Upotreba alga u proizvodnji biogoriva

Kiridžija, Matej

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of biology / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za biologiju**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:181:356154

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

ODJEL ZA BIOLOGIJU
Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Repository / Repozitorij:

Repository of Department of biology, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek

zir.nsk.hr

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Odjel za biologiju
Preddiplomski sveučilišni studij Biologija

Matej Kiridžija

Upotreba alga u proizvodnji biogoriva

Završni rad

Mentor: dr. sc. Dubravka Špoljarić Maronić, docent

Osijek, 2017. godina

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Odjel za biologiju
Završni rad
Preddiplomski sveučilišni studij Biologija

Znanstveno područje: Prirodne znanosti
Znanstveno polje: Biologija

Upotreba alga u proizvodnji biogoriva

Matej Kiridžija

Rad je izrađen: Zavod za ekologiju voda Odjela za biologiju
Mentor: dr. sc. Dubravka Špoljarić Maronić, docent

Sažetak:
Biogoriva proizvedena iz biomase alga mogla bi u bliskoj budućnosti postati održiva i ekonomski konkurentna fosilnim gorivima. Suvremena istraživanja su usmjerena na pronalaženje pogodnih vrsta alga s optimalnim karakteristikama za proizvodnju biogoriva, poput brzog prirasta i velike biomase te velikog sadržaja lipida i drugih važnih metabolita. U radu je opisan značaj alga u industriji biogoriva te metode uzgoja kultura, prerade i korištenja biomase za proizvodnju bioplina, biodizela i bioetanola.

Broj stranica: 15
Broj slika: 8
Broj tablica: 1
Broj literaturnih navoda: 22
Jezik izvornika: hrvatski

Ključne riječi: bioplin, bioetanol, biodizel, mikroalge, makroalge, uzgoj

Rad je pohranjen u:
knjižnici Odjela za biologiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku i u Nacionalnoj sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, u elektroničkom obliku, te je objavljen na web stranici Odjela za biologiju

BASIC DOCUMENTATION CARD

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek
Department of Biology
Bachelor's thesis
Undergraduate university study programme in Biology

Scientific Area: Natural Sciences
Scientific Field: Biology

The use of algae in biofuel production

Matej Kiridžija

Thesis performed at: Sub-department of Water Ecology, Department of Biology
Supervisor: Dubravka Špoljarić Maronić, PhD, Assistant Professor

Abstract:
Algal biofuels could become in the near future more sustainable and concurrent to fossil fuels. Novel research is directed towards finding suitable algal species with optimal characteristics for biofuel production, like high growth rates and biomass yield as well as high content of lipids and other valuable metabolites. This work describes the importance of algae in biofuel industry as well as the techniques of cultivation, processing and utilization of algal biomass in the production of biogas, biodiesel and bioethanol.

Number of pages: 15
Number of figures: 8
Number of tables: 1
Number of references:22
Original in: Croatian

Key words: biogas, bioethanol, biodiesel, microalgae, macroalgae, cultivation

Thesis deposited in:
the Library of the Department of Biology, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek and in the National and University Library in Zagreb in electronic form. It is also available on the website of the Department of Biology, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek.

Sadržaj:

1. UVOD …… 1

2. OSNOVNI DIO …….. 2

2.1. Alge u proizvodnji biogoriva…… 2

2.2. Uzgoj alga za proizvodnju biogoriva……... 4

2.3. Goriva iz biomase alga……..... 8

2.3.1. Biodizel……. 8

2.3.2. Bioetanol……... 10

2.3.3. Bioplin……... 11

3. ZAKLJUČAK……. 12

4. LITERATURA…… 13

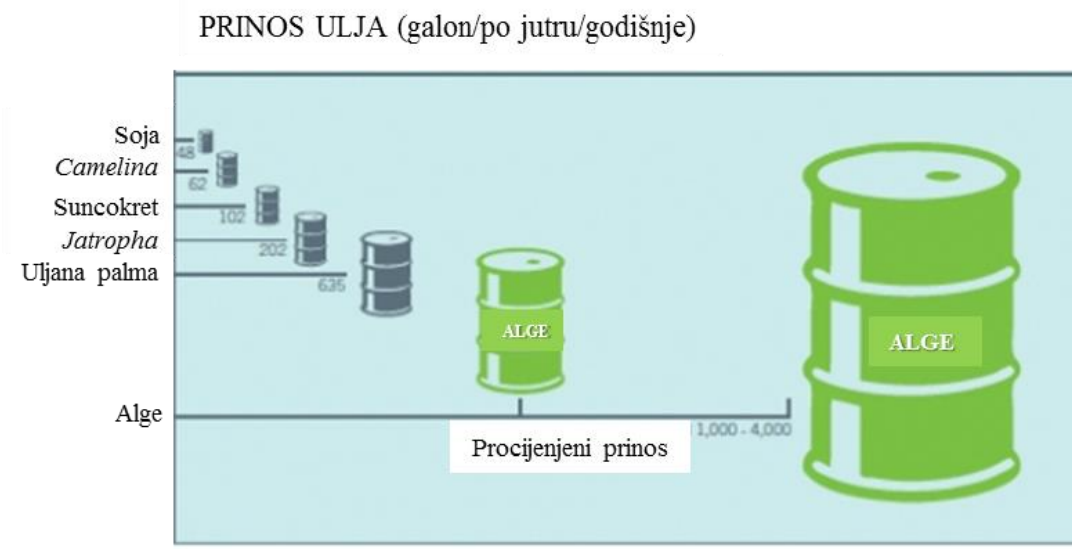
1. UVOD

Sve većim porastom broja stanovništva povećava se i potreba za fosilnim gorivima koja se najvećim dijelom koriste u proizvodnji plastičnih masa, gnojiva, energije za rasvjetu, grijanje i prijevoz (Hannon i sur., 2010). Izgaranje fosilnih goriva uzrok je povećane koncentracije ugljikovog dioksida (CO_2) u atmosferi, jednog od važnijih plinova koji pridonose globalnom zatopljenju i porastu kiselosti oceana. Istraživanja pokazuju da se u odnosu na predindustrijsko razdoblje, količina CO_2 u atmosferi povećala za 30% (Beetul i sur., 2014). Zbog smanjenog utjecaja na okoliš, ali i sve manje dostupnosti fosilnih goriva, tekuća biogoriva predstavljaju vrlo poželjan izvor energije. Izraz „biogoriva“ obuhvaća čitav niz tehnologija kojima nastaju goriva koja u svom sastavu sadrže barem jednu komponentu biološkog podrijetla (Hannon i sur., 2010). Industrija biogoriva je još u začetku te mora konkurirati na tržištu kao alternativa fosilnim gorivima. Obnovljivi izvori energije bi u budućnosti trebali u potpunosti zamijeniti fosilna goriva i istovremeno smanjiti količinu ugljika u atmosferi. Međunarodna energetska agencija očekuje da će biogoriva doprinositi sa 6% od ukupne potrošnje goriva do 2030. godine, a taj bi se udio mogao još značajnije povećati ukoliko se ne otkriju novi naftni izvori ili ne razviju nova naftna polja (Hannon i sur., 2010). U Republici Hrvatskoj 2011. udio obnovljive energije u biogorivima je iznosio 0.2% (Sinčić, 2014).

Biogoriva su podijeljena u tri generacije (Chen i sur., 2015). Prva generacija biogoriva je nastala na ideji da biljke sadrže visoko energetske organske tvari koje se mogu iskoristiti u njihovoj proizvodnji. Ukratko, prva generacija biogoriva su ona nastala od sirovina koje se mogu iskoristiti za ljudsku prehranu, poput šećera, škroba ili biljnih ulja, dobivenih iz usjeva poput kukuruza, šećerne trske i repe. Na taj način mogu se proizvesti biodizel, bioetanol i bioplin.

Druga generacija biogoriva također se proizvodi iz održivih sirovina, ali od sirovina koje se ne koriste u prehrani. Time su izbjegnuti nedostaci prve generacije biogoriva te prigovori da se na taj način hrana pretvara u gorivo. Neki usjevi koji više nisu korisni za potrošnju mogu poslužiti kao biogoriva druge generacije. Nazivaju se i napredna biogoriva, zbog procesa kojima se sirovine obrađuju. Pri tome se koriste drvenasti usjevi i šumski ostaci (lignocelulozna biomasa) te poljoprivredni ostatci ili otpad (Janušić i sur., 2008).

Treća generacija biogoriva predstavlja goriva dobivena iz mikro- i makroalga gdje se biokemijskom ili termokemijskom obradom dobivaju biodizel, bioetanol ili bioplin. Zbog svoje velike brojnosti i brzog prirasta, ekoloških karakteristika i ekonomske isplativosti, lake hidrolize, te mogućnosti uzgoja bez korištenja gnojiva ili pesticida, alge su izvrsna sirovina za proizvodnju biogoriva. Teoretski, alge mogu proizvesti desetorostruko više biogoriva u usporedbi s ostalim konvencionalnim sirovinama (Slika 1).



Slika 1. Usporedba prinosa ulja iz biomase alga i različitih usjeva (Web 1)

Uz lipide i ugljikohidrate koji predstavljaju osnovne spojeve za proizvodnju biogoriva, alge sadrže čitav niz korisnih metabolita koji nastaju kao nusproizvodi ovih postupaka te su našli široku primjenu u prehrambenoj industriji, medicini i farmaceutskoj industriji te kozmetičkoj industriji.

2. OSNOVNI DIO

2.1. Alge u proizvodnji biogoriva

Alge su vrlo raznolika skupina prokariotskih i eukariotskih organizama. Njihova sistematika je vrlo složena, a najčešće se grupiraju prema sličnim osobinama, kao što su vrste pigmenata i pričuvnih produkata fotosinteze, organizaciji fotosintetskih membrana te različitim drugim morfološkim osobinama. Najpoznatiji predstavnici koji se masovno uzgajaju i koriste u proizvodnji biogoriva su cijanobakterije ili modrozelene alge (Cyanobacteria), crvene alge (Rhodophyta), zeleni bičaši (Euglenophyta), dijatomeje (Bacillariophyceae), smeđe alge (Phaeophyceae), zelene alge (Chlorophyta) te alge skupine Haptophyta. Alge se nazivaju trećom generacijom biomase zbog svoje brojnosti, odsustva lignina, visoke stope fotosintetske aktivnosti i važne uloge u redukciji stakleničkih plinova (Chaudhary i sur., 2014). Njihov uzgoj je moguć čak i u onečišćenim vodama te na vlažnom tlu. Kako bi se pronašle vrste najpovoljnije za proizvodnju biogoriva, potrebno je poznavati njihove fiziološke, biokemijske i genetske karakteristike, kao što su optimalni uvjeti za rast (npr. temperatura, koncentracija nutrijenata,

salinitet i pH), karakteristike rasta (stopa rasta i konačna gustoća kulture) te akumulacija metabolita (npr. lipida). Zajedno s tim karakteristikama, funkcionalna genomika (genomika, proteomika i metabolomika) može pružiti uvid u metaboličke procese ovih vrsta te postaviti temelje za budući metabolički inženjering (Hannon i sur., 2010).

Kako bi se izbjegli skupi postupci ekstrakcije lipida iz biomase za proizvodnju biogoriva već su stvorene genetski modificirane cijanobakterije (npr. mutantni sojevi vrste *Synechocystis* sp.) koje mogu efikasno izlučivati lipide u medij (Liu i sur., 2010). Ovi prokariotski fotosintetski organizmi se već godinama uzgajaju kao sirovina za proizvodnju biogoriva, a najčešće se u tu svrhu koriste upravo vrste roda *Synechocystis* (Nozzi i sur., 2013).

Crvene alge, slično cijanobakterijama, sadrže pigmente fikobiline, a karakteristične su po odsustvu flagela i centriola. Akumuliraju floridejski škrob i floridozide koji su po strukturi slični škrobu. Veću biomasu razvijaju u priobalnim dijelovima tropskih i umjerenih područja dok im pomoćni pigmenti omogućuju razvoj na dubinama do 200-250 m. Važne su također kao izvor agara i agaroze. Neke od najpoznatijih crvenih alga u proizvodnji biogoriva su: *Porphyridium purpureum*, *Rhodymenia corallicola* i vrste roda *Polysiphonia*.

