

# Utjecaj na okoliš proizvodnje biogoriva iz algi

---

Radetić, Antonela

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

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:149:213462>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-01**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Antonela Radetić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Antonela Radetić

UTJECAJ NA OKOLIŠ PROIZVODNJE BIOGORIVA IZ ALGI

ZAVRŠNI RAD

Mentor: izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

Članovi povjerenstva:

Prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Prof. dr. sc. Veljko Filipan

Zagreb, rujan 2022.

*Zahvaljujem se mentoru izv.prof.dr.sc Vladimiru Dananiću na pristupačnosti, povjerenju i stručnoj pomoći pri izradi završnog rada. Također se zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima koji su mi svo ovo vrijeme bili potpora i vjerovali u mene, te dragom Bogu na daru strpljenja i razboritosti.*

## SAŽETAK

Podizanje svijesti o adekvatnoj proizvodnji biogoriva danas je od iznimne važnosti za buduću ekološku i ekonomsku perspektivu. Osim same proizvodnje, izrazito je bitno unaprijediti postojeće te osmisliti nove povoljne postupke proizvodnje biogoriva koji ne zahtijevaju velike investicije niti dodatno onečišćuju okoliš.

Danas se sve više govori o biogorivima treće generacije, točnije biogorivima proizvedenim iz algi za koja je poznato da svojom proizvodnjom u osjetno manjoj mjeri utječu na okoliš i njegove aspekte. Kao primjer takvog goriva možemo uzeti biodizel proizveden iz lipida mikroalgi. Takvom biodizelu prethode procesi proizvodnje mikroalgi, izdvajanja mikroalgi i sušenja, razbijanja stanica i ekstrakcije lipida te njihove transesterifikacije. Svaki od pojedinih procesa može imati negativan utjecaj na okoliš ne provodi li se odgovorno i na adekvatan način. Prilikom proizvodnje biogoriva potrebno je posvetiti pažnju izboru mikroalgi, odgovarajućoj hranjivoj podlozi, potencijalnim bioreaktorskim sustavima, uvjetima vođenja procesa te metodama izdvajanja biomase i pročišćavanju lipida.

Prilikom proizvodnje potrebno je konstantno pratiti promjene u ekosustavu. Poznato nam je da su alge indikatori stanja okoliša te prve reagiraju prilikom narušavanja ekosustava. Jedna od njihovih reakcija je pojava masovnog cvjetanja algi tijekom promjene vremenskih uvjeta ili povećanog dotoka hranjivih tvari.

U ovom radu se pokušalo detaljnije predstaviti važnost upotrebe biomase i biogoriva nad fosilnim gorivima, značaj algi te sam utjecaj na okoliš proizvodnje biogoriva iz algi.

*Ključne riječi:* biomasa, biogorivo, alge, mikroalge, okoliš, transesterifikacija

## **ABSTRACT**

Raising awareness of adequate biofuel production today is of exceptional importance for the future environmental and economic perspective. In addition to the production itself, it is extremely important to improve the existing ones and to design new favorable biofuel production processes that do not require large investments or further pollution of the environment.

Today, there is more and more talk about third-generation biofuels, namely biofuels produced from algae, which are known to have a noticeably smaller impact on the environment and its aspects through their production. As an example of such a fuel we can take biodiesel produced from the lipid microalgae, such biodiesel is preceded by the processes of microalgae production, extraction of microalgae and drying, the breaking of cells and the extraction of lipids and their transesterification. Each of the individual processes can have a negative impact on the environment if it is not carried out responsibly and adequately. When producing biofuels, it is necessary to pay attention to the choice of microalgae, the appropriate nutrient base, potential bioractory systems, process management conditions and biomass extraction methods and lipid purification.

When producing, it is necessary to constantly monitor changes in the ecosystem. We know that algae are indicators of the state of the environment and are the first to react when disrupting ecosystems. One of their reactions is the appearance of mass algae blooms during a change in weather conditions or an increased inflow of nutrients.

In this thesis I tried to present in more detail the importance of the use of biomass and biofuels over fossil fuels, the importance of algae and the very impact on the environment of biofuels production from algae.

*Keywords:* biomass, biofuel, algae, microalgae, environment, transesterification

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. BIOMASA.....	2
2.2. BIOGORIVA .....	4
2.2.1. Biogoriva prve generacije .....	5
2.2.2. Biogoriva druge generacije .....	7
2.2.3. Biogoriva treće generacije.....	8
2.3. ALGE.....	9
2.3.1. Značaj algi .....	11
2.3.2. Cvjetanje algi.....	12
2.4. BIOGORIVO IZ ALGI.....	13
2.4.1. Uzgoj mikroalgi.....	14
2.4.2. Biodizel iz mikroalgi .....	16
2.4.3. Bioetanol iz mikroalgi .....	19
3. RASPRAVA .....	21
3.1. UTJECAJI NA OKOLIŠ I OGRANIČENJA.....	21
3.1.1. Vodeni resursi.....	21
3.1.2. Korištenje zemljišta i položaj .....	21
3.1.3. Upotreba hranjiva i gnojiva.....	21
3.1.4. Gnojidba ugljikom.....	22
3.1.5. Unos fosilnih goriva .....	22
3.1.6. Eutrofikacija .....	22
3.1.7. Genetski modificirane alge.....	23
3.1.8. Toksičnost algi.....	23
3.2. USPOREDBA BIODIZELA .....	24
4. ZAKLJUČAK .....	26
5. LITERATURA.....	27

# 1. UVOD

Biogoriva opisujemo kao goriva dobivena preradom biomase. Danas nam je poznato više načina dobivanja biogoriva neposrednim putem od kojih ćemo se detaljnije osvrnuti na proizvodnju biogoriva iz biljaka, točnije iz algi. Sve češće možemo čuti kako biogoriva u usporedbi s fosilnim gorivima imaju veliku prednost zbog manje emisije štetnih plinova i otpadnih voda, no postoje li i neki nedostaci proučiti ćemo detaljnije u nastavku. [1] Govorimo li o algama, opisat ćemo ih kao autotrofne organizme među kojima razlikujemo crvene, smeđe, modre, međutim najčešće je riječ o zelenim algama. Njihov nastanak i razvoj povezan je s vodom te ih danas uglavnom pronalazimo u vodenoj sredini dok ih dijelom možemo naći na vlažnim i osvijetljenim kopnenim područjima kao posljedicu evolucijske prilagodbe životu na kopnu. [2] Alge su obećavajuća sirovina za proizvodnju biogoriva, međutim postoje mnoge prepreke prilikom masovne proizvodnje algi kao što su opskrba ugljikom, opskrba vodom i zahtjevi za zemljištem. Detaljnije o biogorivu, algama, njihovoj povezanosti te utjecaju na okoliš prikazano je u sljedećim cjelinama ovog završnog rada.



## 2. OPĆI DIO

### 2.1. BIOMASA

Biomasa je obnovljivi izvor energije biološkog porijekla koji se pojavljuje u različitim oblicima, točnije sva organska tvar nastala rastom biljaka i životinja. Biomasa se može pretvoriti u biogoriva, bioenergiju, kemikalije i materijale na biološkoj osnovi različitim biološkim i kemijskim procesima. Njezina velika prednost je obilnost i ugljična neutralnost u usporedbi s fosilnim gorivima zbog čega bi biomasa trebala postati primarni izvor energije u nadolazećem periodu čime bi se osjetno smanjila emisija stakleničkih plinova i znatnije bi se potaknula bioekonomija. [3]

Izvore biomase možemo podijeliti u nekoliko osnovnih kategorija:

**Šumska biomasa** koja se sastoji od ostataka i otpada koji su posljedica gospodarenja šumama, krajnji proizvod dobiven je tretiranjem šumskih ostataka fizikalnim ili kemijskim procesima. Šumska biomasa koristi se za grijanje i tu ubrajamo: brikete, ogrjevno drvo, pelete (Slika 1.) i drvne sječke.



Slika 1. Grijanje na pelet – ekološki prihvatljiva opcija [4]

**Biomasa iz drvne industrije** sastoji se od ostataka piljenja, drobljenja i slično te se može upotrijebiti kao sirovina za proizvodnju briketa i peleta ili kao gorivo u vlastitim kotlovima. Ima manji postotak vlage od šumske biomase što ju čini povoljnijom, također ekonomski je isplativija zbog manjih troškova održavanja i gospodarenja otpadom.

**Biomasa iz poljoprivrede** ovisi o stanju zemlje i o razdoblju u kojem se nisu obavljale poljoprivredne aktivnosti. U ovu kategoriju ubrajamo slamu, stabljike kukuruza, sjeme i ostatke voća i ulja. Opisujemo ju kao heterogenu biomasu niske kalorijske vrijednosti, visokog sadržaja vlage i različitih primjesa.

**Životinjski otpad** u koji ubrajamo stajski gnoj, izmet te otpad nastao mesarskom obradom stoke. Proces anaerobnog truljenja zadužen je za proizvodnju bioplina koji sadrži 60% metana, 35% CO<sub>2</sub> i 5% smjese vodika, dušika, sumporovodika, CO, kisika, amonijaka i vodene pare. Ogrjevna vrijednost je proporcionalna količini metana.

**Energetski usjevi** poznati su po visokom prinosu uz razmjerno niska ulaganja. Najveća prednost je korištenje otpadnih voda, upotreba gnojiva i sedimenata te izbjegavanje viškova poljoprivredne proizvodnje.

**Otpadna biomasa** u koju ubrajamo mulj iz kolektora otpadnih voda, biomasu iz parkova i vrtova te zeleni dio komunalnog otpada.

