna je za izdvajanje stanica mikroalgi iz suspenzije jer se koristi za čestice promjera manjeg od 500 µm. Čimbenici koji utječu na brzinu i učinkovitost flotacije su vrijeme zadržavanja mjehurića zraka, tlak, recirkulacijski omjer (odnos suspenzija/zrak), afinitet i vrsta stanica mikroalgi za kontakt s mjehurićima zraka. Ostvarena je učinkovitost 80-90 % izdvajanja stanica mikroalgi pomoću procesa autoflokulacije u kojem se koristi kisik proizveden tokom fotosinteze sa aluminijevim solima i polielektrolitima. Nakon procesa flokulacije se pokazalo da je efikasnija flotacija od procesa taloženja stanica mikroalgi na dno posude.

Važni kriteriji izbora metode izdvajanja biomase mikroalgi iz suspenzije su cijena, čistoća izdvojene biomase, koncentracija biomase nakon izdvajanja i udjel vode u biomasi mikroalgi. Gravitacijska sedimentacija u kombinaciji sa flokulacijom je pogodna za jeftinu biomasu (industrijske čistoće) namijenjenu neprehrambenoj industriji. Operacije kontinuiranog centrifugiranja (rotacijski vakuum filtri) primjenjuju se u prehrambenom i farmaceutskom sektoru. Cijena rotacijskih vakuum filtara je znatno viša od izdvajanja gravitacijskom sedimentacijom. Primjenom gravitacijske sedimentacije dobivamo biomasu sa većim udjelom vode dok se korištenjem rotacijskog vakuum filtra i sušenjem proizvodi biomasa sa većim udjelom suhe tvari.<sup>6</sup>

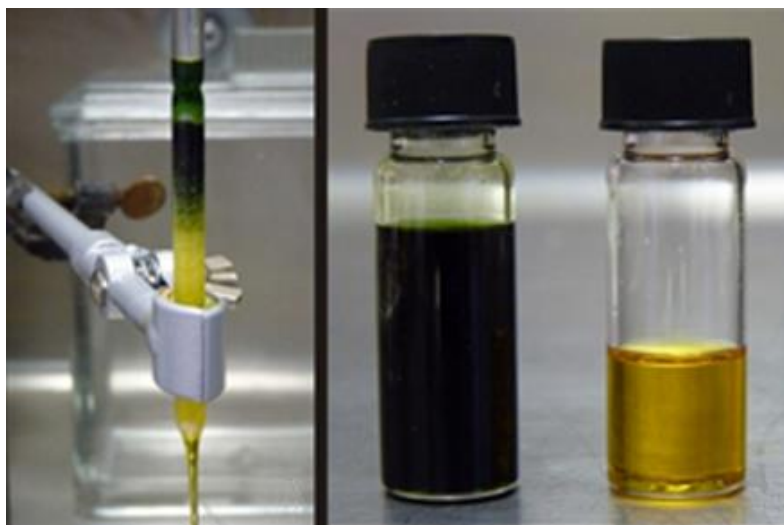
### 3.4. Sušenje stanica mikroalgi i ekstrakcija lipida

**Sušenje** je među posljednjim koracima obrade biomase mikroalgi u kojem je potrebno ukloniti sadržaj vlage (do 12 % ili manje) kako bi se izbjegle smetnje sa otapalima koje se koriste u daljnjem koraku ekstrakcije.<sup>14</sup> Prisutnost vode u biomasi mikroalgi značajno usporava proces ekstrakcije i proizvodnju biodizela transesterifikacijom. Sušenje biomase u sušarama predstavlja značajan operacijski trošak zbog toga što se u procesu sušenja potroši 69 % ukupno utrošene energije za proizvodnju biodizela.<sup>6</sup> Može se provoditi u sušarama zatvorenog tipa ili izlaganjem biomase sunčevom zračenju. Sušenje pomoću sunčeve energije značajno smanjuje utrošak energije, a s tim i trošak proizvodnje. Međutim, taj proces nije učinkovit zbog visokog sadržaja vode zaostalog u biomasi.<sup>14</sup> Troškovi toplinskog sušenja veći su od mehaničkog uklanjanja vode pa je tokom operacija izdvajanja potreban koncentrat sa što većim sadržajem suhe tvari da bi se olakšala daljnja dehidratacija. Biomasa mikroalgi sa sadržajem suhe tvari od 5-15 % mora se što prije obraditi nakon izdvajanja sa hranjive podloge jer je podložna kvarenju u vrućim uvjetima.<sup>27</sup>

