



**УНИВЕРЗИТЕТ У НИШУ  
ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ У ЛЕСКОВЦУ  
СРПСКА АКАДЕМИЈА НАУКА И УМЕТНОСТИ  
ОГРАНАК САНУ У НИШУ**

**Влада Б. Вељковић, Милан О. Биберџић,  
Ивана Б. Банковић-Илић, Оливера С. Стаменковић**

**УЉЕ КУКУРУЗА КАО СИРОВИНА  
ЗА ПРОИЗВОДЊУ БИОДИЗЕЛА**

**Лесковац, 2022.**



**УНИВЕРЗИТЕТ У НИШУ  
ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ У ЛЕСКОВЦУ  
СРПСКА АКАДЕМИЈА НАУКА И УМЕТНОСТИ  
ОГРАНАК САНУ У НИШУ**

**Влада Б. Вељковић, Милан О. Биберцић,  
Ивана Б. Банковић–Илић, Оливера С. Стаменковић**

**УЉЕ КУКУРУЗА КАО СИРОВИНА  
ЗА ПРОИЗВОДЊУ БИОДИЗЕЛА**

**Лесковац, 2022.**

**Универзитет у Нишу, Технолошки факултет у Лесковцу**

**Аутори:**

**Дописни члан САНУ Влада Б. Вељковић**, ред. проф., Универзитет у Нишу, Технолошки факултет у Лесковцу

**Др Милан Биберџић**, ред. проф., Универзитет у Приштини са привременим седиштем у Косовској Митровици, Пољопривредни факултет у Лешку

**Др Ивана Б. Банковић Илић**, ред. проф., Универзитет у Нишу, Технолошки факултет у Лесковцу

**Др Оливера С. Стаменковић**, ред. проф., Универзитет у Нишу, Технолошки факултет у Лесковцу

**Уље кукуруза као сировина за производњу биодизела**

Прво издање, 2022. године

**Издавачи:**

Универзитет у Нишу, Технолошки факултет у Лесковцу

Српска академија наука и уметности – Огранак САНУ у Нишу

**За издаваче:** проф. др Драгиша Савић и дописни члан САНУ Влада Вељковић

**Главни и одговорни уредник:** проф. др Миодраг Лазић

**Рецензенти:**

Дописни члан САНУ Владимир Срдић, Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет, Нови Сад

Др Наташа Ђуришић Младеновић, Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет, Нови Сад

Др Драгана Лактовић, Универзитет у Новом Саду, Пољопривредни факултет, Нови Сад

**Лектор:** Милица Миленковић

Одлуком Наставно-научног већа Технолошког факултета, Универзитета у Нишу, 04-4/49-VIII од 13.6.2022. године, и Одлуком Комисије за руковођење радом Огранка САНУ у Нишу, 1/22-107 од 29.6.2022, публикација је одобрена за штампу као монографија

CIP - Каталогизација у публикацији  
Народна библиотека Србије, Београд

662.756.3  
665.32:633.844

УЉЕ кукуруза као сировина за производњу биодизела / Влада Б. Вељковић ... [и др.] - 1. изд. - Лесковац : Универзитет у Нишу, Технолошки факултет; Ниш : Српска академија наука и уметности - Огранак САНУ Српска академија наука и уметности - Огранак САНУ у Нишу, 2022 (Ниш : Unigraf - X-сору). - IV, 322 str. : ilustr.; 25 cm

Tiraž 100. - Napomene i bibliografske reference uz tekst. - Bibliografija: str. 241-314.

ISBN 978-86-89429-50-3 (УНТФ)

1. Вељковић, Влада Б., 1953- [аутор]  
а) Биодизел гориво б) Кукуруз - Уље - Коришћење