Spaljivanjem biomase, CO<sub>2</sub> koji je apsorbiran u biljkama se jednostavno vraća u atmosferu te nema otpuštanja istog uz poštivanje održivog ciklusa rasta i sječe. Pojednostavljeno, možemo reći da je takav proces ugljik-neutralan tj. da se CO<sub>2</sub> koji je apsorbiran iz zraka za vrijeme rasta biljaka, vraća natrag u zrak za vrijeme njihovog izgaranja. Takav sustav ima veliku ulogu u kontroli klimatskih promjena.

Govorimo li o biomasi, možemo se dotaknuti i raznih socijalno-ekonomskih posljedica kao što su povećan broj novih radnih mjesta, a samim time i zaposlenih osoba, povećanje ekonomske djelatnosti na lokalnoj i regionalnoj razini, povećana prodaja biogoriva od biomase što za posljedicu ima veće prihode u poljoprivredi, šumarstvu i drvnoj industriji. Najveća prednost je značajan utjecaj na zaposlenost tj. stvaranje velikog broja novih radnih mjesta što je i razvijene zemlje Europske Unije i Svijeta potaknulo na podupiranje projekata koji se temelje na korištenju energija iz biomase.[5]

Po podacima iz 2012. godine možemo zaključiti da su zemlje jugoistočne Europe posvećivale minimalno pažnje i važnosti proizvodnji biogoriva iz biomase o čemu govore podaci o udjelu biomase i obnovljivih izvora energije u proizvodnji primarne energije. (Tablica 1.). Možemo opaziti kako je Crna Gora zemlja koja ima najveći udio obnovljivih izvora energije u potrošnji te najveći postotak udjela biomase, dok je suprotno tome Ukrajina na posljednjem mjestu sa

minimalnim postotkom u obje kategorije. Hrvatska je u to vrijeme bilježila također male vrijednosti mjerenja te je imala prostora za daljnje obrazovanje i unaprjeđenje. [6]

*Tablica 1. Prikaz udjela biomase i obnovljivih izvora energije u proizvodnji primarne energije u 2012. [6]*

Zemlja	Proizvodnja primarne energije u 2012., TJ	Udio obnovljivih izvora energije u potrošnji, %	Udio biomase u potrošnji energije, %
Hrvatska	176 790,001	11,71	5,85
Srbija	605 495,00	13,01	7,08
Bosna i Hercegovina	279 259,00	8,07	2,64
Crna Gora	44 463,00	28,95	16,99
Ukrajina	5 135 570,00	1,63	0,81
Kosovo	99 185,00	10,82	10,45

## 2.2. BIOGORIVA

Biogoriva su tekuća ili plinovita transportna goriva dobivena preradom biomase. Služe kao obnovljiva alternativa fosilnim gorivima u prometnom sektoru Europske Unije s ciljem smanjenja emisija stakleničkih plinova.[7] Veliku ulogu u proizvodnji ima ekonomija kao i ekološki i društveni učinci čijim se praćenjem nastoji promicati sigurna proizvodnja i održivi razvoj. Proizvodnju biogoriva povezujemo s različitim vrstama biomase prema kojima biogoriva možemo podijeliti u tri generacije; prva, druga i treća generacija. Svaku od navedenih vrsta biomase moguće je pretvoriti u biodizel, bioplin, bio ulje, alkohol ili bio proizvode provodeći biokemijske, termokemijske i hidrotermalne procese.[8] Biogoriva moguće je proizvesti neposredno iz biljaka ili posredno iz industrijskog, komercijalnog, poljoprivrednog ili domaćeg otpada. Poznate su nam tri osnovne metode proizvodnje biogoriva :

1. *Spaljivanje suhog organskog otpada* - (slama, drvo, treset, kućanski, industrijski i poljoprivredni otpad)

2. *Fermentacija mokrog otpada* – bez prisutnosti kisika kako bi kao produkt dobili biogorivo sa 60% metana (gnojiva životinjskog podrijetla)
  3. *Fermentacija šećerne trske ili kukuruza* – proizvodnja alkohola i estera (najpoznatija)
- [1]

Prednosti upotrebe biogoriva najvećim su dijelom ekološke i strateške. Značajno se smanjuje ovisnost o fosilnim gorivima, ne sadrže sumporove spojeve niti aromatske ugljikovodike (benzen) koji su izrazito štetni za okoliš, biorazgradljiva su, te je moguće postići visoku kvalitetu goriva (oktanski broj >105, cetanski broj >55). Također stvaraju znatno manje CO<sub>2</sub> i drugih stakleničkih plinova i odmah su primjenjiva što znači da nisu potrebne značajnije promjene na standardnom motoru niti na postojećoj distributivnoj infrastrukturi. Moguće je provesti i decentraliziranu proizvodnju na farmama i poljoprivrednim gospodarstvima čime sami korisnici imaju niže troškove, veću neovisnost, poboljšanu kvalitetu, racionalnije gospodarenje energijom te u konačnici smanjenu potrošnju električne energije i plina.[9]

Biogoriva možemo podijeliti u tri generacije kao što smo već prethodno naveli. Biogoriva prve generacije proizvode se iz sirovina koje se mogu koristiti i za prehranu ljudi i životinja i nazivaju se još konvencionalna goriva. Biogoriva druge generacije ili napredna biogoriva proizvode se iz nejestivih sirovina i otpada i ne predstavljaju konkurenciju proizvodnji hrane dok su alge biogoriva treće generacije, tj. tehnologija u razvoju. [10]

### **2.2.1. Biogoriva prve generacije**

Prva generacija biogoriva dobiva se fermentacijom škroba iz kukuruza, pšenice, raži ili krumpira odnosno šećera iz šećerne trske ili repe. Na taj način se proizvode bioetanol i bioplin dok se biodizel proizvodi transesterifikacijom biljnih ulja i životinjskih masti. [11]

#### ***ETANOL (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)***

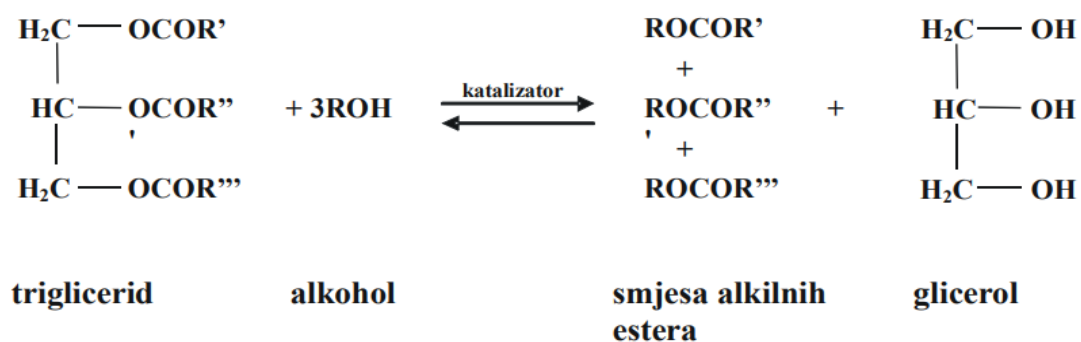
Etanol ili etilni alkohol definiramo kao prozirnu tekućinu, specifičnog okusa i karakterističnog ugodnog mirisa. Najčešći je sastojak alkoholnih pića poput piva, vina i konjaka. Ima ulogu u automobilima kao antifriz te se koristi u termometrima kao tekućina na temperaturi ispod minus 40°C. Etanol koji se koristi u komercijalne svrhe sadrži 95% etanola i 5% vode, voda se može ukloniti pomoću određenog enzima te je moguće dobiti 100% - tni etanol. Kao što je prethodno spomenuto najstariji način dobivanja etanola je fermentacija šećera, na taj način se i dalje dobivaju sva alkoholna pića i više od polovice industrijskog etanola. Škrob koji nalazimo u

krumpiru, kukuruzu i drugim žitaricama uz pomoć enzima kvasca i drugih enzima pretvara se u etanol i ugljični dioksid. Najpoznatija metoda proizvodnje etanola naziva se DRY-MILL metoda i provodi se u nekoliko faza:

- Mljevenjem kukuruza ili neke druge žitarice dobiva se prah
- Prah pomiješamo sa vodom i enzimima, smjesu u peći visoke temperature pretvaramo u tekućinu (u ovom procesu veliku ulogu imaju enzimi koji otapaju žitne spojeve)
- Ohlađenu tekućinu miješamo s drugim enzimom čiji je zadatak pretvoriti škrob u šećer koji kasnije fermentira i pretvara se u alkohol
- U mješavinu šećera dodaje se kvasac prilikom čega počinje proces fermentacije i šećer se otapa na etanol i ugljični dioksid
- Odvajamo etanol
- Od odvojenog etanola odvajamo vodu dehidracijom
- Etanolu dodajemo malu količinu benzina kako bi ga učinili nepitkim [1]

## **BIODIZEL**

Biodizel je monoalkilni ester nižih alkohola i dugolančanih masnih kiselina iz ulja ili masti biljnog ili životinjskog porijekla. Ne dobivamo ga esterifikacijom masnih kiselina, već transesterifikacijom (slika 2.) njihovih estera s glicerolom, tj. ulja i masti s pomoću metanola. [11] U Europi se najviše proizvodi iz uljane repice, korištenog jestivog ulja i životinjske masti. Biodizel je biorazgradiv, a njegovim izgaranjem moguće je dobiti gotovo jednako energije kao i korištenjem običnog dizela. [10]



Slika 2. -Transesterifikacija ulja i biodizel [12]

Širok je popis prednosti biodizela, navest ćemo samo neke od njih. Sirovine za biodizel su obnovljive i u osjetno manjoj mjeri pridonose globalnom zatopljenju zbog zatvorenog kruga ugljikova dioksida. Također je bolje razgrađiv od ulja iz kojih je napravljen i sigurniji je za rad s obzirom da mu je plamište iznad temperature od 100 °C dok je kod petrodizela to iznad 55°C. Koristi se i kao dodatak fosilnom dizelu u vrlo malim količinama, 1-2 %, što poboljšava mazivost a problem je današnjih goriva s veoma malim udjelom sumpora.