Zelene alge predstavljaju veliku skupinu s mnogo različitih morfoloških oblika. Zbog svoje sličnosti s kopnenim biljkama, među najbolje su istraženim skupinama alga. Dominantni pigmenti su im klorofil-a i -b, a posjeduju još i sekundarne pigmente kao što su karotenoidi (β-karoten, prasinoksantin, sifonoksantin, astaksantin) (Hannon i sur., 2010). Osnovni produkt fotosinteze im je škrob, a vanjski i unutarnji slojevi stanične stijenke su izgrađeni od celuloze i pektina. Nalazimo ih na različitim tipovima staništa, a neke vrste mogu podnijeti izrazito visoke koncentracije soli. Zbog brzog rasta i visoke koncetracije lipida, vrste roda *Scenedesmus* su posebno pogodne za uzgoj i proizvodnju biogoriva. Uz to, neke vrste, poput *Botryococcus* spp., sintetiziraju specifične metabolite, npr. Triterpenoide i botriocene, koji predstavljaju, potencijalne molekule goriva (Hannon i sur., 2010).

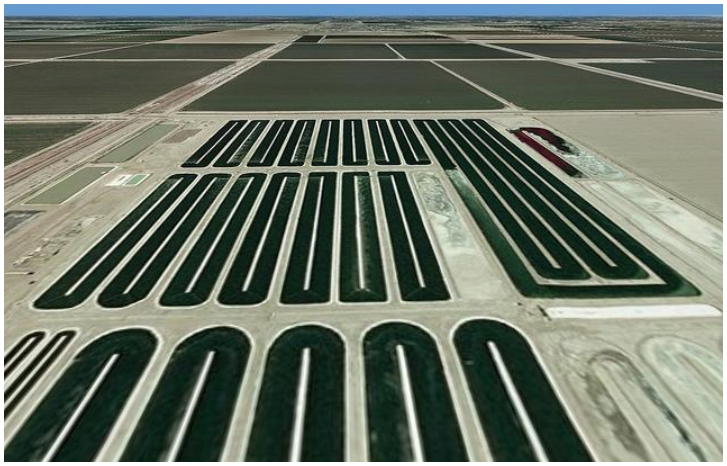
Smeđe alge su raznovrsna skupina s velikim brojem vrsta, uglavnom makroalga koje žive u morima. Klorofil-a i -c su im glavni fotosintetski pigmenti, a osnovni karotenoid su fukoksantin. Stanične stijenke su im izgrađene od celuloze, alginske kiseline i različitih polisaharida. U talusima akumuliraju laminarin i manitol. Vrste rodova *Alaria, Saccorhiza* i *Laminaria* mogu narasti i do nekoliko metara u visinu te stvaraju izrazito veliku biomasu.

Također, jedna od važnih skupina alga u proizvodnji biogoriva su dijatomeje, jednostanične (često kolonijalne) alge kremenjašice. Dijatomeje su karakterstične po obliku i strukturiranosti svojih silikatnih ljušturica i nalazimo ih u svim tipovima vodenih ekosustava. U uvjetima manjka silikata u vodenom okolišu, dijatomeje mogu akumulirati veću količinu lipida, što je

povoljan čimbenik u proizvodnji biogoriva (Hannon i sur., 2010). Od slatkovodnih vrsta se za proizvodnju biogoriva koriste vrste roda *Cyclotella*, *Aulacoseira*, *Fragilaria* i *Nitzschia*, a od morskih uglavnom *Phaeodactylum*, *Thalassiosira* i *Chaetoceros*.

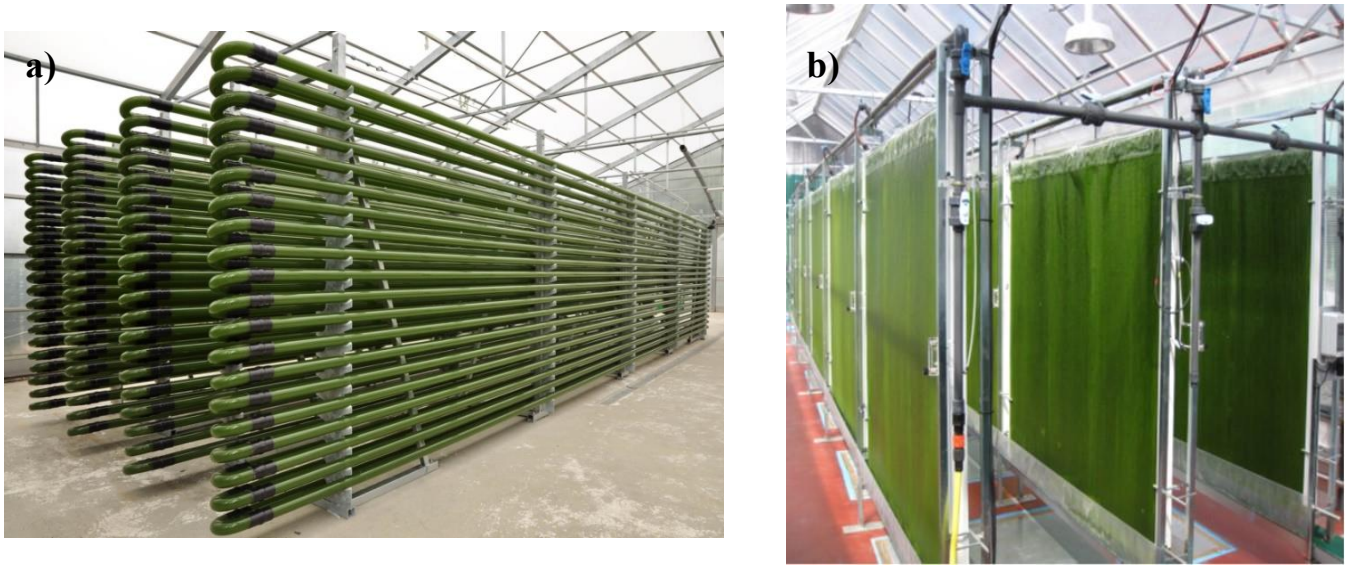
2.2. Uzgoj alga za proizvodnju biogoriva