COBISS.SR-ID 73980169

Штампарија: Unigraf - X-сору, Ниш

Тираж: 100

ISBN: 978-86-89429-50-3

## САДРЖАЈ

|                                                                                                                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. УВОД.....                                                                                                                                                                             | 1   |
| 2. ЗНАЧАЈ, ПОРЕКЛО, КЛАСИФИКАЦИЈА, МОРФОЛОШКА СВОЈСТВА, СТРУКТУРА ЗРНА, ФЕНОЛОШКЕ ФАЗЕ И ЕТАПЕ ОРГАНОГЕНЕЗЕ, АГРОЕКОЛОШКИ УСЛОВИ ПРОИЗВОДЊЕ, ТЕХНОЛОГИЈА ГАЈЕЊА И УПОТРЕБА КУКУРУЗА..... | 5   |
| 2.1 Значај кукуруза.....                                                                                                                                                                 | 5   |
| 2.2 Порекло кукуруза .....                                                                                                                                                               | 8   |
| 2.3 Класификација кукуруза.....                                                                                                                                                          | 10  |
| 2.4 Морфолошка својства кукуруза.....                                                                                                                                                    | 12  |
| 2.5 Структура зрна кукуруза (хемијски састав).....                                                                                                                                       | 16  |
| 2.6 Фенолошке фазе и етапе органогенезе кукуруза.....                                                                                                                                    | 19  |
| 2.7 Агроеколошки услови за производњу кукуруза .....                                                                                                                                     | 24  |
| 2.8 Технологија гајења .....                                                                                                                                                             | 28  |
| 2.9 Берба и складиштење .....                                                                                                                                                            | 36  |
| 2.10 Употреба кукуруза .....                                                                                                                                                             | 37  |
| 3. Прерада кукуруза ради добијања кукурузног брашна, клица и суве цибре .....                                                                                                            | 41  |
| 3.1 Суво млевење.....                                                                                                                                                                    | 41  |
| 3.2 Суво млевење са исклицавањем .....                                                                                                                                                   | 42  |
| 3.3 Мокро млевење.....                                                                                                                                                                   | 42  |
| 3.4 Мокро млевење са исклицавањем .....                                                                                                                                                  | 45  |
| 3.5 Припрема суве кукурузне цибре.....                                                                                                                                                   | 46  |
| 4. Добијање уља из кукурузних зрна, клица, влакана и цибре .....                                                                                                                         | 49  |
| 4.1 Екстракција растварачем из млевеног зрна кукуруза.....                                                                                                                               | 62  |
| 4.2 Добијање уља из кукурузних клица .....                                                                                                                                               | 64  |
| 4.3 Добијање уља из кукурузних влакана .....                                                                                                                                             | 84  |
| 4.4 Добијање уља из кукурузне цибре.....                                                                                                                                                 | 88  |
| 4.5 Поређење различитих метода екстракције уља.....                                                                                                                                      | 90  |
| 4.6 Оптимизација екстракције уља .....                                                                                                                                                   | 94  |
| 4.7 Моделовање кинетике екстракције уља.....                                                                                                                                             | 99  |
| 4.8 Термодинамичка анализа екстракције уља.....                                                                                                                                          | 115 |
| 4.9 Рафинација уља кукурузних клица.....                                                                                                                                                 | 118 |
| 4.10 Састав уља кукурузних зрна, клица, влакана и цибре .....                                                                                                                            | 120 |
| 4.11 Својства уља кукурузних зрна, клица, влакана и цибре.....                                                                                                                           | 125 |

|                                                                                                          |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5. Производња биодизела од кукурузног уља .....                                                          | 131 |
| 5.1. Трансестерификација кукурузног уља .....                                                            | 131 |
| 5.2. Трансестерификација осталих кукурузних уљних сировина.....                                          | 152 |
| 5.3. Поређење различитих кукурузних уљаних сировина у производњи биодизела .....                         | 155 |
| 5.4. Поређење могућих технологија за конверзију енергије кукурузног уља .....                            | 156 |
| 6. Моделовање и оптимизација производње биодизела од кукурузних уљаних сировина.....                     | 159 |
| 6.1. Статистичко моделовање и оптимизација .....                                                         | 159 |
| 6.2. Моделовање кинетике реакције трансестерификације.....                                               | 164 |
| 7. Могућности унапређења процеса производње биодизела .....                                              | 173 |
| 7.1 <i>In situ</i> трансестерификација.....                                                              | 173 |
| 7.2 Употреба ултразвучне енергије, микроталасног зрачења и јонских течности.....                         | 175 |
| 7.3 Употреба корастварача .....                                                                          | 192 |
| 7.4 Интегрисани процес производња/сепарација биодизела у мембранском реактору.....                       | 197 |
| 7.5. Интеграција производње етанола и биодизела на бази кукуруза.....                                    | 199 |
| 7.6 Поређење различитих начина производње биодизела .....                                                | 206 |
| 8. Својства биодизела од кукурузног уља .....                                                            | 209 |
| 8.1 Стандарди квалитета биодизела .....                                                                  | 209 |
| 8.2 Физичка, термофизичка и хемијска својства биодизела од кукурузног уља.....                           | 217 |
| 8.3 Горива својства биодизела од кукурузног уља и његових мешавина са дизел горивом .....                | 226 |
| 9. Еколошки, социо-економски и политички аспекти производње и употребе биогорива од кукурузног уља ..... | 229 |
| Литература.....                                                                                          | 241 |
| Кратак преглед.....                                                                                      | 315 |
| Summary .....                                                                                            | 317 |
| СПИСАК ТАБЕЛА.....                                                                                       | 319 |
| СПИСАК СЛИКА .....                                                                                       | 321 |