Nedostaci biodizela primjećuju se prilikom skladištenja kada dolazi do oksidacijskih procesa i stvaranja nakupina koje ometaju ubrizgavanje goriva, također često dolazi do začepjenja filtera zbog izlučivanja kristalića estera zasićenih masnih kiselina pri nižim temperaturama ili zbog produkata nastalih otapanjem taloga u spremnicima goriva. Biodizel ima i redukcijska svojstva zbog kojih se izbjegava kontakt s metalima (bronca, bakar) i zbog svojih dobrih svojstava kao otapalo moguć je nepovoljan utjecaj na gume i lakove, točnije na materijal od kojeg su napravljene cijevi. [11]

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

Druga generacija biogoriva za razliku od prve generacije ne koristi izvore hrane kao osnovicu za proizvodnju goriva već su dobivena preradom šumskog i poljoprivrednog otpada. Veliki su potencijal za znatno smanjenje koncentracije CO<sub>2</sub>, a pod njih ubrajamo biometanol, Fischer-Tropsch dizel, biohidrogen, bio DME (dimetileter), DMF (dimetilformamid), HTU dizel i mješavine alkohola. [1]

#### ***BIOMETANOL***

Moguće ga je proizvesti iz sintetičkog plina koji se dobiva iz biomase te se zbog izrazito visokog oktanskog broja može koristiti kao zamjena za naftu kod motora na iskru. Potrebno je uzeti u obzir niski tlak isparavanja, nisku energiju gustoće i nepodudarnost s materijalima u motoru. Gori nevidljivim plamenom i otrovan je, zbog toga je potreban dodatan oprez. [1]

#### ***FISCHER TROPSCH DIZEL***

Ugljikov monoksid i vodik se katalitičkom kemijskom reakcijom pretvraju u tekući ugljikovodik različitih oblika prilikom čega se upotrebljavaju katalizatori poput željeza ili kobalta. Osnovni cilj je proizvodnja sintetičke zamjene nafti, prvenstveno od ugljena ili prirodnog plina te upotreba kao sintetičko ulje za podmazivanje ili sintetičko gorivo. [1] Fischer

Tropsch dizel ima vrlo visok cetanski broj zbog velike zastupljenosti alkana. Mješavina Fischer Tropschovog dizela i konvencionalnog dizela prodaju se kao vrhunski proizvodi u Europi. [13]

### **BIOVODIK**

Vodik pogoduje ekološkoj i energetskej održivosti i igra veliku ulogu u ublažavanju globalnih klimatskih promjena i energetske krize. Proizvodnja biovodika iz mikroalgi predstavlja vrlo atraktivan pristup bez negativnog utjecaja na okoliš. Poznato je više mehanizama proizvodnje biovodika iz mikroalgi koji podrazumjevaju izravnu biofotolizu, neizravnu biofotolizu, foto fermentaciju i tamnu fermentaciju. Tamna fermentacija se smatra najboljom jer može uzastopno generirati vodik i neovisna je o Sunčevoj energiji. Najjači enzim za proizvodnju biovodika je [Fe-Fe]-hidrogenaza. [14]

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



*Slika 3. – Biogoriva treće generacije [15]*

U kategoriju treće generacije ubrajamo biogoriva proizvedena iz algi. Jedno od istraživanja dokazalo je da alge mogu proizvesti i do trideset puta više energije po hektaru zemljišta od žitarica (Tablica 2.), no velika prednost je i njihova biorazgradivost što ih čini bezopasnima za okoliš u slučaju izljevanja. [1] Ciklus rasta i žetve mikroalgi je vrlo kratak i popraćen je vrlo visokom stopom rasta. Za rast mikroalgi također nije potrebno visoko kvalitetno poljoprivredno zemljište i zbog niza prednosti trenutno se smatraju odličnim rješenjem za proizvodnju biogoriva, prevladavajući tako nedostatke prve i druge generacije. Mikroalge mogu pružiti različite vrste biogoriva, neka od njih su biodizel, biovodik i bioetanol. [16]

Tablica 2. Trenutni prinosi biogoriva iz različitih biomasa [16]

Prinos nafte	Litra/hektar/godina	Barel/hektar/godina
Soja	400	2,5
Suncokret	800	5
Repica	1 600	10
Palmino ulje	6 000	36
Mikroalge	60 000-24 0000	360-1 500

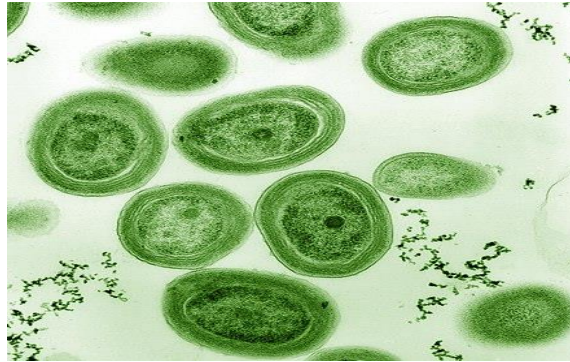
## 2.3. ALGE

Alge su, općenito rečeno, svi autotrofni organizmi na nižem razvojnem stupu koji u svom tijelu sadrže klorofil od kojih veći dio algi ima zelenu boju. Neke od algi su smeđe, modre i crvene jer je klorofil prekriven drugim pigmentima. Alge u okviru carstva *Procaryota* pripadaju carstvu *Monera*, a dijelom, u okviru carstva *Eucaryota*, carstvima *Protista* i *Vegetabilia*. Najveći broj algi danas i dalje pronalazimo u vodi, dok su se neke tijekom evolucije prilagodile životu izvan vode i možemo ih naći na vlažnim i osjetljivim staništima. One alge koje su pričvršćene za beton nazivamo bentos, dok alge koje lebde ili plutaju u vodi čine plankton. Osnovni su primarni proizvođači organskih tvari u vodi i imaju važnu ulogu u prozračivanju vodenih biotopa, a kisik koji nastaje procesima fotosinteze služi vodenim organizmima za disanje. Alge su jako važne jer su indikatori stanja okoliša te prve reagiraju i omogućuju predviđanje promjene u ekološkom sustavu prije nego se on naruši. [2]

**Cijanobakterije ili modrozeleni alge** pripadaju carstvu *Monera* i definiramo ih kao najstariju skupinu fotoautotrofnih organizama srodnu bakterijama. Većinom su modrozeleni, vrlo sitni jednostanični ili nitasti organizmi čije stanice nemaju pravu jezgru, nego je jezgrin nukleoid u izravnom kontaktu s centropoplazmom. [2] Obuhvaćaju oko 2000 vrsta u 150 rodova, sa širokim rasponom oblika i veličina. Od posebnog su interesa u području upravljanja kvalitetom vode budući da proizvode spojeve različitih okusa i mirisa te su poznate po cvjetanju. Različite vrste cijanobakterija također su interesantne budući da se uzgajaju kao izvor hrane, stočne hrane, gnojiva i za zdravstvene potrebe. [17] Jedan od primjera cijanobakterija je *Rivularia* koja taloži vapnenac u želatinozne tokove čija je posljedica stvaranje sedri kao na Plitvičkim jezerima. [2],



a poznata je i *Prochlorococcus* (slika 4.), morska cijalobakterija koja proizvodi veliki dio svjetskog kisika. [18]



Slika 4. – *Prochlorococcus* [19]

**Zelene alge (*Chlorophyta*)** obuhvaćaju mikroskopski sitne, jednostanične oblike koji žive u kolonijama ili samostalno, nerazgranjene ili razgranjene nitaste alge koje mogu tvoriti busenčice, te one još složenije građe čije tijelo nalikuje tijelu razvijenih biljaka. Imaju izrazito zelenu boju zbog pigmenta klorofila (a i b) koji prevladavaju nad karotinom i ksantofilom. Poznato je preko 10 000 vrsta podijeljenih u 9 redova i većina ih obitava u slatkim vodama. Na Jadranu su zastupljeni klobučić (*Acetabularia*) i morska salata (*Ulva*) dok se u posljednje vrijeme sve više pažnje posvećuje kaulerpi (Slika 5.) (*Caulerpa taxifolia*). [2]

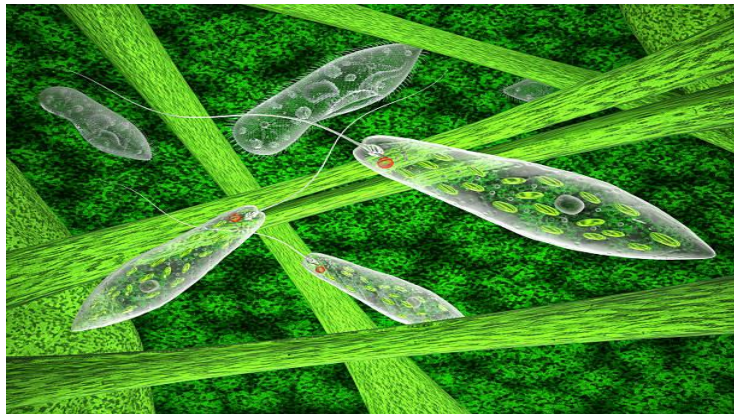


Slika 5. - *Caulerpa taxifolia* [20]

