

Milica Preradović<sup>1\*</sup>, Saša Papuga<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Banjaluci, Mašinski fakultet, Banjaluka, Republika Srpska, Bosna i Hercegovina

<sup>2</sup>Univerzitet u Banjaluci, Tehnološki fakultet, Banjaluka, Republika Srpska, Bosna i Hercegovina

Pregledni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:604.4:662.6:579:582.27:631.153.7

<https://doi.org/10.5937/zasmat2104249P>



Zastita Materijala 62 (4)  
249 - 261 (2021)

## Biogoriva treće generacije – procesi uzgajanja i dobijanja goriva iz mikroalgi

### IZVOD

Istraživanja u vezi sa proizvodnjom energije iz biomase dobijaju sve više pažnje. Ulje iz algi (mikro- i makroalgi) se može koristiti za dobijanje biogoriva. Biogoriva dobijena iz ovog tipa sirovina se nazivaju biogorivima treće generacije ili naprednim biogorivima. Ovaj rad se bazira isključivo na pregledu dostupnih tehnologija dobijanja goriva iz mikroalgi. Bitna prednost uzgoja mikroalgi je upravo ta da su za njihovu kultivaciju pogodni svi tipovi zemljišta, uz mogućnost korišćenja otpadnih tokova. Mikroalge se mogu gajiti u otvorenim sistemima, tzv. "raceway ponds" ili u zatvorenim sistemima, tj. fotobioreaktorima: fotobioreaktori sa ravnim pločama, horizontalni cjevasti, vertikalni stubovi sa ili bez cirkulacione petlje. Kultivacioni uslovi mikroalgi su takođe predstavljeni (fotoautotrofni, heterotrofni, miksotrofni i fotoheterotrofni). Dostupne tehnologije za proizvodnju biogoriva iz ovog tipa sirovina su: transesterifikacija, fermentacija, piroliza, hidrotermalna likvefakcija, anaerobna digestija i konverzija u tečnosti (biomass to liquids – BtL). U zadnjem poglavlju rada su prikazane osnovne informacije o procjeni životnog ciklusa kultivacije mikroalgi, kao i potencijala sekvenciranja CO<sub>2</sub>.

**Ključne riječi:** biogoriva, mikroalge, otvoreni sistemi, fotobioreaktori, biodizel, bioetanol.

### 1. UVOD

Potrebe za energijom rastu svuda u svijetu i posljedica su sve veće modernizacije i industrijalizacije. Zbog sve većih potreba za energijom, dolazi do pretjeranog iskorišćavanja limitiranih prirodnih rezervi goriva. Proizvodnja bioenergije iz biomase dobija sve više na značaju. Istraživanja na alternativnim i čistim izvorima energije za buduće potrebe su izazov modernog doba, koja sa sobom nose pitanja isplativosti, ekološku i socijalnu stabilnost, kao i pitanja budućeg razvoja, prihvatanja i isplativosti novih tehnologija za proizvodnju biogoriva i drugih proizvoda iz biomase [1].

Pojam biogoriva može se definisati na više načina, pri čemu se najčešće koristi definicija data

EU direktivom o obnovljivoj energiji (Directive 2009/28EC) prema kojoj se biogorivom smatra bilo koje gorivo proizvedeno direktno ili indirektno iz biomase [2]. Osnovni razlog za preradu biomase u različite vrste čvrstih, tečnih i gasovitih biogoriva je dobijanje goriva veće energetske gustine u odnosu na rastresitu neprerađenu sirovu biomasu, te lakše skladištenje i transport [3]. Primarna biogoriva predstavljaju neobrađenu biomasu, npr. ogrevno drvo, drvna sječka, briketi, peleti, dok su sekundarna biogoriva goriva koja se dobijaju procesuiranjem biomase, kao što su npr. bioetanol, biodizel, dimetil eter i dr. [4,5]. Biogoriva se često klasifikuju i sa stanovišta porijekla biomase iz koje se proizvode, i to na biogoriva prve, druge i treće generacije [4,6,7]. Pod biogoriva prve generacije spadaju biogoriva dobijena iz poljoprivrednih kultura (kukuruz, soje, šećerne repe, škroba i sl.) [8-10]. Biogoriva druge i treće generacije se često nazivaju i naprednim gorivima. Biogoriva druge generacije se dobijaju iz žitarica koje nisu namijenjene za prehranu (energetske žitarice, pšenična slama, i sl.). Ulje iz algi predstavlja biogoriva treće generacije, pri čemu se za dobijanje biogoriva iz algi koriste relativno napredne

\*Autor za korespondenciju: Milica Preradović

E-mail: milica.preradovic@student.mf.unibl.org

Rad primljen: 25. 05. 2021.

Rad korigovan: 01. 08. 2021.

Rad prihvaćen: 15. 08. 2021.

Rad je dostupan na sajtu: [www.idk.org.rs/casopis](http://www.idk.org.rs/casopis)

tehnologije [9]. Sistem proizvodnje biogoriva treće generacije uključuje uzgoj, žetvu i sušenje algi, te nakon toga separaciju lipida za proizvodnju biodizela, kao i enzimsku hidrolizu za dobijanje fermentabilnih šećera za dobijanje bioetanola [11-13].

Zamjena za glavna transportna goriva (dizel i benzin) se mogu dobiti iz biomase i to su: šećerni etanol, celulozni etanol, biodizel, ulja iz pirolitičkih procesa, zeleni dizel, butanol, metanol, sintezni gas (syngas), biovodonik, dizel i mlazna goriva iz algi i ugljovodonici [9].

## 2. BIOGORIVA TREĆE GENERACIJE

Mikroalge su primitivni organizmi sa jednoćelijskom strukturom [14] i velikim odnosom površine i zapremine tijela, što im omogućava veliki unos nutrienata [9] – minijature biohemijske fabrike koje pokreće svjetlost [15]. Većina mikroalgi je izričito fotosintetička, što znači da koriste sunčevu svjetlost i ugljendioksid kao izvore energije i ugljenika [9,16]. Ova grupa mikroalgi se naziva (foto)autotrofnim algama, dok takođe postoje alge koje mogu da rastu bez prisustva svjetlosti, koristeći organski ugljenik [17] (glukozu ili acetate) kao izvor energije i ugljenika i nazivaju se heterotrofnim algama [9,18]. Prijedlozi za proizvodnju biogoriva iz autotrofnih mikroalgi potiču još iz 1970-ih godina. Goldman [19] je krajem 70-ih godina došao do zaključka da autotrofne mikroalge nemaju mnogo toga za ponuditi, jer predstavljaju samo djelomično rješenje nacionalnih i svjetskih energetske potreba. Nakon toga, istraživanja i razvoj biogoriva iz mikroalgi se nastavilo, ali do sada nema komercijalne proizvodnje biogoriva iz autotrofnih algi [20]. Bitna prednost gajenja mikroalgi jeste ta što je za njihov rast pogodno bilo koje zemljište, čak i zemljište neodgovarajuće za rast prehrambenih kultura [9].

### 2.1 Kultivacija mikroalgi

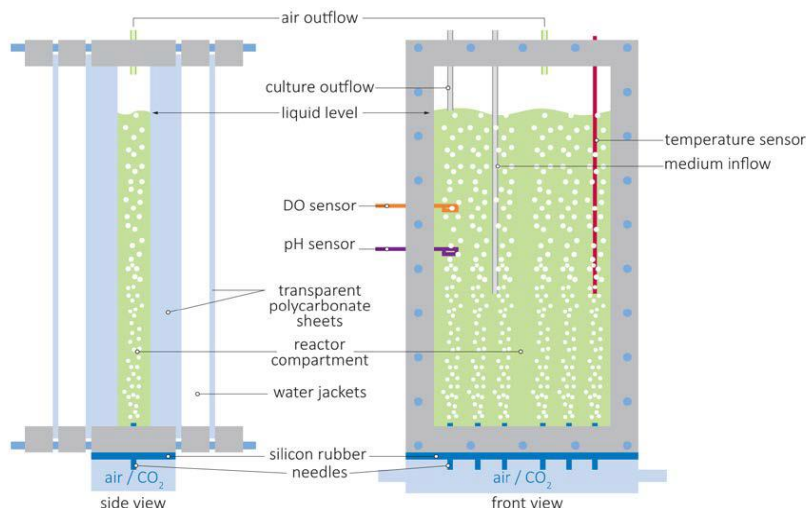
Kultivacija mikroalgi se može izvršiti u otvorenim ili zatvorenim sistemima. Otvoreni sistemi predstavljaju tzv. jezera ili bare, dok zatvorene sisteme čine fotobioreaktori sa kontrolisanim uslovima rada. Otvoreni sistemi u kojima se gaje alge se najčešće nazivaju „*raceway ponds*“ i u njima cirkulišu voda, alge i nutrienti. Vesla u otvorenim sistemima imaju zadatak miješanja, odnosno uz pomoć njih alge se drže suspendovanim u vodi i cirkulišu kroz istu. Ovi sistemi su prilično plitki, kako bi sunčeva svjetlost dospjela u vodu [21]. Hranljive materije (nutrienti) se mogu obezbijediti iz obližnjih otpadnih voda ili preko kanala iz postrojenja za prečišćavanje kanalizacije ili postrojenja za prečiš-

ćavanje vode [9,17]. Otvoreni sistemi su veoma izloženi kontaminaciji drugim mikroorganizmima, kao što su druge vrste algi ili bakterije. Isto tako u ovim se sistemima ne mogu kontrolisati ni temperatura ni osvjetljenost. Pored toga, mogući su gubici kroz evaporaciju, difuzija ugljendioksida i potreba za velikim površinama zemljišta. Nadalje, kontaminacija predatorima i drugim brzorastućim heterotrofnim organizmima, ograničava komercijalnu produkciju algi na samo određene vrste koje mogu da opstanu pod ekstremnim uslovima [21].