## ПРЕДГОВОР

Ова монографија даје општи преглед употребе кукурузног уља као уљне сировине у производњи биодизела. Прво, описани су значај, порекло, класификација, морфолошка својства, структура зрна, фенолошке фазе и етапе органогенезе, агроеколошки услови производње, технологија гајења и употреба кукуруза. Затим су представљене методе прераде кукуруза, добијање кукурузног брашна, клица и суве цибре. Даље, разматрају се технике добијања уља из млевених кукурузних зрна, клица, влакана и цибре. Акценат је стављен на технике механичког пресовања, екстракције растварачем и наткритичне екстракције, оптимизацију, моделовање кинетике и термодинамичку анализу процеса екстракције, као и на састав и својства уља добијеног од кукурузних зрна, клица, влакана и цибре. Након тога, критички се разматра производња биодизела од кукурузног уља, отпадног кукурузног уља коришћеног у припремању хране и прехранбених производа и уља кукурузне цибре каталитичким и некаталитичким реакцијама транс-естерификације. У складу са тим, различите реакције трансестерификације су упоређене у погледу њихове ефикасности. Посебна пажња посвећена је могућностима унапређења процеса производње биодизела од кукурузних уљних сировина применом *in situ* трансестерификације, ултразвучног и микроталасног зрачења, кораства-рача, мембранске технологије и биорафинерија. Надаље, разматрају се физичка, термофизичка, хемијска и горива својства биодизела као транспортног горива, узимајући у обзир стандарде квалитета биодизела. Наглашен је значај горивих својства биодизела, када се он употреби као гориво у моторима са унутрашњим сагоревањем, самостално или у мешавина са дизел горивом, за перформансе мотора, перформансе сагоревања и емисионе карактеристике. На крају, укратко су анализирани еколошки, социо-економски и политички аспекти производње и употребе биодизела од кукурузног уља. Ова монографија показује да кукурузно уље има значајан потенцијал за производњу биодизела. Она, такође, указује на потребу за истраживањима која ће бити усмерена ка бољем искоришћењу ове уљне сировине за добијање биодизела.

Монографија је базирана на прегледном раду и оригиналним научним радовима, који су настали као резултат заједничког рада истраживача са Технолошког факултета у Лесковцу и Факултета заштите на раду у Нишу, Универзитета у Нишу, Пољопривредног факултета у Лесшцу, Универзитета у Приштини са привременим седиштем у Косовској Митровици, као и Института за ратарство и повртарство и Института за прехранбену технологију у Новом Саду.\* Она је резултат пројекта који је Министарство просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије доделило Технолошком факултету у Лесковцу, бр. 451-03-68/2022-14/ 200133, група III 45001, пројекта Ф-78, који финансира Српска академија наука и уметности, и пројекта 0-14-18 Огранка САНУ у Нишу.

*Аутори*

---

\* Veljković, V. B., Biberdžić, M. O., Banković-Ilić, I. B., Djalović, I. G., Tasić, M. B., Nježić, Z. B., Stamenković, O. S., 2018. Biodiesel production from corn oil: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 91, 531–548. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.024>.

Stamenković, O. S., Kostić, M. D., Tasić, M. B., Djalović, I. G., Mitrović, P. M., Biberdžić, M. O., Veljković, V. B., 2020. Kinetic, thermodynamic and optimization study of the corn germ oil extraction process. *Food and Bioproducts Processing* 120, 91–103. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2019.12.013>.