**Alge kremenjašice ili dijatomeje (*Bacillariophyta, Diatomeae*)** pripadaju jednostaničnim protistima, sadrže klorofil a i c, beta – karotin i različite ksantofile. Mogu biti samostalni ili se povezuju u vrpčaste ili lepezaste oblike. Stanična stijenka ukrašena kremenom građena je od

dviju ljuštura koje su spojene poput kutije i poklopca. Ljušture uginulih kremenjašica na poslijetku padaju na dno mora gdje stvaraju dijetomejski mulj. [2]

**Zeleni bičaši ( *Euglenophyta* )** su jednostanični protisti koji se pokreću najčešće s dva bića, a najpoznatiji i najznačajniji predstavnik je *Euglena* (Slika 6.) koja u nepovoljnim uvjetima odbacuje bičeve i prelazi na životinjski način prehrane, tj. nastaju ciste koje podnose duže isušivanje. Najčešće ih nalazimo u stajačicama koje su bogate hranjivim tvarima gdje je česta pojava masovno razmnožavanje prilikom čega se voda oboji u zeleno. [2]



Slika 6. – *Euglena* [21]

### 2.3.1. Značaj algi

Alge procesom fotosinteze stvaraju organske molekule iz ugljikovog dioksida i vode koristeći pritom Sunčevu svjetlost. Poput kopnenih biljaka, alge predstavljaju osnovu hranidbenog lanca i omogućavaju postojanje gotovo cijelog morskog života uključujući: kitove, kornjače, jastoge, hobotnice... Njihov veliki značaj odnosi se na činjenicu da procesom fotosinteze proizvode od 30 do 50 % globalnog kisika koji je dostupan ljudima i životinjama za disanje, također modifikacijom bakterija nastaju sirova nafta i prirodni plin kao ostatci produkata fotosinteze. Danas sve češće možemo čuti kako se ekstrakti algi koriste u pripremi hrane i u farmaceutskoj industriji, dok je konzumacija algi stoljećima poznata u prehrani istočnoazijskih i pacifičkih otočnih društava. Stanične stijenke mnogih morskih algi sadrže fikokoloide koje je moguće ekstrahirati vrućom vodom. Poznata su tri glavna fikokoloida, alginat koji se primarno ekstrahira iz smeđih morskih algi, agar (Slika 7.) i karagenan koji se ekstrahiraju iz crvenih morskih algi. Za ljude i životinje konzumiranje fikokoloida je u potpunosti sigurno, a mnogi se koriste u širokoj paleti pripremljene hrane, poput gotovih kolača, nadjeva te umjetnih mlječnih preljeva. Alginske kiseline sastojci su sladoleda čija je uloga sprječavanje stvaranja kristala

leda, u sirupima se koriste kao emulgatori i zgušnjivači dok ih nalazimo i u bombonima kao punila. Stoljećima su se morske alge također koristile i kao poljoprivredna gnojiva budući da osušene sadrže gotovo 50 % mineralnih tvari te makro i mikro nutrijenata koji potiču snažan rast biljaka. [22]



Slika 7. Agar – alternativa za želatinu [23]

### 2.3.2. Cvjetanje algi

Cvjetanje algi ili možda poznatije kao cvjetanje mora (Slika 8.) je prirodna pojava koja se javlja pri određenim vremenskim uvjetima od kojih možemo izdvojiti promjenu temperature mora ili obilnije oborine osobito u proljetnom razdoblju, popraćene povećanim unosom hranjivih soli dušika i fosfora koji služe kao hrana za fitoplanktone. Sluzava zelena nakupina uglavnom se nalazi na površini i izaziva neugodnosti za kupaće, ali isto je tako potpuno bezopasna za ljudsko zdravlje ako je riječ o bakteriološki čistom moru. Cvjetanje se proteže kroz čitavi vodeni stupac, ali je intenzivnije izraženo u površinskom sloju zbog jačeg intenziteta svjetla. [24] Na pitanje doprinosi li čovjek svojim negativnim djelovanjem na okolinu porastu intenziteta cvatnji, sa velikom sigurnošću možemo reći da da. Uz čovjeka veliki utjecaj također imaju i globalne klimatske promjene. Cvjetanje toksičnih fitoplanktonskih organizama, koji za svoje razmnožavanje koriste velike količine kisika, može biti uzrok masovnom trovanju riba, ptica, pa čak i ljudi. Na našem području, točnije na Jadranu takvu pojavu smo prvi puta zabilježili 1729. godine od kada se periodički pojavljuje otprilike svakih 10 – ak godina i privlači sve veću pažnju brojnih znanstvenika. Uzročnici štetnog cvjetanja najčešće su organizmi iz skupine dinoflagelata, manjim dijelom organizmi iz skupine dijatomeja te cijanobakterije (modrozeleno alge). Fikotoksini koji su izlučeni od strane fitoplanktonskih organizama u ljudski organizam najčešće ulaze preko probavnog sustava dok je moguć unos i dišnim putevima te preko kože.



Postoje različiti tipovi trovanja od kojih je poznato da cvjetanje dinoflagelata može prouzročiti pojavu nekoliko tipova toksičnosti, PSP (Paralitičko trovanje školjkašima), NSP (Neurotoksično trovanje školjkašima)... Za cvatnju dijatomeja karakteristično je ASP (Amnezičko trovanje školjkašima). Fikotoksini koji su vezani uz cvjetanje cijanobakterija djeluju na kožu i dišni sustav. [25]



Slika 8. – Štetno cvjetanje algi [26]

## 2.4. BIOGORIVO IZ ALGI

Započnemo li proučavanje procesa proizvodnje biogoriva iz algi, primijetiti ćemo kako se u tom području najčešće u prvi plan stavljaju mikroalge. Mikroalge su jednostanični organizmi s velikim odnosom površine i volumena tijela što im omogućava veliki unos nutrijenata. Većina mikroalgi pripada fotosintetičkim mikroorganizmima koji kao izvor energije i ugljika koriste Sunčevu svjetlost i ugljikov dioksid dok ostatak mikroalgi pripada heterotrofnim mikroorganizmima koji rastu bez prisustva svjetlosti i koriste organski ugljik. Prijedlozi za proizvodnju biogoriva iz mikroalgi sežu još u 1970 -u godinu kada se uočila do sad već prethodno spomenuta bitna činjenica - za rast mikroalgi pogodno je bilo koje zemljište, čak i ono koje nije pogodno za rast prehrambenih kultura. [27]

Smatra se da postoji oko 50 000 različitih vrsta mikroalgi ali je do sada klasificirano samo oko 30 000 različitih vrsta mikroalgi. Vrste koje su do sada identificirane i klasificirane uglavnom pripadaju porodici zelenih mikroalgi (77%) i dijelom cijanobakterijama (8%). Različite morfološke i fiziološke karakteristike omogućavaju mikroalgama njihovu primjenu u različite svrhe (npr. proizvodnja vitamina, antioksidansa, lijekova, dodataka prehrani i biogoriva). [28]

Mikroalge imaju značajne prednosti u odnosu na biljke i sjemenke. Sintetiziraju i akumuliraju velike količine neutralnih lipida i rastu velikom brzinom. Moguće ih je proizvesti tijekom cijele godine, stoga prinos ulja po površini kultura mikroalgi uvelike može premašiti prinos najbolje uljarice. U odnosu na kopnene usjeve potrebno im je znatno manje vode čime se smanjuje opterećenje izvora slatke vode i uzgoj ne zahtjeva primjenu herbicida i pesticida. Također izdvajaju CO<sub>2</sub> iz dimnih plinova ( 1 kg suhe biomase algi iskoristi oko 1,83 kg CO<sub>2</sub> ) emitiranih iz elektrana na fosilna goriva biljaka i drugih izvora čime se smanjuje emisija stakleničkih plinova. Mikroalgama možemo pridodati i činjenicu da osiguravaju bioremedijaciju otpadnih voda uklanjanjem NH<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub> i PO<sub>4</sub>. [29]

#### 2.4.1. Uzgoj mikroalgi

Budući da mikroalge predstavljaju potencijalnu sirovinu za koju se smatra da će u budućnosti zamijeniti fosilna goriva, danas je sve učestalija proizvodnja mikroalgi različitim procesima i u različitim uvjetima.