Fotobioreaktori se mogu opisati kao zatvoreni, osvijetljeni sistemi za proizvodnju biomase [17]. U ovim sistemima ne dolazi do direktne razmjene gasova i zagađivača sa okolinom [21]. Najznačajniji tipovi su: ravne ploče ili ravni paneli, horizontalni cjevasti, vertikalni stubovi sa ili bez cirkulacione petlje. U poređenju sa otvorenim sistemima, fotobioreaktori imaju veći prinos po površini koja se koristi za uzgoj algi i manje gubitke usljed isparavanja vode. Nedostaci su veći unos energije i materijala, kao i viši troškovi. Ne postoji garancija, koja je vrsta fotobioreaktora najefikasnija u smislu pretvaranja solarne iradijacije u algalnu biomasu [20]. Za detaljnije poređenje kultivacionih sistema mikroalgi, pogledati Poglavlje 2.4.

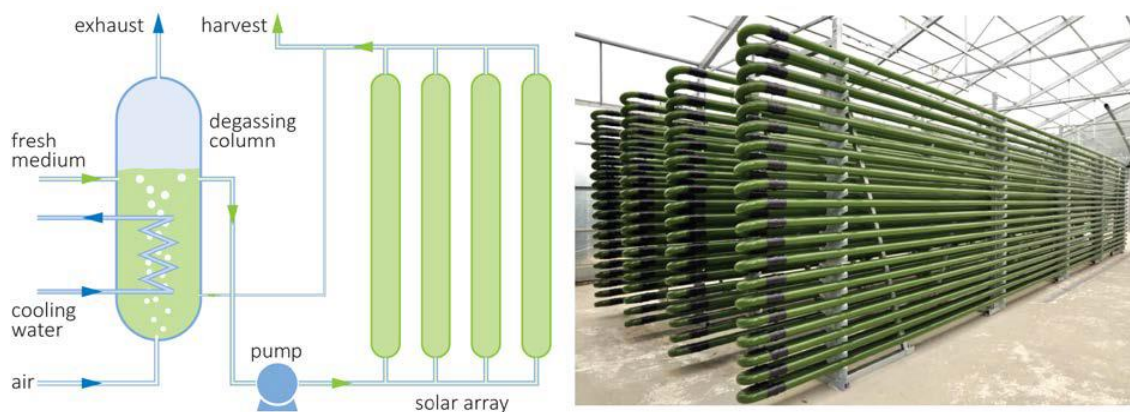
Fotobioreaktori sa ravnim panelom imaju kubični oblik sa minimalnom svjetlosnom putanjom (slika 1). Prave se od prozirnog materijala poput stakla, pleksiglasa, optičkog svjetlosnog filma i polikarbonata. Imaju visok odnos površine i zapremine, kao i otvoreni sistem za odvajanje gasa. Svjetlost je ravnomjerno emitovana sa ravnog prozirnog površinskog ekrana ili svjetiljki. Miješanje se vrši ili miješanjem vazduhom sa jedne strane kroz perforiranu cijev ili mehanički okretanjem motora. Mane ovog sistema su: velika potreba za prostorom, velika potreba za svjetlosnom energijom, poteškoće u čišćenju i moguća niska efikasnost u smislu masovne proizvodnje po jedinici površine [22].

Horizontalni cjevasti fotobioreaktori se postavljaju horizontalno te se mogu izvesti u obliku niza paralelnih cijevi, cijevi u obliku petlje, u  $\alpha$ -obliku, itd. (slika 2) [22]. Oblik sistema daje prednost kulturama na otvorenom, zbog orijentacije prema sunčevoj svjetlosti, što na kraju rezultuje visokom efikasnošću. Ovi sistemi troše znatne količine energije (oko 2 000 W/m<sup>3</sup>, u poređenju sa 50 W/m<sup>3</sup> fotobioreaktora sa ravnim panelima). Ovako velika potrošnja energije je zbog dostizanja visokih brzina tečnosti od 20-50 m/s, koje su potrebne za postizanje turbulentnih uslova kretanja pri dovoljno kratkim ciklusima svjetlost/tama [21,22].



Slika 1. Fotobioreaktor sa ravnim panelom [21]

Figure 1: Flat panel photobioreactor [21]

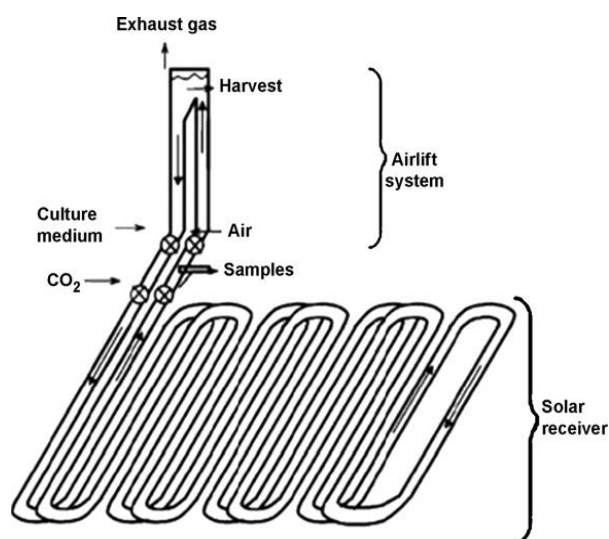


Slika 2. Horizontalni cevasti fotobioreaktor [21]

Figure 2. Horizontal tubular photobioreactor [21]

Posebnu vrstu horizontalnih cjevastih fotobioreaktora predstavljaju fotobioreaktori spiralnog tipa. Ovi sistemi se sastoje od namotane providne i fleksibilne cijevi malog prečnika sa odvojenom i pričvršćenom jedinicom za degazaciju. Centrifugalne pumpe se koriste za uspostavljanje toka medijuma kroz cijev do jedinice za degazaciju (Sl. 3) [21]. Ovakvi sistemi zahtijevaju manje energije za rad i uzrokuju manje mehaničkog naprezanja ćelija mikroalgi. Ipak, osnovni problem rada ovog tipa fotobioreaktora predstavlja čišćenje cijevi [22].

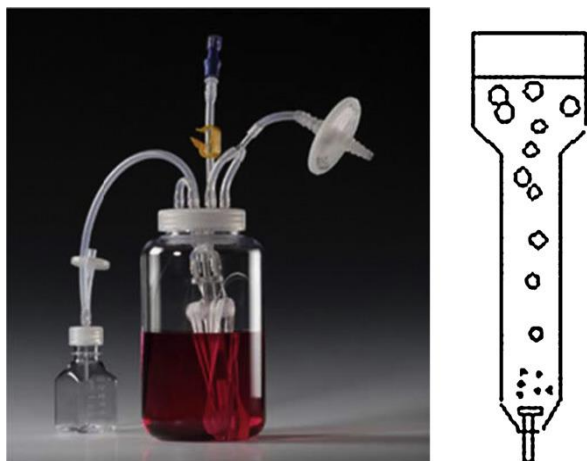
Vertikalni cjevasti fotobioreaktori se sastoje od vertikalnih providnih cijevi. Raspršivač se pričvršćuje za dno reaktora, te omogućuje osobađanje sitnih mjehurića gasa. Ispiranje smjesom gasova omogućava dobro miješanje, prenos mase ugljen-dioksida i uklanjanje kiseonika koji nastaje tokom fotosinteze. Vertikalni cjevasti fotobioreaktori mogu biti podijeljeni u dvije grupe: mjehuričaste kolone i reaktore, u zavisnosti od načina protoka tečnosti [21].