Kostić, M. D., Tasić, M. B., Djalović, I. G., Biberdžić, M. O., Mitrović, P. M., Stamenković, O. S., Veljković, V. B., 2018. Optimization of biodiesel production from corn oil by methanolysis catalyzed by corn cob ash. *Recycling and Sustainable Development* 11, 53–62. <https://doi.org/10.5937/ror1801053K>.

Biberdžić, M., Stojiljković, J., Barać, S., Djikić, A., Prodanović, D., Lalević, D., 2018. The influence of hybrids and sowing term on yield and dry down of corn grain. *Genetika* 50, 959–970. <https://doi.org/10.2298/GENSR1803959B>.

## 1. УВОД

Биообновљиви извори енергије су привукли пажњу влада, привредника и научника широм света због брзог технолошког развоја, очигледних економских користи и повећаног глобалног загревања и загађења животне средине (Živković и сар. 2017). Међу њима, биодизел је веома перспективно алтернативно гориво минералном дизел гориву. Биодизел се дефинише као мешавина дуголанчаних алкил естара масних киселина који задовољавају одређене стандарде, а који се обично производи естерификацијом слободних масних киселина и трансестерификацијом (алкохолизом) триацилглицерола из различитих биолошких обновљивих ресурса, у вишку метанола или етанола, у присуству киселог, базног или ензимског катализатора, мада су могући и некаталитички процеси. Иако се биодизел може користити „такав какав је“ са минималним или чак без модификација мотора, он се обично користи у облику мешавина са дизелом горивом фосилног порекла. Остале предности биодизела могу се сврстати у четири групе (Živković и сар. 2017):

- а) техничке (лако коришћење, висока тачка паљења и добра мазивна својства);
- б) друштвене, економске и политичке (развој руралних региона, трговински биланс и национална енергетска безбедност);
- в) еколошке, које су у вези са животном средином (обновљивост, биоразградивост, нетоксичност и ублажавање ефеката гасова стаклене баште) и
- г) безбедоносне, које су у вези са мањим ризиком по здравље људи (смањење штетних емисија, као што су оксиди угљеника и сумпора, несагорени угљоводоници и честице чађи).

Као последица користи које произилазе из употребе биодизела, очекује се да ће светска производња биодизела наставити да се шири у наредним годинама са  $29,7 \cdot 10^6 \text{ m}^3$  у 2014. на  $39 \cdot 10^6 \text{ m}^3$  у 2024. години, што је повећање од 27% (OECD/FAO 2015). Ова експанзија би могла бити подржана очекивањем скоро непроменљиве светске цене биодизела до 2024. године због пројектованог пада цена биљних уља. Светска производња биодизела у 2019. години је порасла за 13%, у односу на 2018. годину, а у 2020. години за 1% у односу на 2019. годину и достигла 46,8 милијарди литара. Производња биодизела се углавном одвија у једанаест држава, које покривају 80% светске производње, као резултат већег броја уљних сировина које се користе за добијање биодизела. Највећи светски произвођачи биодизела у 2020. години су Индонезија (17% од укупне светске производње), следе САД (14,4%) и Бразил



(13,7%), а затим Немачка (7,4%), Француска (5,0%) и Холандија (4,6%) (REN21 2015). Главна сировина за производњу биодизела у овим земљама су уљане културе, попут уљане репице у Европи, сојиног уља у Сједињеним Америчким Државама, Аргентини и Бразилу или палминог уља у Индонезији. Висока производна цена, узрокована високим уделом (70–95%) тренутно коришћених уљаних сировина у укупним трошковима производње, сматра се примарном баријером у комерцијалној производњи и употреби биодизела (Banković-Plić и сар. 2012). Међутим, упркос овој чињеници, ова биљна уља ће и даље бити главне сировине у производњи биодизела са учешћем од око 80% ((OECD/FAO 2015). Штавише, чак и ако би се целокупна расположива количина биљних уља искористила за производњу биодизела, добијена количина биогорива не би задовољила тренутне потребе за дизел горивом (Moser и сар. 2009). Стога, треба тражити друге уљане културе, посебно оне које могу да расту на маргиналним земљиштима и, уз то, производе нејестива уља, попут беле и црне слачице, јатрофе, конопље итд. Са истим циљем смањења цене биодизела, споредни производи и отпади из постојећих производних процеса, који садрже уље, представљају интересантне сировине за производњу биодизела. Такви споредни производи су кукурузне клице (део зрна кукуруза који садржи уље) у производњи скроба и кукурузна цибра у производњи етанола (Moser и Vaughn 2012; Nouredini и сар. 2009). Зрна коштичаваог воћа из индустрије прераде воћа могу, такође, да буду алтернативна обновљива сировина за производњу биодизела (Kostić и сар. 2016; Sánchez-Vicente и сар. 2009; Yilmaz и Gökmen 2013).