Nakon što osušimo stanice mikroalgi potrebno ih je razbiti te izdvojiti i pročistiti željeni produkt.<sup>6</sup> Razbijanje stanica je često potrebno za izdvajanje unutarstaničnih produkata mikroalgi poput ulja i škroba za proizvodnju biodizela i etanola. Za razbijanje stanica se najčešće koriste liofilizacija, hidroliza sastojaka stanične stjenke korištenjem lužina, kiselina ili enzima, osmotski tlak, ultrazvuk, toplinski postupci, homogenizator i kuglični mlin.<sup>17</sup> Energetski neučinkovito je korištenje ultrazvuka i toplinskih postupaka, a i kakvoća lipida nakon tretmana je dosta niska. Povećanje energetske učinkovitosti se može primijetiti kod korištenja mlinova i mikrovalova sa značajnim poboljšanjem i u kakvoći lipida. Za razgradnju stanične stjenke prije ekstrakcije lipida uspješno se koristi alkalna hidroliza.<sup>6</sup>

Prije početka **ekstrakcije lipida** (Slika 3.6) iz biomase mikroalgi ona mora proći kroz proces sušenja da bi imala što manji sadržaj vlage. Najčešće metode za ekstrakciju ulja iz biomase mikroalge su mehaničko prešanje, ekstrakcija otapalom i ekstrakcija superkritičnom tekućinom.<sup>28</sup> Za proizvodnju biodizela masne kiseline i lipidi se moraju ekstrahirati iz biomase mikroalgi.<sup>27</sup> Proces mehaničkog prešanja je otežan zbog čvrstoće staničnog zida mikroalgi, pa se češće primjenjuje ekstrakcija organskim otapalima.<sup>6</sup> Ekstrakcija lipida otapalom se najčešće obavlja izravno iz liofilizirane biomase, ta metoda je brza i učinkovita.<sup>27</sup> Najčešće korištena

otapala su heksan, etanol (96 %), smjesa heksana i etanola, kloroform, izopropanol.<sup>6, 27</sup> Organska otapala dobro otapaju lipide i pokazuju visoku selektivnost, pa se lipidi lako ekstrahiraju unutar stanica i difundiraju kroz staničnu stjenku mikroalgi. Toksičnost organskih otapala i njihovo zbrinjavanje nakon ekstrakcije su najveći nedostaci upotrebe procesa ekstrakcije organskim otapalima. Etanol ima najveću prednosti pri korištenju zbog mogućnosti proizvodnje iz obnovljivih izvora i manje toksičnosti.<sup>6</sup> Iako je etanol jako dobro otapalo on može ekstrahirati i šećere, aminokiseline, soli, hidrofobne proteine i pigmente koji nisu željeni produkti.<sup>27</sup> N-heksan je učinkovito otapalo za izdvajanje lipida iz uljarica, ali primjena na mikroalge je otežana zbog visokog udjela nezasićenih masnih kiselina u stanicama mikroalgi i nepolarosti n-heksana. Difuzija ekstrahiranih lipida iz stanica mikroalgi ograničava brzinu ekstrakcije, pa se zbog povećanja učinkovitosti koristi u kombinaciji s nekom od metoda razbijanja stanica. Direktna ekstrakcija bez razbijanja stanica je energetski učinkovitija zbog prevelikog utroška energije tijekom razbijanja stanica.<sup>6</sup>



Slika 3.6. Ekstrakcija lipida otapalom<sup>33</sup>

Ekstrakcije potpomognute ultrazvukom i mikrovalovima su novije metode istraživane za ekstrakciju ulja iz biljnih izvora. Usporedbom novih metoda sa konvencionalnim došlo se do zaključka da smanjuju vrijeme trajanja procesa, minimiziraju toksičnost i povećavaju učinkovitost procesa ekstrakcije lipida.<sup>27</sup> Zbog značajnih utrošaka energije ekstrakcija potpomognuta ultrazvukom nije našla širu primjenu u industriji.<sup>6,27</sup>



Ekstrakcija u superkritičnim uvjetima je proces ekstrakcije ulja pomoću superkritične tekućine kao otapala. Superkritična tekućina je ona kojoj su tlak i temperatura iznad kritičnih. Prednosti korištenja superkritične tekućine su: velika topljivost, nezapaljivost, netoksičnost, jednostavno razdvajanje od produkta, te je ekonomski i ekološki prihvatljiva.<sup>28</sup> Najčešće se koristi za ekstrakciju farmaceutskih proizvoda iz stanica mikroalgi.