Slika 3. Spiralni fotobioreaktor [20]

Figure 3. Helical type of photobioreactor [20]

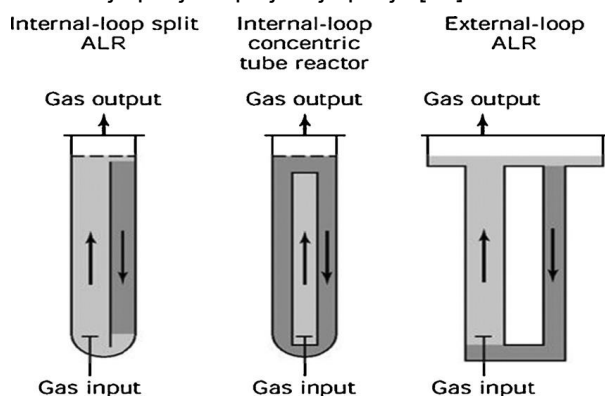
U vertikalnim mjehuričastim kolonama miješanje se postiže ispuštanjem gasa (sl. 4. [21]). Budući da se svjetlost obezbjeđuje spolja, efikasnost fotosinteze zavisi od brzine protoka gasa koji zavisi od ciklusa svjetlost-tama, jer tečnost cirkuliše iz centralne tamne zone u spoljnu fotičku zonu pri većem protoku gasa. Prednosti ovog sistema su niski kapitalni troškovi, veliki odnos površine i zapremine, malo pokretnih dijelova, zadovoljavajući prenos toplote i mase, relativno homogeno okruženje za kulture i efikasno oslobađanje smjese kiseonika i zaostalih gasova [23].



Slika 4. Mehuričasta kolona [20]

Figure 4. Bubble column reactor [20]

Pored njih, postoje i fotobioreaktori sa vazдушnim mostom. Razlika je u tome, što imaju fizički odvojene zone (tok nadolje i tok nagore) [23]. Na slici 5. se vidi šematski prikaz ovih sistema [21]. Cirkulacija tečnosti je rezultat razlike gustine između vertikalnog i donjeg dijela. Prednost je ta da usljed stvaranja kružnog miješanja, alge prolaze neprekidno kroz tamne i svijetle faze. Konfiguracije vazdušnog mosta su: unutrašnja petlja, koncentrična unutrašnja petlja i spoljašnja petlja [23].



Slika 5. Fotobioreaktor sa vazдушnim mostom, (a) unutrašnja petlja, (b) koncentrični tip unutrašnje petlje i (c) spoljašnja petlja [20]

Figure 5. Different types of airlift photobioreactors [20]

### 2.1.1 Uslovi uzgoja mikroalgi

Postoje četiri glavna uslova kultivacije mikroalgi: fotoautotrofni, heterotrofni, miksotrofni i fotoheterotrofni. Fotoautotrofni uslovi gajenja mikroalgi podrazumijevaju uzgoj mikroalgi koje koriste sunčevu ili vještačku svjetlost kao izvor energije i neorganska jedinjenja (npr.  $\text{CO}_2$ ) kao izvor ugljenika, kako bi stvorile hemijsku energiju kroz proces fotosinteze. Ovaj način gajenja mikroalgi je najčešće u upotrebi [24,25]. Glavna prednost korišćenja autotrofne kultivacije mikroalgi je upravo korišćenje  $\text{CO}_2$  kao izvora ugljenika u svrhu rasta ćelija i proizvodnje ulja. Ukoliko je  $\text{CO}_2$  jedini izvor ugljenika u ovom načinu uzgoja, onda je poželjno da se mjesto uzgoja mikroalgalnih kultura smjesti u blizinu fabrika ili elektrana koje mogu snabdijevati mikroalge potrebnom količinom  $\text{CO}_2$  [24].

U heterotrofnoj kultivaciji, mikroalge koriste organski ugljenik i kao izvor energije i kao izvor ugljenika. Ovaj način kultivacije smanjuje probleme povezane sa ograničenom količinom svjetlosti, usljed velike gustine ćelije. Do problema osjenčenja dolazi u velikim kultivacionim sistemima koji funkcionišu pod fotoautotrofnim uslovima [26]. Mikroalge mogu da asimiliraju širok spektar organskih izvora ugljenika kao što su: glukoza, acetat, glicerol, fruktoza, saharoza, laktoza, galaktoza i manosa. Pored njih, mogu se koristiti pristupačniji organski izvor ugljenika poput hidrolizat kukuruznog praha [24].

Miksotrofni uslovi gajenja mikroalgi se odvijaju ukoliko mikroalge vrše proces fotosinteze uz pomoć sunčeve svjetlosti i organskih jedinjenja, kao i neorganskog ugljenika ( $\text{CO}_2$ ). Dakle, mikroalge su sposobne da žive pod fototrofnim ili heterotrofnim uslovima, ili pod oba uslova istovremeno [26,27]. Ovaj način kultivacije mikroalgi je slabo zastupljen u proizvodnji mikroalgalnih biogoriva. Takođe, rijetko se primjenjuje i fotoheterotrofna kultivacija mikroalgi, u kojoj se koriste svjetlost i organska jedinjenja kao organski izvor ugljenika. Razlika između miksotrofnog i fotoheterotrofnog načina uzgoja mikroalgi je ta da fotoheterotrofne mikroalge koriste svjetlost kao izvor energije, dok se kod miksotrofnih mikroalgi kao izvor energije koriste organska jedinjenja. U poređenju sa drugim uslovima gajenja mikroalgi, pod fotoautotrofnim uslovima gajenja mikroalgi problem kontaminacije je manji. Zbog toga većina otvorenih sistema za uzgoj mikroalgi radi pod fotoautotrofnim uslovima [24].

Chen i saradnici su takođe izvršili poređenje navedenih uslova gajenja mikroalgi [24]. Fotoautotrofni uslovi gajenja mikroalgi su pogodni za otvorene sisteme ili fotobioreaktore, dok su ograničenja ovih uslova niska gustina ćelija i visoki troškovi kondenzacije. Heterotrofni uslovi gajenja mikroalgi su pogodni za fermentatore, dok su

kontaminacija i visoki troškovi supstrata negativne strane ovih uslova gajenja. Miksotrofni i fotoheterotrofni uslovi gajenja mikroalgi se odvijaju u zatvorenim fotobioreaktorima, dok su kontaminacija, visoki troškovi opreme i supstrata mane ova dva načina gajenja mikroalgi.

Postoje velike varijacije u sadržaju masti, od 5 do 68%, u zavisnosti od soja mikroalgi. Ali, sadržaj lipida u mikroalgalnoj biomasi nije odlučujući faktor koji određuje sposobnost mikroalgi da proizvede ulje. Pored sadržaja lipida, potrebno je obratiti pažnju i na produktivnost biomase. Stoga, produktivnost lipida predstavlja kombinovani indikator koji ukazuje na sposobnost mikroalgi u pogledu proizvodnje ulja. Najveća lipidna produktivnost pod fotoautotrofnim uslovima je kod *Chlorella* sp. (179 mg/L/dan) uz korišćenje 2% CO<sub>2</sub> sa 0,25 vvm ventilacije. Iako je lipidna produktivnost mikroalgi uzgajanih pod heterotrofnim uslovima veća nego kod fotoautotrofnih uslova, sistemi bazirani na heterotrofnim uslovima imaju visok rizik od kontaminacije [24].

Visoke vrijednosti lipidne produktivnosti su pokazali sljedeći sojevi mikroalgi: *Nannochloropsis* sp. (F&M-M26, F&M-M24 i F&M-M28) (61 mg/L/dan; 54,8 mg/L/dan i 60,9 mg/L/dan), *Pavlovalutheri* (CS 182) (50,2 mg/L/dan), *Chlorococcum* sp. (UMACC 112) (53,7 mg/L/dan), *Scenedesmus* sp. (DM) (53,9 mg/L/dan) i *Pavlovasalina* (CS 49) (49,7 mg/L/dan) [28].

## 2.2 Izdvajanje biomase

Izdvajanje mikroalgalne biomase je problematičan i izazovan poduhvat, prvenstveno zbog mikroskopske veličine ćelija mikroalgi (2-200 ěm) i velike količine vode. Separacija biomase algi učestvuje sa 20 do 30% u ukupnim troškovima proizvodnje biomase [14,29], u zavisnosti od gustine biomase, zavisi i metoda sakupljanja biomase. Metode centrifugiranja, filtracije ili gravitacionog taloženja se najviše koriste za separaciju algalne biomase. Ovim procesima može prethoditi korak koagulacije/flokulacije [30]. U nastavku je dat kratak pregled tehnika za separaciju biomase.

Flokulacijom se formiraju algalne ćelije u veće nakupine, koje se lakše filtriraju i/ili brže talože [31]. Za pospješivanje flokulacije mogu da se koriste neorganski (bazirani na aluminijumu ili željezu) i organski koagulant (katjonski polielektroliti), ili da se dodaje više od jedne vrste flokulanata. Najefikasniji su se pokazali polielektroliti korišćeni zajedno sa aluminijum sulfatom ili željezo sulfatom [22].

Sistemi sa centrifugiranjem koji se koriste za prikupljanje algalne biomase uključuju: hidrociklon, cjevastu centrifugu, dekanterku centrifugu sa čvrstom posudom, centrifugu sa mlaznicom i centrifugu za izbacivanje čvrste materije [22]. U

procesu centrifugiranja dolazi do faznog odvajanja biomase mikroalgi od vodenog rastvora. Glavna prednost ove tehnike je brzo razdvajanje ćelija mikroalgi [30,31].