Таксономски, кукуруз (*Zea mays* L.) је житарица, која припада реду *Poales* и породици *Poaceae*. Откривен је пре око 9.000 година у Централној Америци, одакле се шири светом, са генерацијом многих типова и сорти прилагодљивих различитим условима гајења (Matsuoka и сар. 2002). Кукуруз се производи у великим количинама широм света због своје вишеструке употребе, на пример, као сточна култура, сировина у прехранбеној и фармацеутској индустрији и као сировина за производњу биогорива. Велике количине кукуруза се користе у производњи скроба и етанола. На пример, у 2019. години светска производња кукуруза износила је 1.141.359.868 t, а кукурузног уља 3.541.630 t (FAO 2021a). Велики индустријски потенцијал кукуруза потиче од зрна које је богато скробом и уљем. Уље је претежно лоцирано у клици (у количини од 80–84% укупног уља зрна) (Rajendran и сар. 2012), које се може одвојити од зрна кукуруза поступцима мокрог или сувог млевења.

Кукурузно уље се обично добија из клица, али може да се добије и из целих зрна и споредних производа у производњи скроба и етанола (Zabed и сар. 2017), где оно може бити споредни производ. Различите методе, као што су пресовање и екстракција растварачем, водом, без присуства или са присуством ензима, и наткритичним угљеник(IV)-оксидом, користе се за издвајање кукурузног уља из целих зрна, клица и цибре. Међу њима, екстракција растварачем се најчешће користи за производњу кукурузног уља, а најчешће коришћени растварач је хексан (Esmat и сар. 2018; Han и сар. 2018; Li и сар.

2015; Moreau и Hicks 2005). Алкохоли (етанол и изопропанол) и њихови водени раствори су, такође, коришћени као растварачи за екстракцију уља из кукурузних клица (Navarro и сар. 2016).

Уље кукурузних клица се користи у прехранбеној, фармацеутској и козметичкој производњи. У последње време, оно се сматра сировином за добијање биодизела, посебно у интегрисаној производњи са етанолом (Veljković и сар. 2018). Потенцијал кукурузног уља као сировине за биодизел може се илустровати следећим подацима. Укупна потрошња кукуруза за добијање етанола у 2019. години у Сједињеним Америчким Државама износила је око 140 милиона тона (од тога 135 милиона тона за производњу етанола као гориво); при томе, добијено је 22,6 милиона тона кукурузне цибре и 1,85 милиона тона уља из ње (USDA 2020). Историјски гледано, кукурузно уље није било одржива сировина за биодизел због своје високе вредности као јестиво уље и релативно високе цене. Међутим, у Сједињеним Америчким Државама постоји тренд повећања употребе уља из кукурузне цибре као споредног производа из производње етанола за производњу биодизела, чија је употреба као уљне сировине за производњу биодизела најбрже расла у 2013. години (Grooms 2014). Око 760.000 t уља кукуруза је утрошено за производњу биодизела у 2020. години, у поређењу са 440.000 t у 2014. години, што га чини другим најпожељнијим избором сировине у индустрији биодизела (иза сојиног уља), надмашујући употребу уља уљане репице (EIA 2021).

У постројењима за производњу етанола која укључују поступак сувог млевења у Сједињеним Америчким Државама у 2019. години екстраховано је 1,85 милиона тона уља из кукурузне цибре, што је за 33% више у поређењу са 2015. годином (USDA 2020). Ово, не само да повећава приход ових постројења, већ и пружа могућност интегрисане производње етанола и биодизела. У складу са тим, многе компаније које производе етанол развијају иновативне технологије за издвајање уља из кукурузне цибре и његову конверзију у биодизел. Тренутно се истражују технологије екстракције за издвајање уља кукурузних клица пре алкохолне ферментације или заосталог уља из кукурузне цибре. Још један позитиван ефекат ових процеса екстракције кукурузног уља је смањење индукованих емисија из коришћења земљишта због интегрисане производње етанола и биодизела која се заснива на истој или мањој површини земљишта (Taheriour и Turner 2014). Поред иновативних технологија, реалан начин повећања количине кукурузног уља је коришћење сорти кукуруза које производе већу количину уља од сорти које се тренутно примењују. Негативна страна биодизела на бази кукурузног уља може бити утицај његове производње на цену хране, јер се очекује да ће већа потражња за кукурузом повећати цене других усева који се могу гајити на истом земљишту. Међутим, експанзија производње етанола на бази кукуруза од  $3,8 \cdot 10^6 \text{ m}^3$  повећала је цену кукуруза само за 3–4% у 2015. години, док су пројектоване будуће промене још мање (Condon и сар. 2015).