Alge se za proizvodnju biogoriva najčešće uzgajaju u otvorenim i zatvorenim bioreaktorskim sustavima, a oba sustava uzgoja imaju svoje prednosti i mane (Chacón-Lee i González-Mariño, 2010). Kao i za druge sirovine koje se koriste u ovu svrhu, za proizvodnju biogoriva iz alga potrebna je značajna površina koja osim samih uzgojnih bazena i postrojenja obuhvaća i tvornice za preradu i proizvodnju biomase. Također je za uzgoj potrebna i velika količina vode, posebice za alge koje se uzgajaju u otvorenim sustavima, gdje se voda zbog isparavanja mora nadomjestiti. Za uzgoj alga u otvorenim sustavima (Slika 2) često se koriste prirodni vodotoci i jezera, ali i umjetno stvoreni kanali i bazeni (Rezić i sur., 2014). Takav uzgoj je isplativ, ali postoji niz negativnih čimbenika poput male produktivnosti, evaporacije vode, slabog iskorištenja CO_2 i velike vjerojatnosti kontaminacije drugim vrstama alga (Devarapalli i Atiyeh, 2015). Glavni izazov ovakvih sustava je optimizirani rast alga. Alge rastu u vrlo promjenjivim uvjetima, ovisno o razlikama u intenzitetu svjetlosti, temperaturi te dostupnosti nutrijenata. Svjetlost pruža energiju za pretvorbu ugljika u kemijsku energiju kroz fotosintezu, pretvarajući je u biomasu za proizvodnju biogoriva. Prirast alga je većinom ograničen količinom dostupne svijetlosti u vodi zbog apsorpcije i zasjenjenja te je vrlo važno procijeniti optimalnu dubinu samih uzgojnih bazena, kako stupac hranjive podloge ne bi bio dublji od 0,5 m da bi se osigurala dobra osvjetljenost. Također je za bolje rezultate poželjno uzgajati vrste alga prilagođene na slabiji intenzitet svjetlosti te kraće periode dostupnosti svjetla kako bi se smanjila veličina uzgojnih bazena, a time i površina zemlje potrebna za samu proizvodnju biogoriva.



Slika 2. Otvoreni bioreaktorski sustav za uzgoj alga (Web 2)

Zbog navedenih nedostataka uzgoja alga u otvorenim sustavima sve više se primjenjuju zatvoreni fotobioreaktori (Slika 3). Najčešće se upotrebljavaju cijevni bioreaktori (Slika 3a), sustavi s miješanjem pomoću pumpe ili zraka te bioreaktori s imobiliziranim stanicama alga (Slika 3b) (Rezić i sur., 2014). Ovakvi sustavi omogućuju efikasno cirkuliranje i iskorištenje nutrijenata, održavanje sterilnih kultura te povećanje produktivnosti (Hannon i sur., 2010). Najveći problemi uzgoja alga u zatvorenim sustavima su gradijent CO_2, O_2 i pH, razvoj obraštaja te visoki troškovi i hidrodinamički stres (John i sur., 2011).



Slika 3. Različiti tipovi zatvorenog fotobioreaktora: a) cijevni bioreaktor (Web 23; b) bioreaktor s imobiliziranim stanicama alga (Web 4)

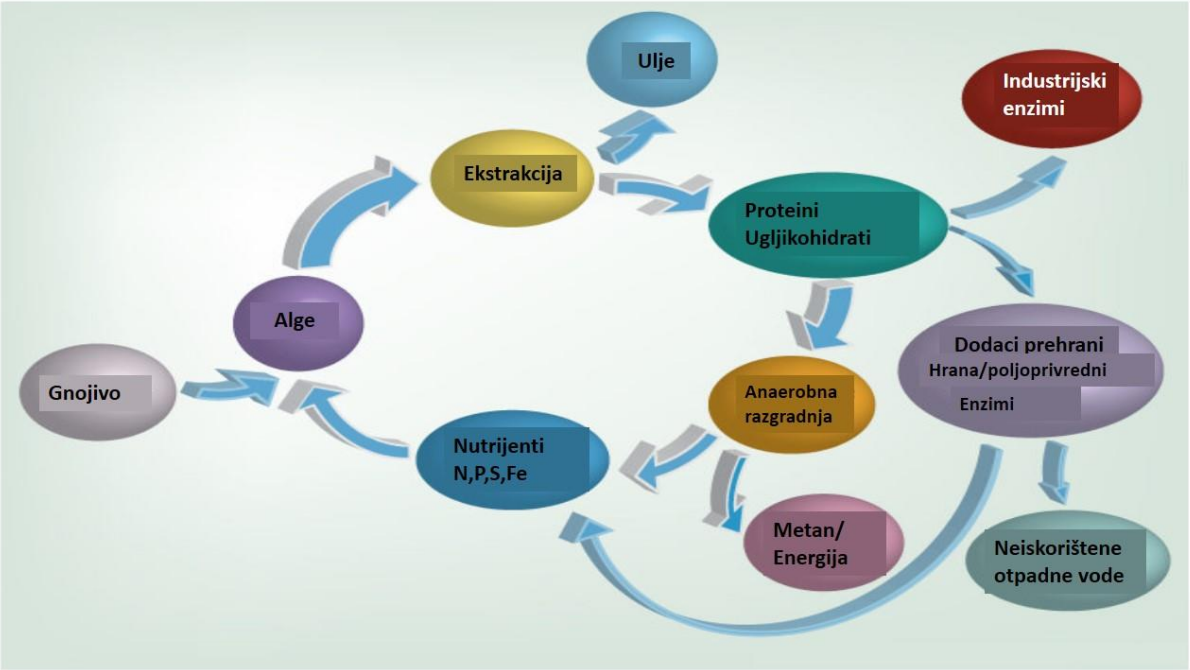
Neovisno o tome koju strategiju uzgoja i proizvodnje primjenili, dodatna poboljšanja u tehnološkim procesima su prijeko potrebna kako bi se poboljšala produktivnost te ostvario visok prinos lipida i drugih metabolita potrebnih za proizvodnju biogoriva. Produktivnost alga u otvorenim sustavima (0,06-0,231 g biomase/L na dan) puno je manja u usporedbi s prinosom u zatvorenim bioreaktorima (3 g biomase/L na dan). Također je, u odnosu na biomasu bakterija, kvasaca ili plijesni uzgojenih u kontroliranim uvjetima, količina dobivene biomase mikroalga (10-30 g biomase/L) još uvijek relativno mala (Rezić i sur., 2014). Smatra se da će buduća istraživanja, posebno primjena genetskog inženjeringa u svrhu ekspresije poželjnih gena u pojedinim vrstama alga te usavršavanje tehnoloških procesa, u budućnosti ove iznose znatno povećati (Hannon i sur., 2010). Jedan od najvećih problema današnjih tehnologija biogoriva njihova je visoka cijena u usporedbi s cijenom nafte. Primjerice, u 2009. godini je cijena barela goriva proizvedenog iz alga iznosila 300-2600 USD, dok je cijena barela nafte iznosila 40-89 USD (Hannon i sur., 2010).