Filtracija uz prethodni korak koagulacije/flokulacije se može koristiti za sakupljanje algi i izbacivanje vode iz njih. Prednost je mogućnost filtracije suspenzija male gustine. Dok su glavni nedostaci mala efikasnost i tendencija lakog začepljavanja. Za optimizaciju ovog procesa je neophodan dobar izbor pora na filterima, međutim smanjivanje veličine pora filtera, dovodi do blokiranja pora ili začepljavanja. Pored toga, bitan je i izbor materijala za filtriranje, dizajn samog procesa filtriranja i dizajn procesa odvajanja biomase od filtera. Cilj je redukcija zahtjeva za pranje filtera, kako ne bi dolazilo do razrjeđivanja proizvoda [22]. Filtracija pod vakuumom ili pritiskom je namijenjena za relativno velike mikroalge, kao što su *Coelastru proboscideum* i *Spirulina platensis*. Za manje mikroalge, kao što su pripadnici rodova *Scenedesmus*, *Dunaliella* i *Chlorella*, filtracija nije moguća [32].

Gravitaciono taloženje ili sedimentacija je najčešće korišćena metoda za separaciju mikroalgi iz vode i tretmana otpadnih voda. Kako bi se povećala efikasnost ovog procesa, često se prvo koristi flokulacija. Od gustine algalne biomase, zavisi i ishod samog taloženja – što je biomasa manje gustine, dolazi do težeg taloženja [24]. Za taloženje najčešće se koriste: lamelarni taložnici i taložni bazeni [22]. Taloženjem se razdvaja suspenzija biomase u koncentrovani mulj i bistru tečnost. Lamelarni taložnici nude povećanu površinu taloženja u poređenju sa konvencionalnim zgušnjivačima. Suspenzija mikroalgi se pumpa kontinuirano, dok se koncentrovani mulj uklanja. U ovom procesu najveći dio energije odlazi na pumpanje suspenzije. Taložni bazeni se ne koriste toliko često, ali su pouzdana metoda za koncentraciju mikroalgi. Proces razdvajanja mikroalgi ovom metodom je prilično jeftin proces, ali bez dodatka flokulanata pouzdanost je niska [33].

## 2.3. Tehnologije za dobijanje biogoriva iz mikroalgi

Efikasan postupak ekstrakcije je onaj koji minimizira nečistoće, a istovremeno garantuje ekstrakciju određenih bioproizvoda [1].

Za ekstrakciju algalnog ulja se koriste dvije metode: mehanička i hemijska. Mehaničke metode uglavnom koriste prese ili ultrazvuk, dok korišćenje heksanskih rastvarača, Sokslet ekstrakcije i superkritične ekstrakcije, predstavljaju najznačajnije hemijske metode. Mehanička metoda zahtijeva sušenje algi, što je veoma energetski intenzivan proces, dok su zdravstvena i sigurnosna pitanja kritična za hemijsku metodu. Takođe, proces superkritične fludine ekstrakcije je dosta energetski intenzivan,

jer koristi opremu visokog pritiska. Nakon ekstrakcije ulja, slijedi korak transesterifikacije ulja u biodizel [34]. Proces transesterifikacije predstavlja višestepenu reakciju između biljnih ulja i alkohola u prisustvu katalizatora [29,34]. Kroz ove reakcije, trigliceridi se pretvaraju u monogliceride [35]. Ovim se procesom smanjuje viskoznost bioulja, tj. sirovi mikroalgalni lipidi se pretvaraju u obnovljivi, netoksični i biorazgradivi dizel [31], koji se može koristiti direktno u dizel motorima, bez bilo kakve modifikacije motora [16]. Transesterifikacija je poznata kao alkoholiza, reakcija koja uključuje matično ulje sa alkoholom kratkoga lanca. Dolazi do potiskivanja alkohola zarad dobijanja estera i glicerina. Najčešće se koriste sljedeći alkoholi: metanol, etanol, propanol, butanol i amil alkohol. Proizvodi reakcije transesterifikacije su metilni estri masnih kiselina (FAM) i glicerol. Kao katalizatori najviše se koriste kiseline, baze ili enzimi [30,31,36,37].

Tako npr. *Chlorella vulgaris* ima produktivnost metilnih estera masnih kiselina od 66,1mg/L/dan, dok je kod *Scenedesmus obliquus* ova produktivnost jednaka 24,2mg/L/dan. *Chlorella zofingiensis* ima produktivnost metilnih estera masnih kiselina u rasponu od 11,85 do 30,14 mg/L/dan. Velika produktivnost metilnih estera masnih kiselina je kod *Chlorella minutissima* UTEX2341 i iznosi 180,68 mg/L/dan [38].

Uprkos sličnoj količini sadržaja masti kod sjemenskog bilja i mikroalgi, postoje značajne razlike u produktivnosti biomase koja na kraju rezultuje različitim prinosima ulja i produktivnosti biodizela između ovih početnih sirovina. Tako npr. kukuruz (sadržaj ulja 44%) ima godišnji prinos ulja od 172 L/ha i godišnju produktivnost biodizela od 152 kg/ha, dok mikroalge sa niskim sadržajem ulja (30%) imaju godišnji prinos ulja od 58 700L/ha i produktivnost biodizela od 51 927kg/ha. Mikroalge sa srednjim sadržajem ulja (50%) imaju godišnji prinos ulja od 97 800L/ha i godišnju produktivnost biodizela od 86 515kg/ha. Dok mikroalge sa visokim sadržajem ulja (70%) godišnje mogu da ostvare prinos ulja od 136 900L/ha i prinos biodizela od 121 104kg/ha. Iz ovoga se može zaključiti da mikroalge imaju ogroman potencijal u proizvodnji biodizela, kao i veliku prednost u odnosu na sjemene kulture koje predstavljaju konkurenciju prehrambenoj industriji i uz to zauzimaju ogromne teritorijalne površine [39].

Najčešće korišćeni sojevi mikroalgi (*Chlorella*, *Cryptocodinium*, *Cylindrotheca*, *Dunaliella*, *Isochrysis*, *Nannochloris*, *Nannochloropsis*, *Neochloris*, *Nitzschia*, *Phaeodactylum*, *Porphyridium*, *Schizochytrium*, *Tetraselmis*) imaju sadržaj masti/ulja između 20 i 50% suve biomase [39]. Masne kiseline ulja mikroalgi pogodne su za sintezu

biodizela. Korišćenje mikroalgalnih ulja za proizvodnju biodizela je veoma privlačan proces, jer bi mikroalge mogle da proizvedu do 58 700 litara ulja po hektaru [24].

Putem pirolize može da se dobije biogorivo iz mikroalgi. Tokom procesa se koristi toplota u odsustvu kiseonika, dajući jednostavnije molekule, a to su alkani, alkeni, aromati, karboksilne kiseline i sl. [30]. Generalno, procesi pirolize se izvode sa različitim sirovinama organskog porijekla, pri čemu se pogodnim izborom procesnih uslova kao i odgovarajućom izvedbom reaktorskog sistema, dobijaju različiti produkti [40-42]. U procesu pirolize mikroalgi, dolazi do oslobađanja gasova H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> i CO, koji se mogu koristiti za proizvodnju toplote i električne energije ili za dobijanje hemikalija. U zavisnosti od operativnih uslova (brzine grijanja i vremena boravka) piroliza mikroalgi se dijeli na sporu (najčešće 10°C/min) i brzu pirolizu (najčešće više od 100°C/s) [43]. Bioulje dobijeno brzom pirolizom ima manju viskoznost i veću toplotnu moć od mikroalgalnog biogoriva dobijenog sporom pirolizom [44].

Hidrotermalno razlaganje (likvefakcija) je proces koji se odvija na nižoj temperaturi i visokom pritisku, pri kojem se biomasa u prisustvu katalizatora i vodonika, pretvara u stabilno tečno bioulje. Ovaj proces se smatra vodenom pirolizom pod pritiskom, ali se kao rezultat dobija bioulje koje ima niži sadržaj kiseonika i vlage, dakle stabilniji proizvod od proizvoda pirolize. Takođe, mogućnost rukovanja vlažnom biomasom ovu metodu čini dosta primamljivom za proizvodnju biogoriva iz mikroalgi [45,46]. Procesni uslovi su temperatura između 250 i 375°C i pritisak između 10 i 20 MPa [47].