Za efikasnu proizvodnju mikroalgi potrebno je prije svega osigurati dovoljne količine dušika, ugljika i fosfora, prilikom čega se uvelike razmišlja o potencijalnim troškovima. Stoga se hranjive podloge napravljene od čistih kemikalija, pogodnih za rast mikroalgi, smatraju ekonomski neisplativima te se kao alternativa koriste hranjive podloge pripremljene od jeftinih sirovina koji su sporedni proizvodi industrije mesa, mlijeka, žitarica i alkohola. Neke od njih prikazane su u *Tablici 3.* i razvrstane po količini biogenog elementa kojeg sadrže u najvećoj količini. [28]

*Tablica 3.* Sirovine – kompleksni izvori ugljika i dušika za uzgoj biomase mikroalgi [28]

IZVOR UGLJIKA	IZVOR DUŠIKA
Glicerol	Sojino brašno
Melasa	Kvasac, kvašćev ekstrakt
Razni lipidi	Kukuruzna močevina
Kukuruzni škrob, dekstrin i hidrolizati	Kukuruzni gluten (urea)
Sirutka (65% laktoza)	Mesni i riblji ostatci
Alkoholi (metanol, etanol)	

Uzgoj biomase mikroalgi provodi se u otvorenim ili zatvorenim bioreaktorskim sustavima. U otvorene sustave ubrajamo prirodne vodotokove, jezera i lagune te umjetno iskopane kanale i bazene u kojima se hranjiva podloga pokreće lopatastim mješalom te visina podloge u tom slučaju ne bi smjela prelaziti 0,5 m kako bi se mogla osigurati dobra osvjetljenost stanica algi. Suprotno tome, imamo zatvorene bioreaktorske sustave od kojih izdvajamo cijevne bioreaktore, bioreaktore s miješanjem pomoću zraka ili pumpe i bioreaktore s imobiliziranim stanicama mikroalgi.[28] Svaki od određenih tipova bioreaktora ima niz prednosti i nedostataka koje ćemo najlakše prikazati *Tablicom 4.*

*Tablica 4.* Prednosti i nedostaci otvorenih i zatvorenih bioreaktorskih sustava za uzgoj mikroalgi. [28]

ZNAČAJKA	OTVORENI SUSTAV	ZATVORENI SUSTAV
Kapitalni operativni troškovi	Niski	Visoki
Potreba prostora	Velika	Mala
Utrošak vode	Visoki	Niski
Utrošak CO <sub>2</sub>	Visoki	Niski
Doprema svjetlosti	Loša	Dobra
Kvaliteta biomase	Niska	Visoka
Kontrola procesa	Teška	Dobra
Broj primijenjenih vrsta	Nekoliko vrsta mikroalgi	Skoro sve vrste mikroalgi
Period potreban za početak procesa u bioreaktoru	6 – 8 tjedana	2 – 4 tjedna
Učinkovitost procesa	Niska	Visoka

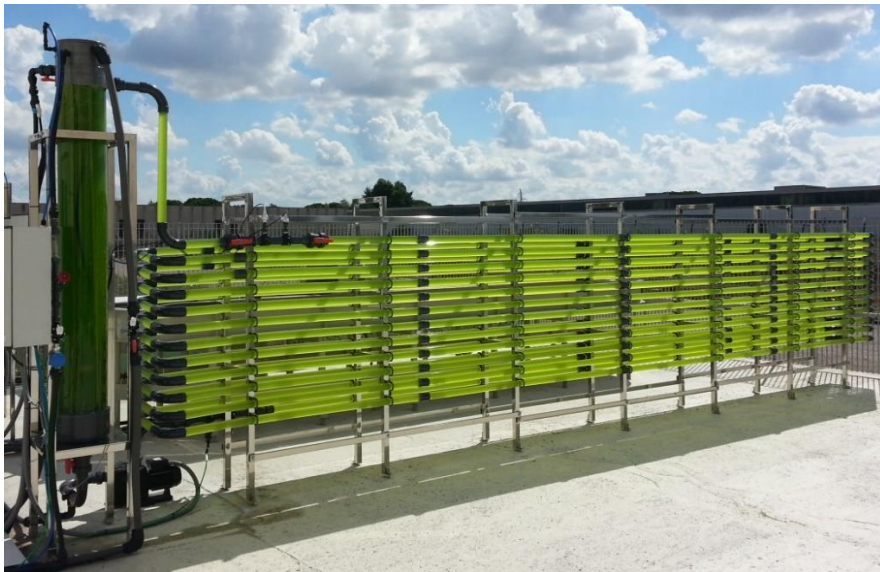
Poznata su nam četiri glavna načina proizvodnje mikroalgi : fotoautotrofni, heterotrofni, miksotrofni i ftoheterotrofni.

Fotoautotrofni način uzgoja mikroalgi karakteriziran je korištenjem Sunčeve svjetlosti i CO<sub>2</sub> u svrhu proizvodnje kemijske energije procesom fotosinteze. Glavna prednost fotoautotrofnog načina uzgoja mikroalgi je upravo korištenje CO<sub>2</sub> kao izvora ugljika zbog čega je poželjno da se uzgoj mikroalgi pozicionira u blizini tvornica ili elektrana koje će im omogućiti dovoljnu količinu CO<sub>2</sub>. Zbog navedenih značajki, fotoautotrofni uzgoj se uglavnom izvodi u otvorenim bioreaktorskim sustavima.

Heterotrofni način uzgoja predstavlja mikroalge koje koriste organski ugljik i kao izvor ugljika i kao izvor energije. Ovaj način proizvodnje smanjuje probleme povezane sa ograničenom količinom svjetlosti i mikroalge mogu asimilirati širok spektar organskih izvora ugljika kao što su glukoza, acetat, fruktoza, saharoza, galaktoza...

Miksotrofni način uzgoja mikroalgi karakterističan je po korištenju anorganskog ( $\text{CO}_2$ ) i organskog ugljika uz Sunčevu svjetlost, drugim riječima mikroalge imaju sposobnost postojanja autotrofnim ili heterotrofnim načinom kao i mješovitim načinom istovremeno. Ovaj način uzgoja je slabo zastupljen pri proizvodnji biogoriva.

Razlika između miksotrofnog i fotoheterotrofnog načina uzgoja je ta što se kod fotoheterotrofnog načina koristi svjetlost kao izvor energije dok se kod miksotrofnog koriste organski spojevi. Oba načina se provode u zatvorenim fotobioreaktorima (Slika 9.). [28]

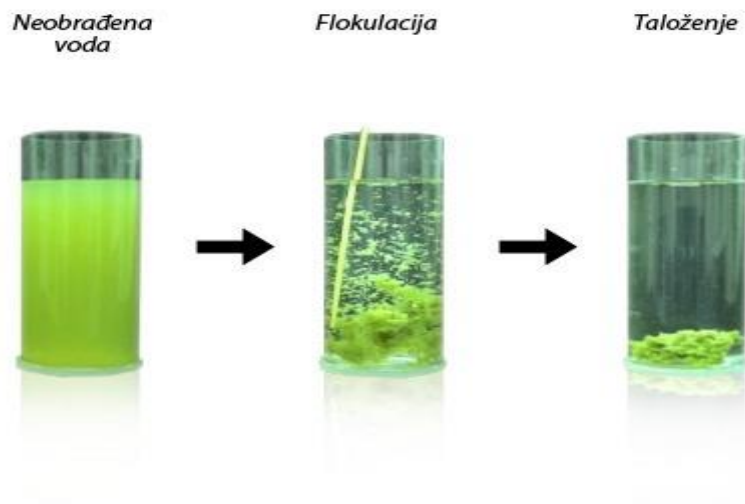


*Slika 9. – Fotobioreaktor [30]*

#### **2.4.2. Biodizel iz mikroalgi**

Nakon uzgoja i rasta mikroalgi, potrebno je izdvojiti biomasu sa hranjive podloge koristeći različite procese poput centrifugiranja, flokulacije, filtracije, prešanja, sedimentacije i flotacije. U početku se koristilo isključivo centrifugiranje, no moglo se primijetiti kako centrifugiranjem dolazi do oštećenja stanica mikroalgi, stoga se operacije izdvajanja provode u dva stupnja. Prvi stupanj je sedimentacija, flokulacija ili flotacija prilikom čega se uklanja dio vode iz suspenzije, a koncentracija suhe tvari se poveća u suspenziji na 5 do 10%. U drugom stupnju se uklanja ostatak vode filtracijom, prešanjem ili centrifugiranjem. Flokulaciju (Slika 10.) je moguće provesti dodatkom anorganskih flokulanata ili korištenjem polielektrolita. Dodatkom anorganskih flokulanata (soli aluminijske i željezne) dolazi do adsorpcije aluminijskih i željeznih iona ali se isto tako stvara velika količina mulja i izdvojenu masu je potrebno dodatno pročistiti.

Sedimentacija je korištena kod izdvajanja mase mikroalgi nakon uzgoja na otpadnim vodama prilikom čega se lakše izdvajaju teže stanice. Nadalje, flotacija se koristi imamo li čestice promjera manjih od 500  $\mu\text{m}$  koje nošene mjehurićima plina (najčešće zraka) izlaze na površinu suspenzije. Korištenje procesa filtracije je učinkovito ako koristimo filtre odgovarajuće konstrukcije i veličine pora gdje je potrebno učestalo kontrolirati i čistiti filtre uslijed začepjenja. [28]

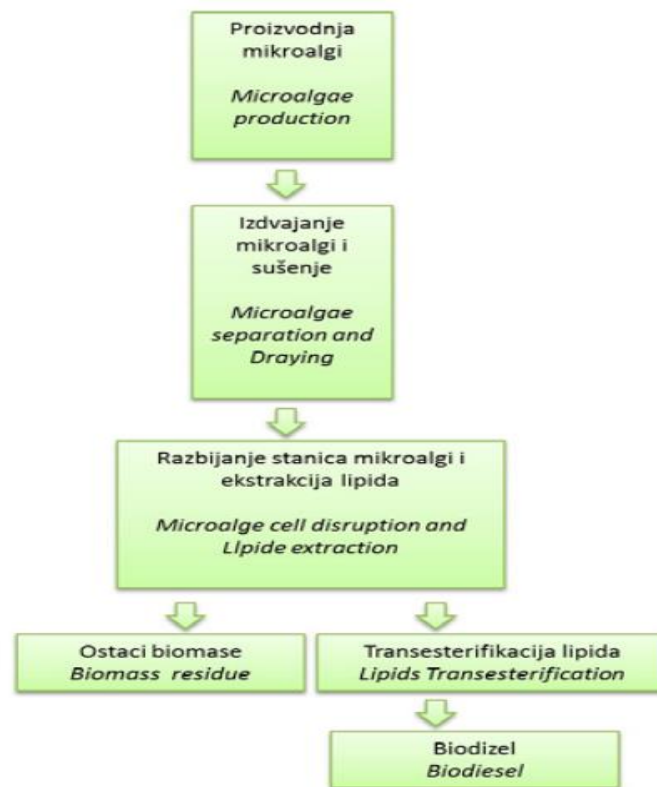


Slika 10. – Flokulacija [31]