Isplativost biogoriva mogla bi se povećati ukoliko se osim ulja (lipida), nakon ekstrakcije koriste i ostali nusproizvodi iz biomase alga, uglavnom različite vrste proteina i ugljikohidrata, ali i drugi vrijedni metaboliti (Tablica 1). Ovi nusproizvodi mogli bi se iskoristiti anaerobnom razgradnjom za dobivanje metana, sagorijevanjem za proizvodnju energije ili kao hrana za životinje, najviše u akvakulturi. Osim proteina, alge mogu proizvesti i različite druge korisne nutrijente i sekundarne metabolite, poput karotenoida (β-karoten, lutein, zeaksantin, likopen, astaksantin), višestruko nezasićenih masnih kiselina (ω-3 i ω-6 masne kiseline), fikobiliproteina te mnogih specifičnih molekula s komercijalnim potencijalom, poput vitamina, toksina, antibiotika, sterola, lektina, specifičnih aminokiselina, halogeniranih spojeva i poliketida.

Tablica 1. Potencijalni nusproizvodi iz biomase alga (Hannon i sur., 2010)

Proizvod	**Cijena (USD)**	**Procjena tržišta (USD x 10^6/god.)**
Biomasa za ljudsku upotrebu	50 po kg	1250–3800
Hrana za akvakulturu	70 po L; >160 po kg	~700
β-karoten	300–3000 po kg	>280
Astaksantin	2,500–10,000 po kg	150–200
Višestruko nezasićene masne kiseline	60 po kg	~1530
Fikobiliproteini	3.25–17 po mg	12–50
Radioaktivno označeni metaboliti	60–38,000 po g	5–13

Kako bi se povećala održivost biogoriva dobivenih iz alga, hranjive tvari se moraju reciklirati (Slika 4). Nakon sakupljanja biomase i ekstrakcije ulja, preostala biomasa (uglavnom ugljikohidrati i proteini) se mogu reciklirati anaerobnom razgradnjom za proizvodnju metana, a preostale hranjive tvari se vraćaju u bioreaktor umjesto dodatka gnojiva ili se kao nusproizvodi koriste za proizvodnju dodataka prehrani, enzima ili hrane za životinje (Hannon i sur., 2010). Dio hranjivih tvari se može također reciklirati kroz otpadne vode jer alge služe kao dobra alternativa sustavima za pročišćavanje vode te mogu iz otpadnih, industrijskih ili voda iz poljoprivredne proizvodnje apsorbirati hranjive tvari i iskoristiti ih za stvaranje biomase , ali također i akumulirati različita onečišćenja.



Slika 4. Recikliranje nutrijenata u procesu proizvodnje biogoriva (Preuzeto i prilagođeno iz Hannon i sur. (2010))

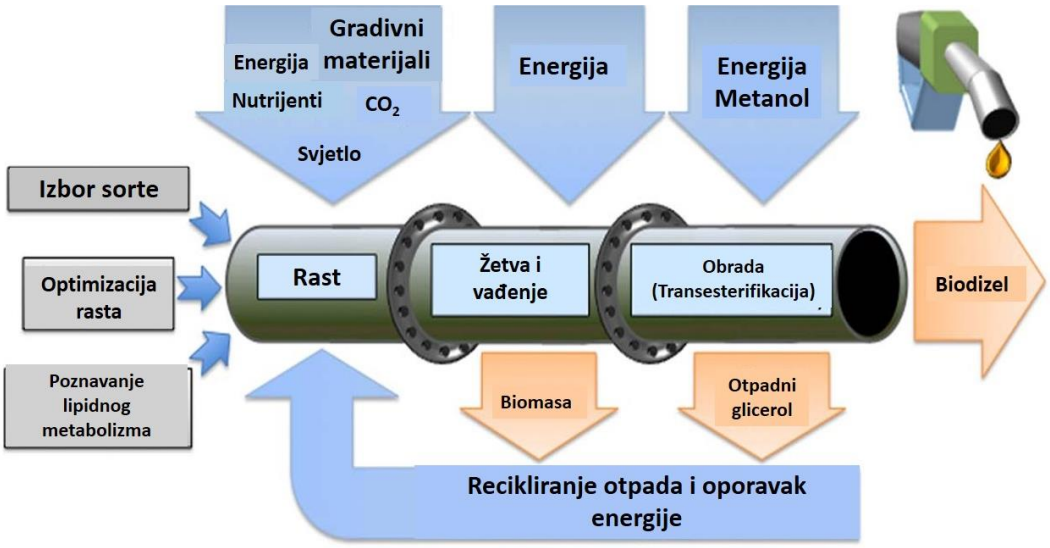
Promjenom osobina pojedinih vrsta alga možemo dobiti pogodne organizme za uzgoj, ekstrakciju i pročišćavanje biogoriva. Vrlo je teško pronaći „savršeni organizam“ pa je cilj pronaći vrste koje posjeduju jednu ili više poželjnih osobina. Bioinženjeringom se mogu proizvesti jedinke kojima se dodaju geni drugih vrsta pomoću kojih mogu povećati kapacitet proizvodnje goriva. Uz poboljšanje kapaciteta za proizvodnju goriva, korištenje gena koji su identificirani kod drugih vrsta alga mogu omogućiti poboljšanje ekspresije gena heterolognih

proteina koji imaju ili visoku vrijednost kao nusproizvodi proteina ili enzimatski proizvode nusproizvod visoke energije. Detaljne analize transgene ekspresije su dosad provedene samo na vrstama roda *Chlamydomonas*. Uz nuklearni genom, plastidni genom alge je uspješno transformiran te se koristi kao ustaljena metoda za ekspresiju heterolognih proteina (Hannon i sur., 2010).