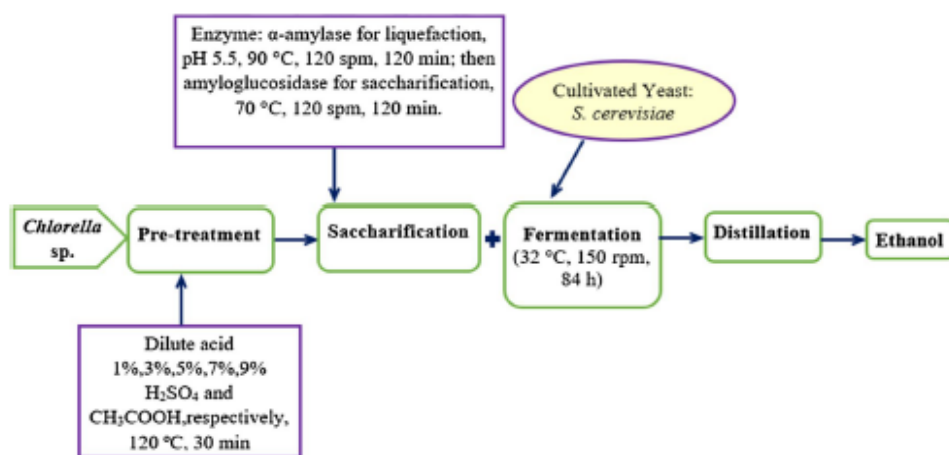
Mikroalge su pogodna polazna sirovina za fermentaciju i dobijanje bioetanol. Ugljeni hidrati mikroalgi se hidrolizom mogu prevesti u fermentabilne šećere, koji se onda fermentuju u bioetanol [18]. Konačni proizvod je etanol koji se dobije destilacijom [40]. Prednost mikroalgalne biomase u odnosu na drvenu biomasu je u tome što su zidovi ćelija mikroalgi polisaharidi sa malo ili bez lignina i hemiceluloze, što omogućava hidrolizu zidova ćelija mikroalgi u fermentabilne šećere. Fizički predtretman sa ugljendioksidom je neophodan kako bi se ćelijski zid razgradio, oslobodili ugljeni hidrati i preveli u fermentabilne šećere. Takođe, neki rodovi mikroalgi, kao što su *Chlorella*, *Dunaliella*, *Chlamydomonas*, *Scenedesmus* i *Spirulina* sadrže preko 50% (suve biomase) skroba i glikogena, koji su korisni sastojci za proizvodnju bioetanol [48]. Proizvedeni ugljendioksid u koraku fermentacije, može da se koristi kao nutrient u samoj kultivaciji vrste, što zatvara krug ugljenika u ovom procesu. Ostaci biomase iz predtretmana se

mogu koristiti za proizvodnju drugih biogoriva (biogas iz anaerobnog procesa) [49].

Kao što je već rečeno, procesom fermentacije dobija se bioetanol iz algalne biomase. Ovaj proces pretvara šećere, skrob ili celulozu iz biomase u etanol. Zbog toga, biomasa se usitnjava i skrob se pretvara u šećer koji se zatim miješa sa kvascem i vodom, a mješavina se čuva u velikim posudama (tzv. fermentorima) na toplom. Kvasac razbija šećer i pretvara ga u bioetanol. Postupak uklanja-

nja vode i drugih prljavština se vrši postupkom destilacije [50].

Najčešće, u koraku fermentacije se koristi kvasac *Saccharomyces cerevisiae*, zbog njegove sposobnosti da fermentuje veliki broj šećera, kao i visoke tolerancije etanola i visoke produktivnosti etanola. Proizvodnja bioetanol tokom procesa fermentacije zavisi od nekoliko faktora: veličine inokuluma, koncentracije šećera, temperature, pH vrijednosti, trajanja fermentacije i brzine miješanja [51]. Naredna ilustracija (slika 6) prikazuje korake iz kojih se sastoji proces fermentacije [52].



Slika 6. Koraci u fermentaciji *Chlorella sp.* [izmenjeno iz 51]

Figure 5. Fermentation steps of *Chlorella sp.* [adapted from 51]

Tabela 1. Proizvodnja bioetanol iz mikroalgi [izmenjeno iz 52]

Table 1. Bioethanol production from microalgae (adapted from [52])

Microalgae	Pre-treatment	Process conditions	Yield (%)
<i>Chlorococum sp.</i>	Supercritical CO <sub>2</sub> lipid extraction	<i>Saccharomyces bayanus</i> , SHF, 60 h	38.30
<i>Chlorococum infusionum</i>	0,75% (w/v) NaOH, 120 °C, 30 min	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> , SHF, 72 h	26.00
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i> UTEX 90	3% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 110 °C, 30 min	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> S288C, SHF, 24 h	29.10
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i> UTEX 90	α-amilaza (90 °C, 30 min) and glucoamylase (55 °C, 30 min) enzymatic hydrolysis	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> S288C, SSF, 40 h	23.50
<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>Schizochytrium sp.</i>	Hydrothermal degradation and α-enzymatic hydrolysis	<i>Escherichia coli</i> KO11, SSF, 72 h	5.51
<i>Chlorococum humicola</i>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pre-treatment	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> , SHF, 50 h	48.00
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i> cw15	12 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pre-treatment	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> , SHF, 48 h	44.00

Procesi fermentacije se odvijaju u dva osnovna procesa, tj. postoje: istovremena saharifikacija i fermentacija (simultaneous saccharification – SSF) i zasebna hidroliza i fermentacija (separate

hydrolysis and fermentation - SHF). U procesu istovremene saharifikacije i fermentacije (SSF), predtretman i enzimska hidroliza se odvijaju zajedno sa korakom fermentacije u istom reaktoru. SSF

ima niže troškove, jer se reakcije odvijaju u istom reaktoru. Nedostatak ovog procesa je temperaturna razlika između procesa saharifikacije i fermentacije, što dalje utiče na rast mikroorganizama. Najčešće se koriste kulture *Saccharomyces*. Za razliku od procesa SSF, u procesu zasebne hidrolize i fermentacije (SHF), dolazi do odvojene enzimске hidrolize i fermentacije. Tečnost koja dolazi iz reaktora za hidrolizu prvo se pretvara u etanol u reaktoru u kojem je glukoza fermentirala, a zatim se etanol destilira i neperadaena ksiloza se pretvara u etanol u drugom reaktoru. Stoga, koriste se dva reaktora, a u svakom od njih preovladavaju optimalni uslovi za dati proces, što dalje dovodi do povećanja troškova [53].

U tabeli 1 [53] se može vidjeti lista mikroalgi iz kojih se može dobiti bioetanol. Prikazani su predtretmani korišćeni za svaku od navedenih mikroalgi, kao i procesni uslovi (fermentirajući organizam, vrsta i trajanje procesa) i prinosi. Iz ove se tabele vidi da su prinosi bioetanola najviši za *Chlorococum humicola* (48%), *Chlamydomonas reinhardtii cw15* (44%) i *Chlorella vulgaris* (40%). Za sva tri roda mikroalgi, koji imaju najveće prinose bioetanola koristio se proces zasebne hidrolize i fermentacije.

Anaerobna digestija je postupak dobijanja metana iz delipidizovane biomase algi sa ugljenikom i azotom, uzastopnim reakcijama hidrolize, fermentacije, acetogeneze i metanogeneze. Rezultat je biogas koji čini ~60% CH<sub>4</sub> i ~40% CO<sub>2</sub> sa drugim gasovima u tragovima [18,54]. Proces anaerobne digestije mikroalgi se izvodi uz pomoć hidrolitičkih bakterija koje dejstvom egzo-enzima narušavaju ćelijski zid i razgrađuju makromolekule šećera, lipida i proteina do monomera i dimera šećera, masnih kiselina i aminokiselina, acidogenih bakterija, koje pretvaraju monomere i dimere u međuproizvode kao što su: isparljive masne kiseline, alkoholi, aldehidi i ketoni, acetogenih bakterija koje pretvaraju međuproizvode u acetate, amonijak, vodonik i ugljendioksid i metanogenih bakterija koje pretvaraju acetate u metan [22]. Proizvodnja biogasa iz mikroalgi, nakon uklanjanja 30% sadržaja ulja, mogla bi da obezbijedi najmanje 9360 MJ energije po metričkoj toni [55].

Algalna biomasa se može koristiti za dobijanje mlaznog goriva. Taj proces je poznat kao pretvaranje biomase u tečnosti (biomass to liquids – BtL). Biomasa se u prvom koraku gasifikuje na temperaturi od 150 do 300°C i na pritisku između 10 i 40 bara, što dovodi do proizvodnje sinteznog gasa (syngas). Sintezni gas podliježe Fišer-Tropschovoj sintezi, reagujući sa vodonikom u prisustvu katalizatora (nikla ili kobalta). U toku ovog procesa se proizvode dugački lanci alkana i dolazi

do proizvodnje tečnosti usljed katalitičke reakcije. Frakcionisanjem se dobija mlazno gorivo sa potrebnim frakcijama. Na velikoj (industrijskoj) skali, ovaj proces se nije još razvio za mikroalgalnu biomasu [56].