Glavni kriterij izbora metode za izdvajanje biomase mikroalgi je cijena i čistoća izdvojene biomase te cijena izdvajanja biomase, dok je na drugom mjestu koncentracija biomase nakon izdvajanja i udio vode u biomasi mikroalgi. Biomasa s visokim sadržajem vode nije zadovoljavajuća budući da ima visoki rizik od kontaminacije i moguć gubitak željenih svojstava. S obzirom na navedeno, potrebno je provesti sušenje stanica mikroalgi kako ne bi došlo do usporavanja procesa ekstrakcije i direktne transesterifikacije. Sušenje je moguće provesti na otvorenom ili u sušarama ako klimatski uvjeti ne dozvoljavaju drugačije, no onda se narušava ekonomska održivost. Nakon sušenja, stanice mikroalgi je potrebno razbiti, izdvojiti i pročistiti željeni materijal, u ovome slučaju željeni materijal su lipidi. Razbijanje se u prošlosti provodilo toplinskim postupcima i ultrazvukom, ali analizom se utvrdilo da su mlinovi i mikrovalovi energetski efikasniji te da je kakvoća lipida nakon razbijanja zadovoljavajuća. Prije ekstrakcije se provodi alkalna hidroliza kako bi se uspješno razgradila stanična stijenka mikroalgi. Nakon sušenja lipide je potrebno ekstrahirati iz biomase mikroalgi, budući da je korištenje mehaničkih preša otežano zbog čvrstoće staničnog zida mikroalgi.



Koristi se ekstrakcija organskim otapalima koja su izrazito selektivna i lipidi se lako ekstrahiraju unutar stanica mikroalgi i difundiraju kroz staničnu stijenku mikroalgi. Od organskih otapala koriste se metanol, etanol (96%), heksan, kloroform, izopropanol i drugi. Njihov nedostatak je toksičnost te zbrinjavanje otapala nakon ekstrakcije. Provedena su razna istraživanja i potpomognuta metoda ekstrakcije lipida ultrazvukom i mikrovalovima se činila efikasnom no nije našla širu industrijsku primjenu. Nakon ekstrakcije lipida iz mikroalgi, dolazi do proizvodnje biogoriva na tri moguća načina, transesterifikacijom u homogenim ili heterogenim uvjetima i *in situ* transesterifikacijom. (Slika 11.) [28]



Slika 11. – Shema proizvodnje biodizela iz mikroalgi [28]

Transesterifikacija u homogenim uvjetima okoline provodi se reakcijom triglicerida i alkohola uz KOH ili NaOH kao katalizatore. Kako me bi došlo do dodatnih troškova, tj. do saponifikacije (reakcija masnih kiselina sa KOH ili NaOH) čija je posljedica teže izdvajanje biodizela, koriste se kiseli katalizatori te se eterifikacija i transesterifikacija odvijaju simultano. Također se može primijeniti i dvostupanjski proces, prvo provodimo katalizu kiselim, a zatim lužnatim katalizatorom. [28]

Transesterifikacija u heterogenim uvjetima slabo je istražena, no neke od njezinih prednosti su lakše izdvajanje i pročišćavanje proizvoda i višestruka upotreba katalizatora. Brzina

transesterifikacije na početku je određena otporima prijenosu mase u čvrstom katalizatoru i najveći prinosi biodizela ostvareni su korištenjem CaO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u masenom omjeru 8:1. [28]

*In situ* transesterifikacija uključuje izravan kontakt između biomase algi i alkohola uz prisutnost katalizatora. Otapalo preuzima ulogu ekstrakcijskog sredstva i reaktanta prilikom čega se štedi vrijeme, lakše se izdvaja otapalo i sam proces je puno ekonomičniji. Štedi se približno 90% energije korištene u dva koraka procesa transesterifikacije. [32]

### 2.4.3. Bioetanol iz mikroalgi

Mikroalge su također pogodna sirovina za fermentaciju i proizvodnju bioetanola. Ugljikohidrati mikroalgi se hidrolizom mogu pretvoriti u fermentabilne šećere koji se potom fermentiraju u bioetanol. U konačnici dobivamo etanol kao rezultat destilacije. Biomasa mikroalgi ima prednost nad drvenom biomasom time što sadrži polisaharide sa malim ili bez udjela lignina i hemiceluloze što omogućava hidrolizu do fermentabilnih šećera uz neophodan predtretman ugljikovim dioksidom. Proizvedeni ugljikovodik u procesu fermentacije može se koristiti kao nutrijent prilikom uzgoja vrsta čime se zatvara krug ugljika u ovom procesu. Ovim je procesom moguće pretvoriti šećere, škrob ili celulozu iz biomase u etanol, uz prethodno usitnjavanje biomase i pretvaranje škroba u šećer koji se najprije miješa sa vodom i kvascem, a potom skladišti u fermentorima na toplom. Uloga kvasca je razbiti šećer i pretvoriti ga u bioetanol, a kvasac koji se najčešće koristi je *Saccharomyces cerevisiae* (Slika 12.) zbog izrazito velike sposobnosti fermentacije šećera i visoke tolerancije te produktivnosti etanola. Voda i druge nečistoće uklanjaju se destilacijom. Proizvodnja bioetanola ovisi o nekoliko čimbenika: veličini uzorka, koncentraciji šećera, temperaturi, pH vrijednosti, brzini miješanja i trajanju fermentacije. [27]



Slika 12. - *Saccharomyces cerevisiae* [33]

Procesi fermentacije odvijaju se tijekom dva osnovna koraka, istovremena saharifikacija i fermentacija (SSF) ili zasebna hidroliza i fermentacija (SHF). Kod prvog slučaja predtretman i enzimski hidroliza odvijaju se uz fermentaciju u istom reaktoru što za posljedicu ima manje troškove. Jedan od nedostataka je temperaturna razlika između procesa saharifikacije i fermentacije što se dalje odražava na rast mikroorganizama. Suprotno ovom procesu je drugi slučaj u kojem dolazi do zasebne hidrolize i fermentacije tj. do odvojene enzimski hidrolize i fermentacije. Koriste se dva reaktora, u jednom se tekućina koja dolazi iz reaktora za hidrolizu pretvara u etanol u reaktoru u kojem je glukoza fermentirala, a zatim se etanol destilira i neprerađena ksiloza se pretvara u etanol u drugom reaktoru. Najviši prinosi bioetanolu su iz *Chlorococum humicola* (48%), *Chlamydomonas reinhardtii cw15* (44%) i *Chlorella vulgaris* (40%). (Tablica 5.) [27]

Tablica 5. Proizvodnja bioetanolu iz mikroalgi [27]

Mikroalga	Predtretman	Uvjeti procesa	Prinos
<i>Chlorococum sp.</i>	Superkrićna CO <sub>2</sub> ekstrakcija lipida	<i>Saccharomyces bayanus</i> , SHF, 60 h	38,30%
<i>Chlorococum humicola</i>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> , SHF, 50 h	48,00%
<i>Schizochytrium sp.</i>	Hidrotermalna razgradnja i $\alpha$ – enzimski hidroliza	<i>Escherichia coli</i> KO11, SSF, 72 h	5,51%
<i>Chlorella vulgaris</i>	3% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 110 °C, 105 min	<i>Escherichia coli</i> SJL2526, SHF, 24 h	40,00%
<i>Chlamydomonas reinhardtii cw15</i>	12N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> , SHF, 48 h	44,00%

## **3. RASPRAVA**

### **3.1. UTJECAJI NA OKOLIŠ I OGRANIČENJA**

Proizvodnja biogoriva iz mikroalgi u velikim razmjerima ima raznolik utjecaj na okoliš od kojih mnogi mogu naštetiti trenutnom stanju okoliša dođe li do nekontrolirane i nepromišljene proizvodnje.