Главна масна киселина уља кукурузних клица је линолна киселина (39–63%), а затим олеинска (20–42%) и палмитинска (9–17%) киселина. Уље

кукурузних клица одликује се, такође, високим садржајем биоактивних једињења, као што су токофероли, токотриеноли и каротеноиди (Navarro и сар. 2016). Стога, упркос високом степену незасићености, оксидациона стабилност уља кукурузних клица је добра као резултат високог садржаја токоферола, посебно  $\gamma$ -токоферола (Zheng и сар. 2018). Изузетна антиоксидациона активност (Han и сар. 2018) и висока активност уклањања 2,2-дифенил-1-пилрилхидразил (ДППХ) радикала уља кукурузних клица приписују се присуству фенолних једињења (Esmat и сар. 2018). Сирово уље кукурузних клица екстраховано хексаном у индустријским условима садржи већу количину токоферола, али мање количине каротеноида од уља добијених екстракцијом етанолом (Navarro и сар. 2016).

## **2. ЗНАЧАЈ, ПОРЕКЛО, КЛАСИФИКАЦИЈА, МОРФОЛОШКА СВОЈСТВА, СТРУКТУРА ЗРНА, ФЕНОЛОШКЕ ФАЗЕ И ЕТАПЕ ОРГАНОГЕНЕЗЕ, АГРОЕКОЛОШКИ УСЛОВИ ПРОИЗВОДЊЕ, ТЕХНОЛОГИЈА ГАЈЕЊА И УПОТРЕБА КУКУРУЗА**

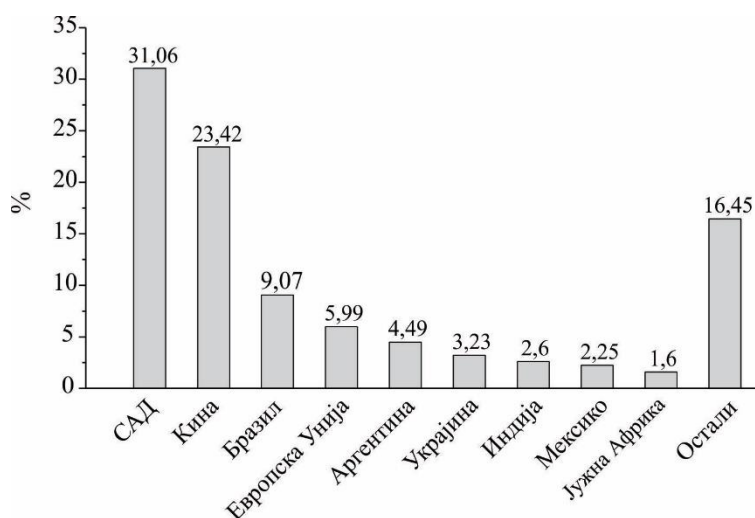
### **2.1 Значај кукуруза**

Кукуруз (*Zea mays* L.) је наша привредно најважнија ратарска биљка. То је биљка топлијих подручја и налази се међу три најзаступљеније гајене биљке у свету. Има широко подручје гајења које обухвата простор од екватора до 50–60° северне географске ширине (Канада, Северна Европа, север Русије), па до 38–42° јужне географске ширине (Аргентина, Нови Зеланд). За овако широку распрострањеност понајвише су заслужни селекционари који су створили хибриде различите дужине вегетације.

Кукуруз се данас у свету гаји на око 198,8 милиона хектара, чиме се обезбеди 1.148,4 милиона тона кукуруза годишње са просечним приносима од 5,65 t ha<sup>-1</sup> (FAO2021b). Површине под кукурузом у свету се стално повећавају, па тако највеће површине, са највећом продукцијом кукуруза, имају САД (34 милиона хектара), Кина (33 милиона хектара) и Бразил (14 милиона хектара).