#### 2.4. Poređenje kultivacionih sistema mikroalgi

Što se tiče troškova koji iziskuju ovi sistemi, kapitalni i operativni troškovi za fotobioreaktore su mnogo veći u odnosu na iste troškove otvorenih sistema [57]. Ali, fotobioreaktori imaju bolju kontrolu rasta mikroalgalnih kultura nego otvoreni sistemi, a samim time veće prinose mikroalgalne biomase po uzgojnoj površini, kao i veću efikasnost apsorpcije CO<sub>2</sub> i hranljivih sastojaka. Za razliku od otvorenih sistema, fotobioreaktori omogućavaju uzgoj jedne vrste mikroalgi tokom dužeg vremenskog perioda, uz manje rizike kontaminacije. Još jedna prednost fotobioreaktora u odnosu na otvorene sisteme jeste zahtjev za manje površine uzgoja da bi se postigla veća proizvodnja biomasa kao i bolja kontrola radnih uslova za proizvodnju biomase homogenih karakteristika [58]. Naredna tabela (tabela 2) sumira prednosti i nedostatke kultivacionih sistema za mikroalge [59].

Tabela 2. Komparacija kultivacionih sistema mikroalgi [58]

Table 2. Comparison between open ponds and photobioreactors [58]

	Open ponds	Photobioreactors
Estimated productivity (g/m <sup>2</sup> /d)	11	27
Advantages	Low energy	High productivity
	Simple technology	High controllability
	Inexpensive technology	Small area required
	Well researched technology	Concentrated biomass
Disadvantages	Low productivity	High energy
	Contamination risk	Expensive technology
	Large area requirements	Less researched
	High water use	
	Diluted biomass	

U otvorenim sistemima dolazi do nejednake raspodjele svjetlosti. Takođe nije moguće vršiti monitoring temperature. Za miješanje kulture i sprječavanje taloženja, u otvorenim sistemima se često koriste vesla. Na ovaj način ćelije mikroalgi ostaju suspendovane u mediju. Nakon potupne cirkulacije u petlji, iz mikroalgi koje sadrže vodu se



uklanja višak vode na otvoru za prikupljanje (koji se nalazi na krajnjem zadnjem dijelu vesla). Turbulentno miješanje postiže ujednačenu gustinu mikroalgi i stvaranje vrtloga smanjuje vrijeme zadržavanja

algi u tamnim dijelovima. U narednoj tabeli (Tab. 3) mogu se vidjeti uticaji fotobioreaktora na rast mikroalgi, odnosno karakteristike i ograničenja fotobioreaktora [60].

Tabela 3. Karakteristike fotobioreaktora [59]

Table 3. Characteristics and limitations of PBRs [59]

PBR type	Characteristics	Limitations
Flat panel PBR	large illumination surface low oxygen formation high biomass productivity economical installation and operation easy mobilization of microalgae Good light path and easy sterilization appropriate for outdoor cultures	difficult culture controlling Adhesion of algae on walls scaling-up needs additional support materials small degree of hydrodynamic stress
Tubular PBR	temperature monitoring mass transfer can be enhanced by installing internal mixers good biomass productivity economical and appropriate for outdoor cultivation	difficulties by scaling-up oxygen accumulation acidification can happen due to inadequate fixation of CO <sub>2</sub> high space requirements high microalgae density can lead to shade light penetration wall growth and fouling
Air bubble PBR	easy to scale-up reduced photoinhibition and photooxidation high mass transfer because of sparging bubbles promote light scattering and penetration reduced physical stress to microalgal cells	sedimentation of microalgal cells random flow pattern within microalgae cultivation
Airlift PBR	high productivity and biomass concentration efficient use of light relatively economical high CO <sub>2</sub> utilization efficiency good for immobilization of microalgae	hard to scale-up not enough turbulence creation limited working volume due to the addition of shaft

Na primjeru proizvodnje biodizela iz mikroalgi, najvažniji ekonomski faktori su: kapitalni troškovi, procesna tehnologija, troškovi za ulazne sirovine i hemikalije. Glavni ekonomski faktor koji treba da se uzme u obzir za ulazne troškove proizvodnje biodizela je sirovina, što je oko 75 do 80% ukupnih operativnih troškova. Ostali značajni troškovi su radna snaga, metanol i katalizatori koji se moraju dodati u samom procesu transesterifikacije [9]. Kako bi se biogorivo iz algi komercijalizovalo, potrebno je ove troškove smanjiti [61].

### 3. PROCJENA ŽIVOTNOG CIKLUSA (LIFE CYCLE ASSESSMENT – LCA)

Kako bi se profilisali proizvodi ka zaštiti životne sredine, 1960-ih godina su predložene prve meto-

de sa usmjerenjem na životni ciklus. Od tada, pa do danas, LCA je doživjela snažan razvoj u primjeni i metodologiji. LCA se definiše kao alat za procjenu potencijalnih uticaja na životnu sredinu i iskorišćenih resursa tokom životnog ciklusa proizvoda, od nabavke sirovina, preko proizvodnje, korišćenja, pa sve do upravljanja otpadom [62].

Studija „Algae biodiesel life cycle assessment using current commercial data“ (2013) je analizirala, tj. uporedila postojeće otvorene sisteme za uzgoj mikroalgi (1 000 m<sup>2</sup>) i hipotetički sistem velike površine (101 000 m<sup>2</sup>). Zaključeno je da se napreci vide u scenariju (velika površina), kada se odnos ulazne i izlazne energije smanjuje, takođe se smanjuje i potencijal globalnog zagrijavanja (Global Warming Potential – GWP). Iako sa povećanjem skale dolazi do poboljšanja uticaja, domi-

nantni ostaju zahtjevi za energijom i kultivacijom mikroalgi [63].

Studija „Comparative life cycle assessment of microalgae-mediated CO<sub>2</sub> capture in open raceway pond and airlift photobioreactor system“ (2018) je imala za cilj da ispita potencijal hvatanja, tj. Sekvestracije CO<sub>2</sub> iz autotrofnog uzgoja *Scenedesmus dimorphus* u otvorenom i zatvorenom sistemu, pod indijskim vremenskim uslovima. Potencijal sekvestracije se može opisati kao količina CO<sub>2</sub> odvojenog u biomasi u odnosu na CO<sub>2</sub> koji sistem emituje. Ovaj potencijal je generalno predstavljen kao odnos neto emisije (NER) CO<sub>2</sub>, tj. odnos neto količine CO<sub>2</sub> sekvestiranog u algama i CO<sub>2</sub> emitovanog indirektno kroz potrošnju energije tokom uzgoja mikroalgi. Studija je zaključila da je uzgoj mikroalge *Scenedesmus dimorphus*, u posmatranim sistemima neto CO<sub>2</sub> negativan, u smislu sekvestracije CO<sub>2</sub>. Kada se poredе posmatrani sistemi u CO<sub>2</sub> sekvestraciji (NER<sub>CO<sub>2</sub></sub>), može se zaključiti da je pilot projekat otvorenog sistema (0,2) uspješniji u odnosu na fotobioreaktor sa vazдушnim mostom (0,05). Ovaj rezultat bi se mogao poboljšati pri većoj produktivnosti biomase (11,5 g/m<sup>2</sup>/d) ili uz pomoć prilagođavanja mikroalgi energetski efikasnom sistemu za kultivaciju sa nižom vrijednošću specifične potrošnje energije po jedinici zapreminekultura mikroalgi (8 W/m<sup>3</sup>) za otvoreni sistem. Slični zaključci su doneseni i za zatvoreni sistem pri različitim volumetrijskim produktivnostima (0,084-0,75 g/L/d) i specifičnoj potrošnji energije za miješanje (25-70 W/m<sup>3</sup>). Kultivacija mikroalgi u fotobioreaktoru sa vazдушnim mostom postaje neto CO<sub>2</sub> pozitivna (sekvestracija) na višim specifičnim vrijednostima potrošnje energije (50-70 W/m<sup>3</sup>) uz omogućenu volumetričku produktivnost veću od 0,6 g/L/d [64].

#### 4. DISKUSIJA I ZAKLJUČAK

Do sada ne postoje isplativa rješenja za komercijalnu proizvodnju biogoriva iz mikroalgi. Pored toga, eksploatacija algi za proizvodnju biogoriva i dalje predstavlja značajne izazove, koje treba prevazići sa tehnološkog, energetskog i ekološkog stanovišta. To uključuje identifikaciju i/ili razvoj odabranih sojeva, tehnologiju i konfiguraciju postrojenja kako bi se povećao povrat energije u ukupnom lancu proizvodnje biogoriva, a istovremeno se smanjio uticaj na životnu sredinu [65].

Ovaj rad daje pregled tehnologija za procese uzgoja i izdvajanja algalne biomase za proizvodnju biogoriva treće generacije.

Uzgoj, odnosno kultivacija mikroalgi se može odvijati u otvorenim i zatvorenim sistemima, a uslovi gajenja mogu da budu: fotoautotrofni, hetero-

trofni, miksotrofni ili fotoheterotrofni. Najčešće razmatrani oblik mikroalgi su (foto)autotrofne mikroalge. Zatvoreni sistemi pružaju bolju kontrolu parametara (temperatura, pH vrijednost, manji gubici usljed evaporacije, manja kontaminacija drugim mikroorganizmima, itd.).