Velika količina neiskorištene biomase mikroalgi zaostaje nakon ekstrakcije lipida. Može se koristiti za proizvodnju bioplina anaerobnom digestijom kojom nastaju metan i ugljikov dioksid. Kada je udio proteina u biomasi mikroalge velik i kada hranjive podloge sadrže visoke koncentracije soli dolazi do inhibicije procesa metanogenze, pri kojem se mijenja pH i sastav hranjive podloge.

Izdvajanje i pročišćavanje proizvoda iz biomase mikroalgi značajno povisuje proizvodnu cijenu biogoriva i biokemikalija, pa je zbog ekonomskih i ekoloških razloga potrebno izabrati optimalnu metodu.<sup>6</sup>

### 3.5. Proizvodnja biodizela iz mikroalgi

Biodizel je mješavina masnih kiselina alkilnih estera dobivenih transesterifikacijom biljnih ulja ili životinjskih masti.<sup>27</sup> Potencijalna sirovina za produkciju biodizela su mikroalge.<sup>28</sup> Korištenjem postojeće opreme za proizvodnju biodizela iz biljnih i otpadnih ulja mogu se transesterifikacijom prevesti i lipidi iz stanica mikroalgi u biodizel.<sup>6</sup>

Koraci u proizvodnji biodizela (Slika 3.7.) iz mikroalgi uključuju uzgoj, izdvajanje, sušenje i koncentriranje mikroalgi, ekstrakciju lipida iz stanica mikroalgi i odvajanja triglicerida i slobodnih masnih kiselina iz sirovog lipida.<sup>28</sup> Sirovi lipid je sastavljen od 90-98 % triglicerida i malih količina monoglicerida i diglicerida, slobodnih masnih kiselina (1-5 %) i spojeva u tragovima poput fosfolipida, karotena, tokoferola, sumpornih spojeva i vode.<sup>27</sup>



Slika 3.7. Blok shema procesa proizvodnje biodizela iz lipida mikroalgi<sup>6</sup>

Transesterifikacija se odvija u tri različita uzastopna koraka, u prvom koraku trigliceridi se pretvaraju u digliceride, zatim digliceridi u monogliceride i u zadnjem koraku monogliceridi se pretvaraju u estere (biodizel) i glicerol (nusprodukt). Tokom reakcije transesterifikacije reagiraju ulja ili masti sa alkoholom (najčešće metanolom) u prisutnosti katalizatora (najčešće NaOH). Teorijski omjer alkohola i ulja je 3:1, ali u praksi se za bolje iskorištenje reakcije koristi omjer 6:1. Odnos sirovog lipida koji se unosi u reakciju i dobivenog biodizela je 1:1, što znači da se u teoriji iz 1 kg ulja može dobiti 1 kg biodizela.<sup>27</sup>

Postoji nekoliko načina proizvodnje biodizela od lipida mikroalgi: transesterifikacija u heterogenim uvjetima, transesterifikacija u homogenim uvjetima i *in situ* transesterifikacija.<sup>6</sup>

Najčešće korišten industrijski proces je transesterifikacija u homogenim uvjetima okoline s alkalnim katalizatorom poput natrijevog ili kalijevog hidroksida.<sup>27</sup> Uz transesterifikaciju ponekad dolazi i do procesa saponifikacije (reakcija između alkalnih katalizatora i masnih kiselina) zbog visokog udjela masnih kiselina. Time se smanjuje učinkovitost procesa transesterifikacije, prinos i izdvajanje biodizela. Saponifikacija se može izbjeći korištenjem kiselih katalizatora (poput sulfatne kiseline), te se tada obje reakcije odvijaju istodobno. Drugi način kojim se ostvaruju bolji prinosi i izbjegava proces saponifikacije je dvostupanjski proces u kojem je prvi stupanj kataliziran kiselim, a drugi lužnatim katalizatorom, ali su mu nedostaci dodatni troškovi.

Transesterifikacija u heterogenim uvjetima je područje koje još nije u potpunosti istraženo, ali njezine prednosti su lakše izdvajanje i pročišćavanje proizvoda (biodizela) i višestruka uporaba katalizatora. Najčešće korišteni katalizatori su kalcijev i aluminijev oksid, ali se mogu koristiti Mg-Zn i zeoliti.<sup>6</sup>

*In-situ* transesterifikacija mikroalgi uključuje kombinaciju ekstrakcije lipida iz stanica mikroalgi i transesterifikaciju, otapalo ima ulogu reaktanta i ekstrakcijskog sredstva.<sup>28</sup> Jedne od prednosti su joj smanjenje vremena i operativnih troškova proizvodnje biodizela, a i olakšano izdvajanje otapala. Otapala koja se najčešće koriste u *in-situ* transesterifikaciji su: heksan, metanol, toluen, diklormetan i klorofom. *In-situ* transesterifikacija se u potpunosti zaustavlja u prisutnosti većih količina vode.<sup>6</sup>