2.3. Goriva iz biomase alga

2.3.1. Biodizel

Biodizel je obnovljiva, ekološki prihvatljiva zamjena za dizelska goriva. Predstavlja jedno od rješenja za zamjenu benzina te je kompatibilan današnjim dizelskim motorima. Mikroalge sadrže veliki udio lipida (20-50%) što ih čini pogodnima za proizvodnju biodizela. U uvjetima manjka hranjivih tvari dokazano je da udio lipida suhe biomase može iznositi do 70% (Rodolfi i sur., 2009). Proces proizvodnje uključuje sakupljanje i obradu biomase kako bi se ekstrahirali triacilgliceroli (Slika 3). Ovi spojevi se zatim transesterificiraju metanolom kako bi nastali metilni esteri i u konačnici biodizel. Teškoće u proizvodnji biodizela vezane su uz postupak ekstrakcije lipida iz unutarstaničnih struktura uz korištenje što manje količine otapala (uglavnom heksana) te što veće iskorištenje ugljika u obliku tekućeg goriva (Scott i sur., 2010).

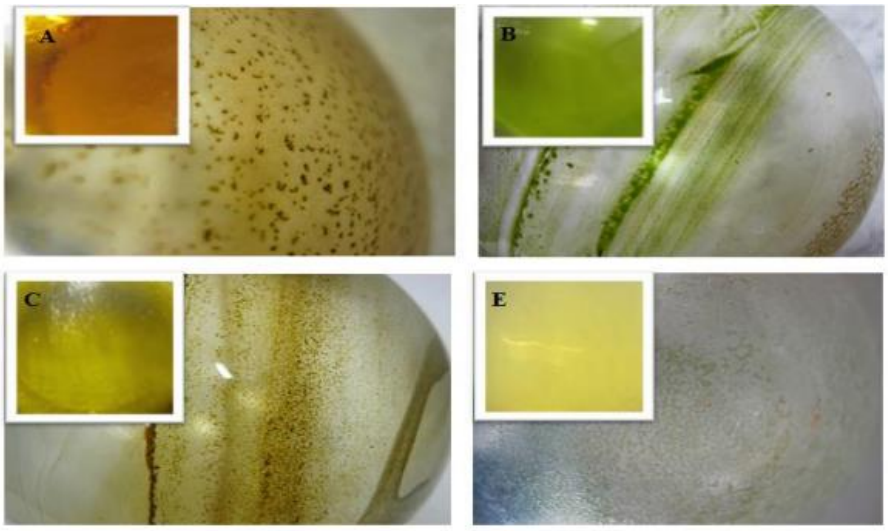


Slika 5. Osnovni koraci u proizvodnji biodizela iz alga (Preuzeto i prilagođeno iz Scott i sur. (2010))

Vrste zelenih alga koje se najčešće koriste u proizvodnji su *Chlamydomonas reinhardtii*, *Dunaliella salina*, *Botryococcus braunii* i različite vrste roda *Chlorella.* Druge važne sirovine uključuju dijatomeje *Phaeodactylum tricornutum* i *Thalassiosira pseudonana* te vrste iz drugih skupina uključujući *Nannochlorpsis* spp. i *Isochrysis* spp. (Scott i sur., 2010).

Uz lipide, alge mogu proizvesti niz drugih potencijalnih molekula biogoriva. Neke vrste alga mogu također proizvoditi vodik koristeći redukcijski potencijal fotosinteze u reakciji kataliziranoj pomoću enzima hidrogenaze, ali i druge sekundarne metabolite koji imaju mnogo sličnija svojstva postojećim naftnim gorivima. Takva vrsta metabolita su terpeni, koji predstavljaju potencijalni novi izvor goriva koji je kompatibilan s već postojećim gorivima na tržištu (Hannon i sur., 2010).

Istraživanje provedeno na Mauricijusu pokazalo je dobar potencijal algalnih zajednica (fitoplanktona, cijanobakterija u obraštaju i endosimbiontskih dinoflagelata) prirodnih laguna u proizvodnji biodizela (Beetul i sur., 2014). Zajednice su se razlikovale prema udjelu lipida, a najveći sadržaj imali su endosimbiontski dinoflagelati. Također su se lipidni ekstrakti alga razlikovali prema boji (Slika 4) jer se prilikom ekstrakcije u lipidnoj frakciji otapaju i algalni pigmenti (uglavnom klorofili i karoteni) koji ovisno o sadržaju u različitim skupinama alga boje lipidne ekstrakte drugom bojom.