Predstavljeni su najznačajniji tipovi zatvorenih sistema za uzgoj mikroalgi (fotobioreaktori): ravne ploče ili ravni paneli, horizontalni cjevasti i vertikalni stubovi sa ili bez cirkulacione petlje. Do sada, nije definisano koja je vrsta fotobioreaktora najefikasnija što se tiče pretvaranja solarne energije u algalnu biomasu.

Sakupljanje algalne biomase je veoma izazovan korak u procesu uzgoja mikroalgi. Predstavljene su najčešće korišćene tehnike za njihovo prikupljanje: centrifugiranje, filtracija i gravitaciono taloženje (sedimentacija). Prije ovih metoda, potrebno je prethodno izvršiti i flokulaciju, kao pripremni korak prije centrifugiranja, filtracije i/ili taloženja. Centrifugiranje predstavlja poznatu metodu brze separacije mikroalgalnih ćelija, ali ovaj proces je energetski intenzivan. Kod filtracije je glavni problem začepijavanja, odnosno blokiranja pora, ukoliko su iste previše malene. Stoga je dizajn samog filtera veoma bitan, a od njega zavise i troškovi energije. Dok je proces sedimentacije ili gravitacionog taloženja, metodom taložnih bazena prilično povoljan proces, ali samo uz dodatak flokulanata, pomoću kojih se efikasnost ovog procesa povećava.

Biodizel iz mikroalgi se dobija procesom transesterifikacije, dok se bioulje dobija procesom pirolize ili hidrotermalne likvefakcije. Bioetanol se dobija kroz proces fermentacije, a biogas procesom anaerobne digestije (uz pomoć mikroorganizama). Takođe, biomasa se može pretvoriti u tečnosti putem gasifikacije i Fišer-Tropsche sinteze.

Pored toga, dato je poređenje kultivacionih sistema mikroalgi. Obradene su i studije procjene životnog ciklusa. Zaključeno je da dolazi do smanjivanja odnosa ulazne i izlazne energije sa povećanjem skale, kao i do smanjivanja GWP, dok zahtjevi za energijom za kultivaciju mikroalgi ostaju veliki. U drugoj je studiji ispitivan potencijal sekvestracije CO<sub>2</sub> iz autotrofnog uzgoja *Scenedesmus dimorphus*, gdje je zaključeno da je sekvestracija CO<sub>2</sub> neto negativna, ali da postoje mogućnosti za poboljšanje, odnosno dostizanje neto pozitivne CO<sub>2</sub> sekvestracije kroz poboljšanje produktivnosti biomase ili uz pomoć prilagođavanja mikroalgi energetski efikasnom sistemu za kultivaciju sa nižom vrijednošću specifične potrošnje energije po zapremini kulture.

## 5. LITERATURA

- [1] M.Kumar, Y.Sun, R.Rathour, A.Pandey, I.S.Thakur, D.C.W.Tsang (2020) Algae as potential feedstock for the production of biofuels and value-added products: Opportunities and challenges. *Science of The Total Environment*, 716, 137116.
- [2] Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC.
- [3] Lj.Vukić, S.Papuga (2014) Inženjerstvo u zaštiti okoline, Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Banja Luka.
- [4] A-S.Nizami, G.Mohanakrishna, U.Mishra, D.Pant (2016) Trends and Sustainability Criteria for Liquid Biofuels, In (Singh, R.S., Pandey, A. & Gnansounou, Ed.) *Biofuels (Production and Future Perspectives)*, Taylor & Francis Group, p.59–88.
- [5] FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations (2004) Unified Bioenergy Terminology (UBET), FAO Forestry Department.
- [6] S.Zinoviev, S.Arumugam, S.Miertus (2007) Background Paper on Biofuel Production Technologies, International Centre for Science and High Technology (ISC) and United Nations Industrial Development Organization (UNIDO).
- [7] J.R.Seay, F.You (2016) Biomass supply, demand, and markets. *Biomass Supply Chains for Bioenergy and Biorefining*, Elsevier Inc., p.85–100.
- [8] M.Lackner (2017) 3rd-Generation Biofuels: Bacteria and Algae as Sustainable Producers and Converters. In *Handbook of Climate Change Mitigation and Adaptation*, Second Edition, p.3173–3210.
- [9] A.Demirbaş, M.F.Demirbaş (2010) *Algae energy: Algae as a new source of biodiesel*. Springer
- [10] V.Veljković, O.Stamenović (2012) Perspektive tehnologije dobijanja biodizela, *Zaštita materijala*, 53(4), 281-292.
- [11] S.Behera, R.Singh, R.Arora, N.K.Sharma, M.Shukla, S.Kumar (2015) Scope of algae as third generation biofuels, *Frontiers in bioengineering and biotechnology*, 2, No-90.
- [12] F.Alam, S.Mobin, H.Chowdhury (2010) Third Generation Biofuel from Algae, *Procedia Engineering*, 105, 763-768.
- [13] J.J.Milledge, S.Smith, P.W.Dyer, P.Harvey (2014) Macroalgae-Derived Biofuel: A Review of Methods of Energy Extraction from Seaweed Biomass, *Energies*, 7, 7194-7222.
- [14] C.Sambusiti, M.Bellucci, A.Zabaniotou, L.Beneduce, F.Monlau (2015) Algae as promising feedstocks for fermentative biohydrogen production according to a biorefinery approach: A comprehensive review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44, 20–36.
- [15] R.Subramaniam, S.Dufreche, M.Zappi, R.Bajpai (2010) Microbial lipids from renewable resources: Production and characterization, *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 37, 1271–1287.
- [16] S.Hemaiswarya, R.Raja, I.S.Carvalho, R. Ravikumar, V.Zambare, D.Barh (2012) An Indian scenario on renewable and sustainable energy sources with emphasis on algae, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 96, 1125–1135.
- [17] A.Dahiya (2015) *Algae Biomass Cultivation for Advanced Biofuel Production* (Chapter 14), Bioenergy, Elsevier, p.219–238.
- [18] N.K.Singh, D.W.Dhar (2011) Microalgae as second-generation biofuel. A review, *Agronomy for Sustainable Development*, 31, 605–629.
- [19] J.C.Goldman (1979) Outdoor algal mass cultures— I. Applications. *Water Research*, 13, 1–19.
- [20] P.D.Lund, J.Byrne, G.Berndes, I.A.Vasalos (2016) *Advances in bioenergy: The sustainability challenge*. WILEY.
- [21] R.N.Singh, S.Sharma (2012) Development of suitable photobioreactor for algae production – A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 2347–2353.
- [22] X. Zhang (2015) Microalgae removal of CO2 from flue gas, IEA – Clean Coal Centre, p.1-95.
- [23] P.Gupta, S-M. Lee, H.Choi (2015) A mini review: Photobioreactors for large scale algal cultivation, *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 31, 1409-1417.
- [24] C-Y.Chen, K-L.Yeh, R.Aisyah, D-J.Lee, J-S.Chang (2011) Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review, *Bioresource Technology*, 102, 71–81.
- [25] Y.Sun, Y.Huang, G.J.O.Martin, R.Chen, Y.Ding (2018) Photoautotrophic Microalgal Cultivation and Conversion. In Q. Liao, J. Chang, C. Herrmann, & A. Xia (Eds.), *Bioreactors for Microbial Biomass and Energy Conversion*, Springer Singapore, p.81–115.
- [26] D. Nagarajan, D-J.Lee, J.Chang (2018) Heterotrophic Microalgal Cultivation. In Q. Liao, J. Chang, C. Herrmann, & A. Xia (Eds.), *Bioreactors for Microbial Biomass and Energy Conversion*, Springer Singapore, p.117–160.
- [27] J.Zhan, J.Rong, Q.Wang (2017) Mixotrophic cultivation, a preferable microalgae cultivation mode for biomass/bioenergy production, and bioremediation, advances and prospect, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 8505–8517.
- [28] M.El-Sheekh, A.E-F.Abomohra (2016) Biodiesel production from Microalgae, *Industrial Microbiology: Microbes in Action*, Garg, N., and Aeron, A. (Eds.), New York, Nova Science Publishers, p.355-366.
- [29] B.Patel, B.Tamburic, F.W.Zemichael, P. Dechatiwongse, K.Hellgardt (2012) Algal Biofuels: A Credible Prospective? *ISRN Renewable Energy*, p.1–14.
- [30] I.Rawat, R.Ranjith Kumar, T.Mutanda, F.Bux (2013) Biodiesel from microalgae: A critical evaluation from laboratory to large scale production, *Applied Energy*, 103, 444–467.
- [31] A.E.M.Abdelaziz, G.B.Leite, P.C.Hallenbeck (2013) Addressing the challenges for sustainable production of algal biofuels: II. Harvesting and