#### **3.1.1. Vodeni resursi**

Jeftina i pouzdana opskrba vodom je ključan korak prilikom proizvodnje mikroalgi. Svježu vodu je potrebno dodavati u kanale kako bi se kompenzirali gubici tijekom isparavanja. Smatra se da bi za uzgoj algi također mogla biti potencijalna morska voda, no ona zahtjeva prethodnu obradu kako bi se uklonile sve komponente koje usporavaju rast mikroalgi i u tom slučaju se povećava energetska potreba procesa. Recirkulacija vode može umanjiti troškove, ali sa sobom donosi veći rizik od infekcije i inhibicije budući da su bakterije, virusi i gljivice zastupljene u većim koncentracijama zajedno sa ostalim inhibitorima kao što su organske i anorganske kemikalije. Prilikom odabira mjesta za uzgoj mikroalgi, jako je važno odabrati mjesto blizu izvora vode kako se ne bi bespotrebno trošila energija na pumpanje. [34]

#### **3.1.2. Korištenje zemljišta i položaj**

Jedna od prednosti proizvodnje algi je korištenje marginalnog zemljišta čime se smanjuje konkurencija za proizvodnju hrane. Sunčevo zračenje jedan je od najvažnijih čimbenika za proizvodnju algi i za postizanje visokih razina proizvodnje tijekom cijele godine. Za uzgoj mikroalgi najpovoljnija su područja sa malim sezonskim varijacijama, točnije tople zemlje blizu ekvatora gdje insolacija nije manja od 3 000 h godišnje (u prosjeku 250 h mjesečno). Do danas se visoka proizvodnja algi uglavnom odvija u regijama niske geografske širine. Izrael, Havaji i južna Kalifornija dom su nekoliko farmi mikroalgi. [34]

#### **3.1.3. Upotreba hranjiva i gnojiva**

Za uzgoj algi potrebno je omogućiti kvalitetnu opskrbu hranjivim tvarima kao što su dušik, fosfor, kalij dok je za neke vrste potreban i silicij. Zamjena fosilnih goriva biomasom zahtjeva veliku količinu gnojiva. Činjenice govore kada bi se sva postojeća transportna goriva u EU zamijenila biogorivima od algi, bilo bi potrebno 25 milijuna tona dušika i 4 milijuna tona

fosfora godišnje. Recikliranjem hranjivih tvari iz otpadne vode mogle bi se iskoristiti pojedine hranjive tvari i na taj način bi se povezala proizvodnja goriva i sanacija otpadnih voda. Danas se sve više potencira uključivanje ciklusa hranjivih tvari u novije projekte. [34]

#### **3.1.4. Gnojdba ugljikom**

Kao što je već prethodno spomenuto, za uzgoj algi je neophodan izvor ugljika. Budući da istraživanja pokazuju kako je maseni udio ugljika u algama oko 50%, slijedi da je za proizvodnju 1kg suhe biomase algi potrebno najmanje 1,83 kg CO<sub>2</sub>. Uzmemo li u obzir da u svakom procesu, pa tako i u ovom, dolazi do gubitaka, za proizvodnju je ipak potrebno puno više CO<sub>2</sub>. Ovisno o radnim uvjetima, iskoristivost CO<sub>2</sub> se kreće od 20 do 90 %. Izvor CO<sub>2</sub> treba biti na prihvatljivoj udaljenosti kako bi se poštivala ekonomska i energetska bilanca sustava. Iz toga se razloga uzgajališta najčešće pozicioniraju u blizini elektrana ili drugih velikih točkastih izvora. Izravno korištenje dimnih plinova smatra se povoljnije od same separacije CO<sub>2</sub> iz dimnih plinova, sve dok alge mogu tolerirati pojedine onečišćivače. S druge strane postoje istraživanja koja tvrde da ne bi trebalo biti dozvoljeno emitirati velike količine CO<sub>2</sub> iznad tla. [34]

#### **3.1.5. Unos fosilnih goriva**

Fosilna goriva ipak zauzimaju određenu ulogu tijekom proizvodnje biogoriva iz algi. Većina fosilnih goriva za uzgoj algi koristi se u obliku električne energije tijekom uzgoja i u situacijama gdje je to potrebno, za sušenje algi. Alge su osjetljive na temperaturne promjene i zbog toga je važno kontrolirati temperaturna odstupanja. Temperatura se kontrolira procesima grijanja i hlađenja koji također predstavljaju sve veći potencijal za upotrebu fosilnih goriva. Sve veća pažnja se skreće na korištenje otpadne topline iz električne energije, koja bi se koristila prilikom sušenja biomase algi. [34]

#### **3.1.6. Eutrofikacija**

Eutrofikacija ili onečišćenje hranjivim tvarima može izrazito utjecati na ekosustav. Dolazi do pozitivnih i negativnih promjena u strukturi i funkciji ekosustava. Do negativnih utjecaja dolazi ako se zaostale hranjive tvari iz istrošenih kultura ispuštaju u lokalne vodene sustave bez ispiranja. Suprotno tome, pozitivni učinci mogu se pripisati proizvodnji algi integriranoj u proces obrade voda koja pate od viška hranjivih tvari. Dokazano je da se 60 – 90 % dušika i 70 -100 % fosfora može izdvojiti iz otpadnih voda korištenjem ATS (algal turf scrubber)

(Slika 13.). Još uvijek ne toliko popularno, ali poznato je da bi se sanacijom zagađenih vodnih tijela uzrokovanih cvjetanjem algi mogle sakupiti određene količine besplatne otpadne biomase koje bi se koristile za proizvodnju biogoriva u manjem opsegu. [34]



*Slika 13. – ATS [35]*

### **3.1.7. Genetski modificirane alge**

Istraživanjem i proučavanjem algi povoljnih za veliku količinu biomase, visokom produktivnosti i kvalitetnim sadržajem lipida u obzir su došle genetski modificirane alge. Prvi korak je selekcija i probiranje poželjnih sojeva koju prati modificirani uzgoj u velikom broju. Poželjna je otpornost na herbicide i povećana tolerancija na visoku razinu svjetlosti. Sam uzgoj i zadržavanje genetski modificiranih organizama je jako kompleksan proces te se uglavnom provodi u zatvorenim reaktorima kako ne bi došlo do curenja kultura. [34]

### **3.1.8. Toksičnost algi**

U različitim fazama svog životnog ciklusa mnoge vrste algi mogu proizvesti različite toksine u rasponu od jednostavnog amonijaka do fiziološki vrlo aktivnih polipeptida i polisaharida. Simptomi mogu biti akutnog (mogu izazvati smrt) ili kroničnog tipa (karcinogena promjena tkiva tijekom dužeg razdoblja). Proizvodnja i sama vrsta toksina uvelike ovisi o uvjetima okoline i varira od vrste do vrste. Za proizvođače je najbitnije u kojem se području koriste pojedine vrste. Koriste li se u prehrambenoj industriji mora se dokazati da su proizvodi u potpunosti sigurni. Alge koje se skupljaju za ljudsku konzumaciju moraju proći test kontaminacije od nepoželjnih vrsta. S druge strane toksini mogu biti izrazito korisni iz ekonomske perspektive primjenom u medicini, toksikologiji te u kemijskim istraživanjima. [34]

Kultura mikroalgi ima raznoliki utjecaj na okoliš od kojih su mnogi specifični za lokaciju na kojoj se nalaze. Ovisno o tome kako je sustav konfiguriran, ravnoteža utjecaja može biti pozitivna ili negativna. Prema istraživanjima, najvažniji ekološki aspekt kulture mikroalgi koji treba uzeti u obzir je upravljanje vodom. U svakoj shemi uzgoja algi trebalo bi posvetiti pažnju procesima praćenja okoliša budući da igraju veliku ulogu tijekom proizvodnje i uzgoja algi te u procesima proizvodnje biogoriva kojima će se u budućnosti pridodavati sve veća važnost i konstantni zahtjevi za unapređenjem.

### **3.2. USPOREDBA BIODIZELA**

Provedena su razna istraživanja i usporedbe kvalitete biodizela proizvedenog iz mikroalgi s običnim dizelom i biodizelom. Pažnja je skrenuta na par važnih aspekata čije su vrijednosti najbolje prikazane unutar tablice. (Tablica 6.)

- Cetanski broj je pokazatelj kvalitete paljenja goriva i on raste proporcionalno s brojem ugljika, a opada s brojem nezasićenih ugljikovih veza, posljedično tome biodizel s većom nezasićenošću poput biodizela iz mikroalgi imao bi niži cetanski broj. Provedbom raznih istraživanja ustanovljeno je da se vrijednosti cetanskog broja kreću između 39 i 54.
- Toplina izgaranja pokazatelj je prikladnosti biodizela za izgaranje u dizelskom motoru. Koristeći lipide ekstrahirane iz mikroalgi uz prisutnost  $H_2SO_4$  dobiven je biodizel s toplinom izgaranja od 35,4 MJ/l što je u ranku s dizelskim gorivom (36-38 MJ/l)
- Viskoznost također kao i cetanski broj, raste s brojem ugljika a smanjuje se s većom nezasićenošću te uzrokuje probleme s motorom stvarajući talog. Transesterifikacijom se smanjuje viskoznost ulja na vrijednosti između 4 i 6  $mm^2/s$ .
- Oksidacija biodizela raste ovisno o stupnju nezasićenosti, stoga se važnost pridaje oksidacijskoj stabilnosti lipida koji se može kontrolirati dodavanjem antioksidansa ako se mješavina biodizela skladišti dulje vrijeme. [36]

Tablica 6. – Svojstva biodizela iz mikroalgi, dizela i biodizela [36]

SVOJSTVO GORIVA	BIODIZEL IZ MIKROALGI	DIZEL	BIODIZEL
Ogrjevna vrijednost (MJ/l)	35,4	36 – 38	32 – 36
Cetanski broj	39 – 54	40 – 55	45 – 70
Kinematička viskoznost (pri 40°C, mm <sup>2</sup> /s)	3,87 – 5,2	1,9 – 3,8	2,8 – 5,7
Specifična gravitacija (15,5°C)	0,864	0,81 – 0,86	0,86 – 0,89
Sumpor (w;%)	0,0069	0,01 – 0,04	0,0000 – 0,0024
Temperatura paljenja	115 - 204	60 – 80	96 – 190



## 4. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je na osnovi dostupne literature dati pregled važnosti proizvodnje biogoriva na okolišno najprihvatljiviji način te približiti prednosti i mane proizvodnje istog iz algi. Iz provedenog istraživanja moguće je zaključiti sljedeće :