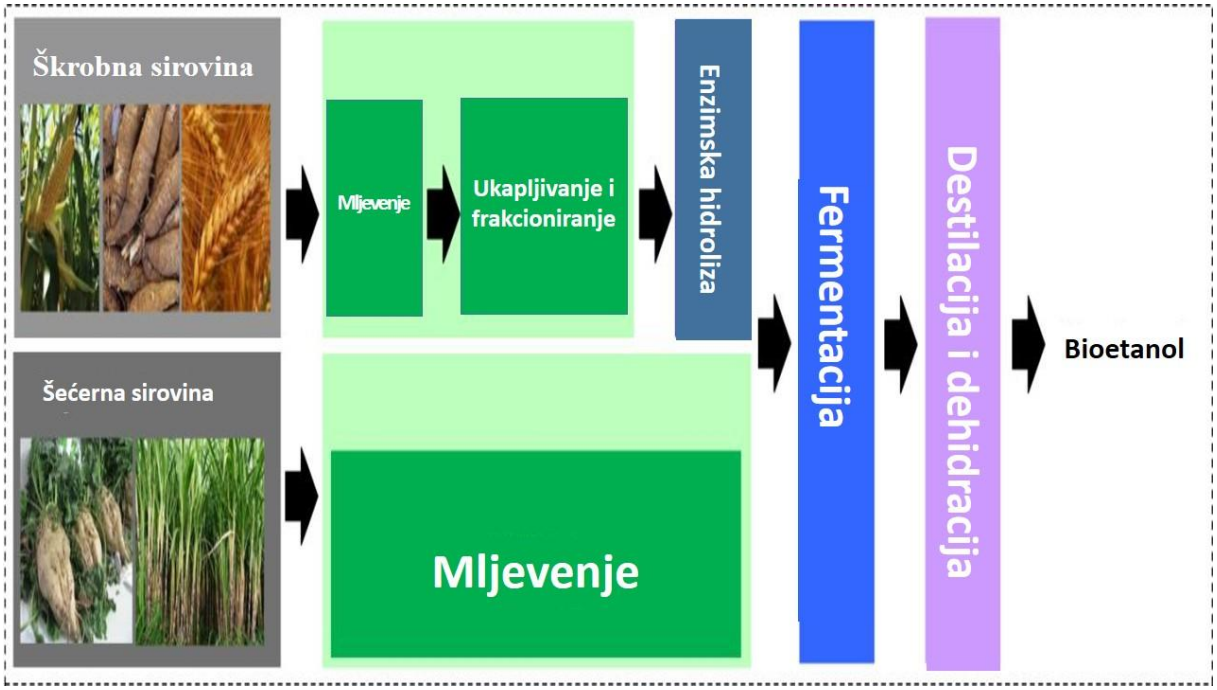


Slika 6. Razlike u obojenju vodenih i lipidnih ekstrakata (označeni zvjezdicama) kod različitih skupina alga (Preuzeto i prilagođeno iz Beetul i sur. (2014))

2.3.2. Bioetanol

Bioetanol je gorivo koje se može dobiti obradom škroba iz alga. Škrob se može ekstrahirati iz stanica mehaničkim postupcima ili korištenjem enzima za razgradnju stanične stijenke. Etanol iz škroba se može dobiti suhim ili vlažnim mljevenjem (Bothast i Schlicher, 2005). Glavna razlika među ta dva procesa je način izvlačenja glukoze i dobiveni nusproizvodi (Sims i sur., 2008). Odvaja se ekstrakcijom u vodi ili organskim otapalima, dodaju se kvasci te slijedi fermentacija. Proces razlaganja složenih šećera na jednostavne (saharifikacija) i fermentacija mogu se kod kvasaca koji sadrže enzim amilazu odvijati u jednom koraku (Chaudhary i sur., 2014). Dobiveni etanol se zatim iscijedi u destilacijski spremnik. Neke skupine alga mogu akumulirati i druge vrste ugljikohidrata koji mogu fermentirati, poput celuloze kod zelenih alga te floridozida kod crvenih alga. Sam proces proizvodnje bioetanola je jednostavniji od proizvodnje biodizela (Slika 5). Alge predstavljaju jedinu pravu alternativu trenutnim usjevima za proizvodnju bioetanola, kao što su kukuruz i soja (Chaudhary i sur., 2014). Mikroalge su posebno pogodne za proizvodnju bioetanola jer im za rast nije potrebna obradiva zemlja, dobiveni CO_2 se može ponovo iskoristiti za proizvodnju algalne biomase i nemaju potrebu za svježom vodom (Devarapalli i Atiyeh, 2015). Vrste rodova *Porphyridium*, *Chlorella*, *Dunaliella*, *Chlamydomonas*, *Scenedesmus* i *Spirulina* sadrže veliku količinu škroba, celuloze i glikogena (>50% suhe mase) te čine odličnu sirovinu za proizvodnju etanola (Chaudhary i sur., 2014).

Makroalge prolaze kroz isti proces proizvodnje bioetanola, ali je za njihovu biomasu potreban predretman. Zbog različitog sastava ugljikohidrata, za morske makroalge se koriste drugačije metode predretmana kako bi se dobili monomerni šećeri. Korištenje razrijeđenih kiselina i alkalna hidroliza su uobičajeni procesi tretiranja sirove biomase. Od crvenih alga se najviše koristi vrsta *Gelidium amansii* zbog svoje velike brojnosti i velike količine ugljikohidrata. Najčešća vrsta zelenih alga u proizvodnji bioetanola je *Ulva prolifera*, a od smeđih makroalga koriste se vrste roda *Sargassum* (Chen i sur., 2015).



Slika 7. Proizvodnja bioetanola iz biomase prve generacije (Preuzeto i prilagođeno iz Devarapalli i Atiyeh (2015))

2.3.3. Bioplin

Bioplin predstavlja smjesu plinova, najčešće metana (55-70%) i CO_2 (30-40%) koja se također može proizvesti iz alga te poslužiti kao zamjena za fosilna goriva. Ostali sastojci bioplina su siloksani koji se mogu oksidirati do silicijevog dioksida i nakupljati na ventilima, plinskim turbinama i motorima uzrokujući smanjenu učinkovitost. Bioplin nastaje anaerobnom razgradnjom biomase. Iako CO_2 nije štetan plin, smanjuje kalorijsku vrijednost bioplina i njegovo uklanjanje predstavlja skup proces. Glavna prednost ovog procesa je korištenje vlažne biomase, čime se smanjuje potreba za sušenjem. Druga prednost je u tome što se hranjive tvari sadržane u razgrađenoj biomasi mogu nadoknaditi iz tekuće ili krute faze (FAO, 2010).

Bioplin se može primijeniti umjesto prirodnog plina u proizvodnji električne struje i kemikalija, kao gorivo za vozila te za grijanje i kuhanje u domaćinstvima. Kako bi se proizveo bioplin potrebno je ukloniti sumporvodik, a za naprednije primjene bioplina potrebno je ukloniti CO_2 kako bi se dobio biometan. Općenito, alge s najvećom količinom lipida su najbolji izvor metana. Zelene alge poput vrsta roda *Ulva*, *Enteromorpha* i *Cladophora* se obično koriste u ovu svrhu, široko su rasprostranjene, posebno u ekosustavima s visokom koncentracijom nutrijenata. Najveća količina metana proizvedena je iz makroalge roda *Ulva* a iznosila je 0.1-0.33 L/g hlapljive čvrste tvari (Bohutskyi i Bouwer, 2013).