Као што се може видети на слици 2.1, највећи светски произвођачи кукуруза су САД (31,06%), Кина (23,42%) и Бразил (9,07%), док на производњу у земљама Европске Уније отпада 5,99% (FAO 2020). Производња кукуруза у 2020. години у САД, Кини, Бразилу и Аргентини чинила је 64,63% укупне светске производње. Главне земље извознице кукуруза су САД, Бразил, Аргентина и Украјина. Током 2020–2021. године, укупни извоз кукуруза ове четири земље чинио је 88,12% укупног извоза (USDA 2021). Колики је значај кукуруза за САД говори податак да се у САД пожење 40% светске производње, односно 25 биљака дневно по особи (Smith и сар. 2004).

Европска Унија је четврти највећи произвођач кукуруза (FAO 2020b). По важности гајења у Европској Унији, кукуруз је одмах иза пшенице, са уделом у укупној производњи житарица од 25% (Eurostat 2019). На подручју Европе у 2019. години, произведено је 132,7 милиона тона кукуруза (FAO 2021b). Највећи произвођачи кукуруза у Европи су Француска, Украјина и Румунија. Због разноврсне употребе, посебно повећаних индустријских потреба, кукуруз је у периоду 2010–2020. године, забележио највећу стопу раста производње, чак већу од пшенице и пиринча (Das и Singh 2016).



Слика 2.1 Производња кукуруза у свету

Србија, по годишњој производњи кукуруза, заузима завидно место, како у Европи, тако и у свету. У 2019. години, производња кукуруза у Србији је износила 7.345.000 t (РЗС 2021; FAO2021). Подаци о производњи кукуруза у Србији у периоду 2012–2020. година, изражени кроз површину под кукурузом и постигнутим укупним и просечним приносом, дати су у табели 2.1 (РЗС 2021). У посматраном периоду, кукуруз се гајио на површини од 901.753 ha до 1.057.877 ha, док се укупна производња кретала у опсегу од 3.532.602 до 7.951.583 t, са просечним приносима од 3,6 t ha<sup>-1</sup> до 7,9 t ha<sup>-1</sup>. Највећи просечни приноси су остварени у периоду 2018–2020. година (7,6–7,9 t ha<sup>-1</sup>) и тај период се, са аспекта агро-климатских услова, може сматрати изузетно повољним за производњу кукуруза. Рекордан принос зрна кукуруза у Србији од 18,9 t ha<sup>-1</sup> постигнут је у Баваништу у 2016. години (DEKALB 2016).

Табела 2.1 Производња кукуруза у Србији у периоду 2012–2020. година

| Година | Површина, ha | Укупан принос, t | Просечан принос, t ha <sup>-1</sup> |
|--------|--------------|------------------|-------------------------------------|
| 2012   | 976.020      | 3.532.602        | 3,6                                 |
| 2013   | 980.334      | 5.864.419        | 6,0                                 |
| 2014   | 1.057.877    | 7.951.583        | 7,5                                 |
| 2015   | 1.010.227    | 5.454.841        | 5,4                                 |
| 2016   | 1.010.097    | 7.376.738        | 7,3                                 |
| 2017   | 1.002.319    | 4.018.370        | 4,0                                 |
| 2018   | 901.753      | 6.964.770        | 7,7                                 |
| 2019   | 962.083      | 7.344.542        | 7,6                                 |
| 2020   | 996.527      | 7.872.607        | 7,9                                 |

О значају гајења кукуруза говори податак да се његова производња, како у свету, тако и у Србији, стално повећавала у последњих 100 година (Stefanović и сар. 2011). Производња кукуруза у Србији одвија се на око 40% обрадивих земљишних површина (Kos 2014). Иако је последњих 50 и више година производња кукуруза више пута увећана, данас постоји један нови фактор који би могао неповољно деловати на производњу кукуруза. То су климатске промене које су у све већој мери присутне последњих година. Зато је задатак селекције да створи адаптивне хибриде који ће у различитим и неповољним условима производње обезбедити стабилне и високе приносе зрна (Cairns и сар. 2012).