- Biomasa je obnovljivi izvor energije biološkog porijekla čija je velika prednost obilnost i ugljična neutralnost u usporedbi s fosilnim gorivima. Postane li biomasa primarni izvor energije doći će do značajnog smanjenja emisije stakleničkih plinova.
- Prva generacija biogoriva prijeti sve većim negativnim ekonomskim, ekološkim i društvenim posljedicama. Biogoriva treće generacije predstavljaju održivo rješenje za navedene probleme upotrebljavajući mikroalge kao reprezentativnu sirovinu za proizvodnju biogoriva.
- Alge predstavljaju osnovu hranidbenog lanca i omogućuju postojanje gotovo cijelog morskog svijeta. Nekontroliranim razmnožavanjem ili iscrpljivanjem možemo poremetiti cijelu ravnotežu ekosustava te dovesti do raznih onečišćenja i lučenja pojedinih toksina.
- Za efikasnu proizvodnju mikroalgi potrebno je osigurati dovoljne količine kisika, dušika i fosfora koristeći okolišno prihvatljive izvore. Potrebno je detaljno proučiti, a potom odrediti lokaciju za proces proizvodnje kako bi potrebna voda mogla recirkulirati te na taj način smanjiti potrebne troškove vezane za jedan od najvažnijih aspekata proizvodnje.
- Proizvodnja biodizela transesterifikacijom lipida iz algi ostaje vrlo skupa u usporedbi s biodizelom prve generacije.
- Prilikom proizvodnje biogoriva iz mikroalgi moguće je iskoristiti velike količine CO<sub>2</sub> iz elektrana koje bi u suprotnom postale dio atmosfere.
- Eutrofikacija ne mora nužno biti samo negativna, uz dovoljno edukacije može se na vrlo povoljan način proizvesti određena količina biogoriva
- Biodizel iz mikroalgi još uvijek ne zadovoljava američke standarde zbog neprolazne oksidativne stabilnosti i visine cetanskog broja zbog čega je potrebno uložiti više napora u smanjenje troškova procesa i povećanje kvalitete.

## 5. LITERATURA

- [1] <https://eko.zagreb.hr/biogoriva/92> (Pristup 13. 5. 2022.)
- [2] alge. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. (Pristup 13. 5. 2022.)
- [3] Xu, C., Liao, B., Pang, S., Nazari, L., Mahmood, N., S.H.K., M., Dutta, A., Ray, M. B. *Comprehensive Energy Systems, Volume 1, English*, (2018) str. 770-794.
- [4] <https://www.mojkvart.hr/lang/stranica/wsfoto/205059.jpg> (Pristup 13.5.2022.)
- [5] Šegon, V., Šimek, T., Oradini, A., Marchetti, M., Priručnik za učinkovito korištenje biomase, Hrvatski šumarski institut, (2014)
- [6] Domac, J., Risović, S., Šegon, V., Pentek, T., Šafran, B., Papa, I., Može li biomasa pokrenuti energijsku tranziciju u Hrvatskoj i jugoistočnoj Europi?, *Šumarski list*, (2015), str. 561-569
- [7] [https://energy.ec.europa.eu/topics/renewable-energy/bioenergy/biofuels\\_en](https://energy.ec.europa.eu/topics/renewable-energy/bioenergy/biofuels_en) (Pristup 28.7.2022.)
- [8] Demirel, Y., *Comprehensive Energy Systems, Volume 1, English*, (2018) str. 875-908.
- [9] [https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/3\\_OIE\\_Jukic\\_biogoriva%5B1%5D.pdf](https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/3_OIE_Jukic_biogoriva%5B1%5D.pdf) (Pristup 28.7.2022.)
- [10] [https://ina.hr/app/uploads/2020/01/NOVO-bio-goriva-bro%C5%A1ura\\_4\\_1\\_2017\\_v01.pdf](https://ina.hr/app/uploads/2020/01/NOVO-bio-goriva-bro%C5%A1ura_4_1_2017_v01.pdf) (Pristup 30.7.2022.)
- [11] Sinčić, D., *Kemijsko – inženjerski aspekti proizvodnje biodizela. I*, *Kem. Ind.* (2014) str. 19-31.
- [12] Anđrić, B., Kovačić, T., Čagalj, M., *Transesterifikacija otpadnih jestivih ulja u svrhu proizvodnje biodizela*, *Zavod za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu*
- [13] A Bell, D., F Towler, B., Fan, M., *Coal Gasification and Its Applications*, (2011.), str. 373-391
- [14] Li, S., Li, F., Zhu, X., Liao, Q., Chang, J., Ho, S., *Biohydrogen production from microalgae for environmental sustainability*, *Chemospher*, (March 2022.)

- [15] [https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcTaBnmJlo\\_HL0EmC-pmITwm87TYmFR1fS3tow&usqp=CAU](https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcTaBnmJlo_HL0EmC-pmITwm87TYmFR1fS3tow&usqp=CAU) (Pristup 11.8.2022.)
- [16] Alam, F., Mobin, S., Chowdhury, H., Third generation biofuel from Algae, Melbourne, (2015.), str. 763-768.
- [17] W.F. Vincent, Encyclopedia of Inland Waters, (2009.), str. 226-232.
- [18] <https://www.pbs.org/newshour/science/tiny-ocean-organism-brought-earth-life> (Pristup 12.8.2022.)
- [19] <https://www.iamrenew.com/wp-content/uploads/2019/05/Marine-Bacteria.jpg> (Pristup 12.8.2022.)
- [20] [https://civr.ucr.edu/sites/default/files/%28c%29\\_UCR\\_Caulerpa\\_01.jpg](https://civr.ucr.edu/sites/default/files/%28c%29_UCR_Caulerpa_01.jpg)
- [21] [https://media.istockphoto.com/photos/euglena-green-and-ciliate-in-the-natural-environment-picture-id611785480?k=20&m=611785480&s=612x612&w=0&h=3d\\_y11jj4h1KsVpzk8XSSUP5OydzGTEOKd7JleasrOA=](https://media.istockphoto.com/photos/euglena-green-and-ciliate-in-the-natural-environment-picture-id611785480?k=20&m=611785480&s=612x612&w=0&h=3d_y11jj4h1KsVpzk8XSSUP5OydzGTEOKd7JleasrOA=)
- [22] <https://www.britannica.com/science/algae/Ecological-and-commercial-importance> (Pristup 19.8.2022.)
- [23] <https://krenizdravo.dnevnik.hr/wp-content/uploads/2015/01/zelatina.jpg?x11092> (Pristup 20.8.2022.)
- [24] <https://www.zzjzdnz.hr/zdravlje/okolis-i-zdravlje/1288> (Pristup 20.8.2022.)
- [25] <https://www.ekologija.com.hr/cvjetanje-mora/> (Pristup 20.8.2022.)
- [26] [https://www.niehs.nih.gov/health/assets/images/harmful\\_algal\\_blooms\\_og.jpg](https://www.niehs.nih.gov/health/assets/images/harmful_algal_blooms_og.jpg) (Pristup 20.8.2022.)
- [27] Preradović, M., Papuga, S., Biogoriva treće generacije – procesi uzgajanja i dobijanja goriva iz mikroalgi, Sveučilište u Banjaluci, Tehnološki fakultet, Republika Srpska, Bosna i Hercegovina, (2021.)
- [28] Rezić, T., Filipović, J., Šantek, B., Mikroalge – Potencijalni izvor lipida za proizvodnju biodizela, Hrvatski časopis za prehrambenu tehnologiju, biotehnologiju i nutricionizam 9 (1-2) 26-36 (2014)
- [29] Alam, F., Date, A., Rasjidin, R., Mobin, S., Moria, H., Baqui, A., Biofuel from algae – Is it a viable alternative?, (2012.)
- [30] [http://emamarket.anfaco.es/fotos/1604579855\\_FBR-Tubular.jpg](http://emamarket.anfaco.es/fotos/1604579855_FBR-Tubular.jpg) (Pristup 23.8.2022.)
- [31] <https://aquavmv.hr/wp-content/uploads/2016/06/flokulacija.jpg> (Pristup 24.8.2022.)

[32] Al Humairi, S. T., Lee, J. G.M., Harvey, A.P., Direct and rapid production of biodiesel from algae foamate using a homogeneous base catalyst as parto of an intensified process, (2022.)

[33] <https://cdn-acgla.nitrocdn.com/bvIhcJyiWKFqIMsfAAXRLitDZjWdRILX/assets/static/optimized/rev-5131b73/wp-content/uploads/2020/06/Saccharomyces-Cerevisiae.jpg> (Pristup 24.8.2022.)

[34] Slade, R., Bauen, A., Micro – algae cultivation for biofuels : Cost, energy balance, environmental impact and future prospects, Biomass and Bioenergy (2013.)

[35] [https://biomassmagazine.com/uploads/posts/web/2016/04/resize/AlgaeTurfScrubber2\\_14605762516253-300x300-noup.jpg](https://biomassmagazine.com/uploads/posts/web/2016/04/resize/AlgaeTurfScrubber2_14605762516253-300x300-noup.jpg) (Pristup 25.8.2022.)

[36] Veillette,M., Chamoumi, M., Nikiema, J., Faucheux, N., Heitz, M., Production of Biodiesel from Microalgae, Chemical Engineering and Biotechnological Engineering Department, Universe de Sherbrooke, Canada (2012.)

## ŽIVOTOPIS

Antonela Radetić [REDACTED] U Novom Vinodolskom završila je O.Š. Ivana Mažuranića te zatim upisala srednju školu dr. Antuna Barca u Crikvenici gdje je završila četiri razreda opće gimnazije. 2019. godine upisala je preddiplomski sveučilišni studij Ekoinženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Stručnu praksu odradila je u veljači 2022. godine pod mentorstvom Andreja Ražmana u tvrtki Bifix d.o.o. – kemijsko prerađivačka industrija.