## 4. ZAKLJUČAK

Proizvodnju biogoriva iz mikroalgi odlikuju brojne prednosti. Mikroalge rastu značajno brže od tradicionalnih kultura za proizvodnju biogoriva. Za rast zahtijevaju samo sunčevu energiju i jednostavne nutritijente, dodatkom specifičnih nutritijenata i učinkovitom aeracijom stopa rasta im se može ubrzati. Jednostanični su organizmi koji ne zahtijevaju svježu pitku vodu i zemljište na kojem bi rasli čime se znatno pojednostavnjuje proizvodnja, a i time ostaje više zemljišta i kvalitetne vode za proizvodnju hrane. Zbog toga bi se veća količina hrane mogla koristiti za borbu protiv gladi u svijetu, a ne za proizvodnju biogoriva. Koristeći ugljikov dioksid (npr. iz industrijskih otpadnih plinova) za rast, mikroalge utječu i na smanjivanje ukupne emisije stakleničkih plinova. Mikroalge mogu koristiti otpadne vode za rast koristeći nitrate, nitrite, fosfate i druge spojeve. Neiskorištena biomasa na kraju procesa proizvodnje se može koristiti za proizvodnju etanola, metana ili kao organsko gnojivo s visokim omjerom dušika i fosfora ili se može spaliti. Ovisno o vrsti mikroalgi, iz biomase mikroalgi se mogu ekstrahirati spojevi s vrijednom primjenom u industrijskom sektoru poput masti, višestruko nezasićenih masnih kiselina, ulja, prirodnih boja, šećera, pigmenata, antioksidansa, bioaktivnih komponenti, ostalih finih kemikalija i biomase. Zbog velike raznolikosti derivata, mikroalge mogu unaprijediti veliki broj biotehnoških područja poput proizvodnje biogoriva, kozmetičkih, farmaceutskih i prehrambenih proizvoda.

Mikroalge postaju sve zanimljivija sirovina za proizvodnju biodizela (zbog visokog sadržaja lipida), ali i drugih tipova obnovljivih goriva poput metana, biovodika, etanola i drugih. Mnogi kriteriji utječu na kvalitetu biodizela iz mikroalgi, najznačajniji su: izbor optimalnih uvjeta uzgoja mikroalgi, fiziološki potencijal mikroalgi, izbor adekvatne konstrukcije bioreaktora i postupci izdvajanja lipida iz biomase mikroalgi. Težimo postizanju ekonomski i ekološki održivog bioprocesa.

No, uz sve ove prednosti proizvodnja biodizela iz biomase mikroalgi ima i svoje mane. Sojevi mikroalgi koje bi mogle davati najveće prihode lipida nisu dovoljno istraženi. Bioreaktori ne mogu biti velikih volumena zbog njihove potrebe za svjetlosti tokom fotosinteze. Potrebna je optimizacija procesa izdvajanja i razvoj novih tehnologija da bi biodizel proizveden iz mikroalgi bio financijski isplativ i mogao konkurirati fosilnim gorivima.

## 5. LITERATURA

1. <http://www.tehno-dom.hr/obnovljivi-izvori-energije/energija-biomase> (pristup kolovoz 2016.)
2. <http://uradi-sam.hr/files/images/proizvodi/sezonski-artikli/zima/briket-drveni/briket-drveni-140252.jpg> (pristup kolovoz 2016.)
3. <http://www.sesalnik-za-pelete.com/images/peleti.jpg> (pristup kolovoz 2016)
4. Labudović, B., Osnove primjene biomase, ENERGETIKA MARKETING, Zagreb, 2012.
5. <http://eko.zagreb.hr> (pristup kolovoz 2016.)
6. Rezić, T., Filipović, J., Šantek, B., Mikroalge – potencijalni izvor lipida za proizvodnju biodizela, Hrvatski časopis za prehrambenu tehnologiju, biotehnologiju i nutricionizam, 9 (2014) 26-36.
7. <http://www.izvorienergije.com> (pristup rujan 2016.)
8. Veillette, M., Chamoumi, M., Nikiema, J., Faucheux, N., Heitz, M., Production of Biodiesel from Microalgae, *Advances in Chemical Engineering*, 10 (2012) 245-260.
9. <http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/290173.html> (pristup rujan 2016.)
10. [http://www.blcleathertech.com/images/db/dt\\_right-column/42/biodiesel.jpg](http://www.blcleathertech.com/images/db/dt_right-column/42/biodiesel.jpg) (pristup rujan 2016.)
11. [http://repozitorij.fsb.hr/708/1/16\\_07\\_2009\\_zavrzni\\_rad-ivanvlah-0035154277.pdf](http://repozitorij.fsb.hr/708/1/16_07_2009_zavrzni_rad-ivanvlah-0035154277.pdf)