Druga važna skupina alga u proizvodnji bioplina su smeđe morske makroalge, uglavnom vrste *Macrocystis pyrifera*, *Ascophyllum nodosum*, *Durvillea antarctica*, *Sargasum* spp., i *Laminaria* spp. Teoretski doprinos metana od ovih vrsta iznosio je 0,52-0,49 L/g hlapljive čvrste tvari dok su se eksperimentalno dobivene vrijednosti kretale u rasponu 0,24-0,3 L/g hlapljive čvrste tvari (Bohutskyi i Bouwer, 2013). Te razlike se pripisuju razlikama u koncentraciji manitola.

Proizvodnja bioplina se istražuje i usavršava već više od 60 godina, ali je njegova primjena još uvijek relativno mala. Daljnja istraživanja u svrhu poboljšanja procesa anaerobne razgradnje biomase s ekonomskog stajališta uključuju: inženjering učinkovitih sustava uzgoja alga i anaerobne razgradnje, izolaciju novih potencijalnih organizama pogodnih za proizvodnju bioplina, razvoj i primjenu molekularne biologije i genetičkih alata za pojedine vrste cijanobakterija, alga i različitih anaerobnih organizma u svrhu poboljšanja njihovih svojstava, integraciju algalnih proizvoda i anaerobne razgradnje s ostalim tehnologijama te razvoj informacijskih tehnologija. (Bohutskyi i Bouwer, 2013.)

3. ZAKLJUČAK

Biogoriva dobivena iz alga, poput bioplina, biodizela i bioetanola mogla bi u bliskoj budućnosti postati održiva i ekonomski konkurentna fosilnim gorivima. Suvremena istraživanja su usmjerena na pronalaženje pogodnih vrsta alga s optimalnim karakteristikama za proizvodnju biogoriva, poput brzog prirasta i velike biomase te velikog sadržaja lipida i različitih vrijednih metabolita. Daljnja istraživanja bi se, uz metabolički inženjering, trebala fokusirati i na usavršavanje metoda uzgoja alga kako bi njihov prinos i iskorištenje u proizvodnji biogoriva bili što povoljniji.

4. LITERATURA

Beetul, K, Sadally, SB, Taleb-Hossenkhan, N, Bhagoolim R, Puchooa, D. 2014. An investigation of biodiesel production from microalgae found in Mauritian waters. *Biofuel Res J* 2: 58-64.

Bohutskyi P, Bouwer E. 2013. Biogas Production from Algae and Cyanobacteria Through Anaerobic Digestion: A Review, Analysis, and Research Needs. U: Lee JW (Ur.) *Advanced Biofuels and Bioproducts*. Springer Science+Business Media, New York, USA. 873-975.

Bothast R, Schlicher M. 2005. Biotechnological processes for conversion of corn into ethanol. *Appl Microbi. Biotechnol* 67: 19-25.

Chacón-Lee TL, González-Mariño GE. 2010. Microalgae for „Healthy Foods"- Possibilities and Challenges. *Comp Rev Food Sci Food Safety* 9:655-675.

Chaudhary L, Pradhan P, Soni N, Singh P, Tiwari A. 2014. Algae as a Feedstock for Bioethanol Production: New Entrance in Biofuel World. *In J Chemtech Res* 6: 1381-1389.

Chen J, Bai Jing, Li H, Chang C, Fang S . 2015. Prospects for Bioethanol Production from Macroalgae. *Tr Ren Energy* 1:2376-2144.

Devarapalli M, Atiyeh HK. 2015. A review of conversion processes for bioethanol production with a focus on syngas fermentation. *Biofuel Res J* 2:268-280.

FAO Aquatic Biofuels Working Group. 2010. *Algae-based biofuels: applications and co-products*. FAO, Rome, Italy, 107 pp.

Hannon M, Gimpel J, Miller T, Rasala B, Mayfield S. 2010 Biofuels in algae: challenges and potential. *Biofuels.* 1: 763–784.

Janušić V, Ćurić D, Krička T, Voća N, Matin A. 2008. Predtretmani u proizvodnji bioetanola iz lignocelulozne biomase. *Poljoprivreda* 14: 53-58.

John RP, Anisha GS, Nampoothiri, KM. 2011. Micro and macroalgal biomass: A renewable source for bioethanol. *Bioresour Techno* 102: 186-193.

Liu X, Brune D, Vermaas W, Curtiss R III. 2010. Production and secretion of fatty acids in genetically engineered cyanobacteria. *Proc Natl Acad Sci* USA 107:1-6.

Nozzi NE, Oliver JWK, Atsumi S. 2013. Cyanobacteria as a Platform for Biofuel Production. *Front Bioeng Biotechnol* 1: 7.

Rezić T, Filipović J, Šantek B. 2014. Mikroalge – potencijalni izvor lipida za proizvodnju biodizela. *Hrvatski časopis za prehrambenu tehnologiju, biotehnologiju i nutricionizam* 9: 26-36.

Rodolfi L, Chin Zittelli G, Bassi N, Padovani G, Biondi N, Bonini G, Tredici MR. 2009. Microalgae for oil: strain selection, induction of lipid synthesis and outdoor mass cultivation in a low-cost photobioreactor. *Biotechnol Bioeng* 102:100-112.

Scott AS , Davey MP, Dennis JS, Horst I, Howe CJ, Lea-Smith DJ, Smith AG. 2010. Biodiesel from algae: challenges and prospects. *Curr Opin Biotechnol* 21:277-286.

Sinčić D. 2014. Kemijsko-inženjerski aspekti proizvodnje biodizela. *Kem Ind* 63: 19-31

Sims R, Taylor M, Saddler J, Mabee W. 2008. From 1 st -to 2 nd –generation biofuel technologies: An overview of current industry and RD&D activities. *International Energy Agency*. Paris, France, pp. 120.

Web izvor:

1. *https://hub.globalccsinstitute.com/publications/accelerating-uptake-ccs-industrial-use-captured-carbon-dioxide/appendix-e-co2-use-algae*
2. *http://news.thomasnet.com/imt/2013/02/19/biofuel-from-algae-part-one-the-pros-and-cons-of-pond-scum*
3. *http://www.maritime-executive.com/article/Continuous-Process-Transforms-Algae-to-Biogas-2014-02-24*
4. *http://www.upm.es/observatorio/vi/index.jsp?pageac=innovacion/articulo.jsp&id_tipo_articulo=3&id_articulo=180*