- conversion to biofuels, *Environmental Technology*, 34, 1807–1836.
- [32] E.Molina Grima, E.-H.Belarbi, F.G.Acién Fernández, A.Robles Medina, Y.Chisti (2003) Recovery of microalgal biomass and metabolites: Process options and economics, *Biotechnology Advances*, 20, 491–515.
- [33] N.Uduman, Y.Qi, M.K.Danquah, G.M.Forde, A.Hoadley (2010) Dewatering of microalgal cultures: A major bottleneck to algae-based fuels, *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2, 012701.
- [34] A.Galadima, O.Muraza (2014) Biodiesel production from algae by using heterogeneous catalysts: A critical review, *Energy*, 78, 72–83.
- [35] M.Mofijur, M.G.Rasul, N.M.S.Hassan, M.N.Nabi (2019) Recent Development in the Production of Third Generation Biodiesel from Microalgae, *Energy Procedia*, 156, 53–58.
- [36] H.C.Greenwell, L.M.L.Laurens, R.J.Shields, R.W.Lovitt, K.J.Flynn (2010) Placing microalgae on the biofuels priority list: A review of the technological challenges, *Journal of The Royal Society Interface*, 7, 703–726.
- [37] B.Singh, A.Guldhe, I.Rawat, F.Bux (2014) Towards a sustainable approach for development of biodiesel from plant and microalgae, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29, 216–245.
- [38] E.G.Arenas, M.C.Rodriguez Palacio, A.U.Juantorena, S.E.L.Fernando, P.J.Sebastian (2017) Microalgae as a potential source for biodiesel production: Techniques, methods, and other challenges: Microalgae for biodiesel production, *International Journal of Energy Research*, 41, 761–789.
- [39] T.M.Mata, A.A.Martins, S.Caetano, B.Nidia (2010) Microalgae for biodiesel production and other applications: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 217–232.
- [40] S.V.Papuga, P.M.Gvero, Lj.M.Vukić (2016) Temperature and Time Influence on the Waste Plastics Pyrolysis in the Fixed Bed Reactor, *Thermal Science*, 20, 731-741.
- [41] P.Gvero, S.Papuga, I.Mujanic, S.Vaskovic (2016) Pyrolysis as a Key Process in Biomass Combustion and Thermochemical Conversion, *Thermal Science*, 20, 1209-1222.
- [42] S.Papuga, I.Musić, P.Gvero, Lj.Vukić (2013) Preliminary Research of Waste Biomass and Plastic Pyrolysis Process, *Contemporary Materials*, 4(1), 76-83.
- [43] F.Li, S.C.Srivatsa, S.Bhattacharya (2019) A review on catalytic pyrolysis of microalgae to high-quality bio-oil with low oxygenous and nitrogenous compounds, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 108, 481–497.
- [44] X.Miao, Q.Wu, C.Yang (2004) Fast pyrolysis of microalgae to produce renewable fuels, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71, 855–863.
- [45] J.J.Milledge, S.Heaven (2013) A review of the harvesting of micro-algae for biofuel production, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 12, 165–178.
- [46] R.ParraSaldivar (2014) Algae Biofuels Production Processes, Carbon Dioxide Fixation and Biorefinery Concept, *Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology*, 5(4), 185-193.
- [47] D.López Barreiro, W.Prins, F.Ronsse, W.Brilman (2013) Hydrothermal liquefaction (HTL) of microalgae for biofuel production: State of the art review and future prospects, *Biomass and Bioenergy*, 53, 113–127.
- [48] L.D.Zhu, E.Hiltunen, E.Antila, J.J.Zhong, Z.H.Yuan, Z.M.Wang (2014) Microalgal biofuels: Flexible bioenergies for sustainable development, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30, 1035–1046.
- [49] E.G. de Moraes, L.Moraes, M.G. de Moraes, J.A.V.Costa (2016) Biodiesel and Bioethanol from Microalgae. In C. R. Soccol, S. K. Brar, C. Faulds, & L. P. Ramos (Eds.), *Green Fuels Technology*, Springer International Publishing, p.359–386.
- [50] R.Bibi, Z.Ahmad, M.Imran, S.Hussain, A.Ditta, S.Mahmood, A.Khalid (2017) Algal bioethanol production technology: A trend towards sustainable development, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71, 976–985.
- [51] S.A. El-Mekkawi, S.M.Abdo, F.A.Samhan, G.H.Ali (2019). Optimization of some fermentation conditions for bioethanol production from microalgae using response surface method, *Bulletin of the National Research Centre*, 43(1), 164-172.
- [52] C.K.Phwan, K.W.Chew, A.H.Sebayang, H.C.Ong, T.C.Ling, M.A.Malek, Y.-C.Ho, P.L.Show (2019) Effects of acids pre-treatment on the microbial fermentation process for bioethanol production from microalgae, *Biotechnology for Biofuels*, 12, No-191.
- [53] D.Özçimen, B.Inan (2015) An Overview of Bioethanol Production From Algae. In K. Biernat (Ed.), *Biofuels—Status and Perspective*, InTech, p.141-162.
- [54] L.Peng, D.Fu, H.Chu, Z.Wang, H.Qi (2020) Biofuel production from microalgae: A review, *Environmental Chemistry Letters*, 18, 285–297.
- [55] Y.Chisti (2008) Biodiesel from microalgae beats bioethanol, *Trends in Biotechnology*, 26, 126–131.
- [56] J.K.Bwapwa, A.Anandraj, C.Trois (2017) Possibilities for conversion of microalgae oil into aviation fuel: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80, 1345–1354.
- [57] R.Bhagea, V.Bhoyroo, D Puchooa (2019) Microalgae: The next best alternative to fossil fuels after biomass, A review, *Microbiology Research*, 10, 12-24.
- [58] E.M.Valdovinos-García, M.A.Petritz-Prieto, M. de los Á Olán-Acosta, J.Barajas-Fernández, A. Guzmán-López, M.G.Bravo-Sánchez (2021) Production of Microalgal Biomass in Photobioreactors as Feedstock for Bioenergy and Other Uses: A Techno-Economic Study of Harvesting Stage, *Applied Sciences*, 11, No-4386.
- [59] D.Aitken, B.Antizar-Ladislao (2012) Achieving a Green Solution: Limitations and Focus Points for Sustainable Algal Fuels, *Energies*, 5, 1613–1647.

- [60] I.Ahmad, N.Abdullah, I. Koji, A.Yuzir, S.Eva Muhammad (2021) Evolution of Photobioreactors: A Review based on Microalgal Perspective, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 1142, 012004.
- [61] T.S.Gendy, S.A.El-Temtamy (2013) Commercialization potential aspects of microalgae for biofuel production: An overview. Egyptian Journal of Petroleum, 22, 43–51.
- [62] M.Z.Hauschild, R.K.Rosenbaum, S.I.Olsen (2018) Life Cycle Assessment. Springer International Publishing.
- [63] H.Passell, H.Dhaliwal, M.Reno, B.Wu, A.Ben Amotz, E.Ivry, M.Gay, T.Czartoski, L.Laurin, N.Ayer (2013) Algae biodiesel life cycle assessment using current commercial data, Journal of Environmental Management, 129, 103–111.
- [64] T.Sarat Chandra, M.Maneesh Kumar, S.Mukherji, V.S.Chauhan, R.Sarada, S.N.Mudliar (2018) Comparative life cycle assessment of microalgae-mediated CO<sub>2</sub> capture in open raceway pond and airlift photobioreactor system, Clean Technologies and Environmental Policy, 20, 2357–2364.
- [65] S.Rocca, A.Agostini, J.Giuntoli, L.Marelli (2015) Biofuels from algae: Technology options, energy balance and GHG emissions: insights from a literature review. European Commission, Joint Research Centre, & Institute for Energy and Transport., Publications Office.

## ABSTRACT

### THIRD GENERATION BIOFUELS – CULTIVATION METHODS AND TECHNOLOGIES FOR PROCESSING OF MICROALGAL BIOFUELS

*Energy production from biomass is gaining a lot of attention. Algal oil (micro- and macroalgae) can be used for biofuel production. Biofuels from this type of feedstock are called third generation biofuels or advanced biofuels. Focus of this paper is on the microalgal biofuels and on the available process technologies. Very important advantage of microalgal biofuels is that microalgae can be cultivated on any type of land, with the possibility of using wastewater streams. Microalgae can be cultivated in open systems, so called “raceway ponds” or in closed systems – photobioreactors: flat panel photobioreactors, horizontal tubular, vertical tubular photobioreactors with or without airlift. Also, basic information on cultivation conditions (photoautotrophic, heterotrophic, mixotrophic and photoheterotrophic) are presented. Available technologies for microalgal biofuels production are: transesterification, fermentation, pyrolysis, hydrothermal liquefaction, anaerobic digestion and biomass to liquids (BtL). Additionally, basic information on life cycle assessment of microalgae cultivation and CO<sub>2</sub> sequestration potential is given in the final chapter of this work.*

**Keywords:** *biofuels, microalgae, raceway ponds, photobioreactors, biodiesel, bioethanol.*

*Review paper*

*Paper received: 17. 09. 2021.*

*Paper corrected: 01. 08. 2021.*

*Paper accepted: 15. 08. 2021.*

*Paper is available on the website: [www.idk.org.rs/journal](http://www.idk.org.rs/journal)*