12. Sinčić, D., Biodizel svojstva i tehnologija proizvodnje, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb, 2008.
13. Šljivac, D., Šimić, Z., Obnovljivi izvori energije: Najvažnije vrste, potencijal i tehnologija, Fakultet elektrotehnike i računarstva, Zagreb, 2009.
14. Kim, S., Handbook of Marine Microalgae Biotechnology Advances, Academic press, New York, 2015.
15. [www.fuelcells.org](http://www.fuelcells.org) (pristup rujan 2016.)
16. [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/1/1e/Goriva\\_%C4%87elija.gif/300px-Goriva\\_%C4%87elija.gif](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/1/1e/Goriva_%C4%87elija.gif/300px-Goriva_%C4%87elija.gif) (pristup rujan 2016.)
17. Gouveia, L., Microalgae as a Feedstock for Biofuels, Springer, London, 2011.
18. [http://www.izvorienergije.com/pictures/static\\_content/biofuel\\_production\\_from\\_algae/algae\\_farm.jpg](http://www.izvorienergije.com/pictures/static_content/biofuel_production_from_algae/algae_farm.jpg) (pristup rujan 2016.)
19. <https://mikrosvijet.files.wordpress.com/2012/02/navicula-pinnularia.jpg> (pristup rujan 2016.)
20. [http://zdorovmnogolet.ru/wp-content/uploads/2014/02/spirulina\\_big-e1434479741371-300x300.jpg](http://zdorovmnogolet.ru/wp-content/uploads/2014/02/spirulina_big-e1434479741371-300x300.jpg) (pristup rujan 2016.)
21. <http://thescienceofeating.com/wp-content/uploads/2012/04/Book-Chlorella.jpg> (pristup rujan 2016.)
22. [http://www.diatom.org/lakes/taxa/chryso/Dinobryon/divergens/Dinobryon-divergens\\_025-100.jpg](http://www.diatom.org/lakes/taxa/chryso/Dinobryon/divergens/Dinobryon-divergens_025-100.jpg) (pristup rujan 2016.)

23. Chisti, Y., Biodiesel from microalgae, *Biotechnology Advances*, 25 (2007) 294-306.
24. Pulz, O., Gross, W., Valuable products from biotechnology of microalgae, *Appl Microbiol Biotechnol*, (2004) 65: 635–648.
25. Becker, E. W., Micro-algae as a source of protein, *Biotechnology Advances* 25 (2007) 207–210.
26. <http://holisticwellness.ca/wp-content/uploads/2014/09/spirulina.jpg> (pristup rujan 2016.)
27. Mata, T. M., Martins, A. A., Caetano, N. S., Microalgae for biodiesel production and other applications: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (2010) 217–232.
28. Bux, F., *Biotechnological Applications of Microalgae Biodiesel and Value-Added Products*, CRC Press Taylor & Francis Group, New York, 2013.
29. [http://svet-biologije.com/wp-content/uploads/2014/08/Pour\\_seeded\\_agar\\_P7231208md.jpg](http://svet-biologije.com/wp-content/uploads/2014/08/Pour_seeded_agar_P7231208md.jpg) (pristup rujan 2016.)
30. Tsaloglou, M. N., *Microalgae Current Research and Applications*, Caister Academic Press, U.K., 2016.
31. <http://www.owasa.org/Data/Sites/1/media/whatwedo/wastewaetr%20collection%20and%20reatment/ab%20and%20plant%202.jpg> (pristup rujan 2016.)
32. <http://www.aquavmv.hr/media/flokulacija.jpg> (pristup rujan 2016.)
33. <http://www.uni-bielefeld.de/biologie/AlgaeBiotechnology/images/lipids.jpg> (pristup rujan 2016.)

## 6. ŽIVOTOPIS

Ivana Čevič rođena je 19. veljače 1992. godine u Splitu. Završila je Osnovnu školu Antuna Mihanovića - Petropoljskog u Drnišu. Nakon završene osnovne škole upisala je Srednju školu Ivana Meštrovića u Drnišu, smjer Opća gimnazija. 2010. godine je maturirala i upisala se na Prirodoslovno matematički fakultet, smjer Kemija, s kojeg se ispisala 2012. godine. Smjer Ekoinženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije je upisala 2013. godine.