Велики удео површина под кукурузом оправдава податак да он има широк спектар употребе и велику палету производа у разним гранама индустрије. Поседује велики генетички потенцијал родности. Да би се тај потенцијал искористио, неопходно је применити велики број мера и поступака у технологији гајења (Pavlov и сар. 2008). Кукуруз се производи у условима глобалних климатских промена које су захватиле и наша производна подручја, па тако услови спољне средине значајно утичу на производњу и приносе (Bekavac и сар. 2010; Terzić и сар. 2017). Како би се прилагодили таквим условима и имали стабилне приносе неопходне су измене у технологији производње. Неопходно је радити на повећању површина под наводњавањем (Šaropjić и сар. 2014), промени система обраде са више конзервацијске обраде (Živanović и сар. 2017), користити водорастворљива минерална хранива (Blažić и сар. 2006), ићи са ранијом сетвом, мањом густином биљака и генотиповима краће вегетације (Tabaković и сар. 2012).

Савремени приступи гајења кукуруза подразумевају рад на селекцији нових хибрида кукуруза посебних намена, чиме се може утицати на повољније и боље коришћење кукуруза као сировине. Тиме се дају смернице индустрији у одабирању нових и квалитетнијих хибрида кукуруза (Radosavljević и сар. 2005).

Значај гајења огледа се кроз разноврсне начине његове употребе. Тако се кукуруз користи као храна за људе и домаће животиње и као сировина у разним индустријским прерадама. Кукуруз је права зрнено-скробна високо приносна угљенохидратна биљка. Хемијски састав зрна одређује његова квалитативна својства. У зрну кукуруза највише има безазотних екстрактивних материја (Glamočlija 2012). Потрошња кукуруза у Србији доста је неправилна, али се највећи део користи за исхрану стоке, а мали део за људску исхрану и индустријску прераду.

Генерално, разноврсна употреба кукуруза указује на његов велики привредни значај. То је биљка која производи највећу количину органске материје по јединици површине. Посебно је значајан по томе што се скоро сва надземна биомаса биљке може искористити (Glamočlija 2012). О великом привредном значају кукуруза у свету, говоре подаци да ће се до 2030. године број фарми које производе кукуруз повећати за 5% (са 216 на 227 милиона), а фарми пшенице смањити за 4% (са 135 на 130 милиона) (Erenstein и сар. 2021).

Кукуруз се у људској исхрани сматра лако сварљивом намирницом. Богат је угљеним хидратима, а сиромашан у мастима, чиме представља добар извор расположиве енергије. Осим што се користи као брашно за разна пецива, може бити и квалитетан додатак јелима, с обзиром да својим корисним састојцима повољно утиче на здравље људи. Поред тога, сматра се најважнијом крмном биљком, јер би производња силаже од целе биљке, заједно са клипом, била најзначајнији облик његове примене у исхрани домаћих животиња (Milašino-vić-Šeremešić и сар. 2017).

С обзиром на висок садржај угљених хидрата и грађе ендосперма, зрно кукуруза добија на значају због његове технолошке вредности, посебно у процесима прераде кукуруза. За то је потребно познавати разлике у хемијском саставу ендосперма код појединих хибрида кукуруза (Radosavljević и Milašino-vić 2008). У индустријској преради, данас су доминантне шећерне и скробне сировине. Тако, кукуруз представља врло перспективну биљку, на пример, за производњу биостанола. Тим више, што је Европска Унија усвојила директиве којима се планира замена око 20% конвенционалних горива биогоривом у периоду до 2030. године (European Parliament 2003). За зрно кукуруза посебно је значајан садржај уља. Кукурузно уље има високу енергетску вредност и доброг је квалитета. Тако је енергетска вредност 100 g кукурузног уља 3.699 kJ (884 kcal), а добар квалитет је повезан са повећаним садржајем незасићених масних киселина (Val и сар. 2009).

Кукуруз је и усев од социо-економског значаја. С обзиром да има капацитет за велике приносе, његовим гајењем се ублажава сиромаштво становништва на појединим континентима и доприноси повећању економске моћи становништва (Aliyu и сар. 2019). Међутим, важност кукуруза се не може пренагласити у земљама у развоју.

## 2.2 Порекло кукуруза

Кукуруз, као једна од најважнијих житарица у свету, води порекло из Америке (Luo и Wang 2012). Различите теорије о настанку кукуруза упућују на питање да ли је кукуруз имао свог дивљег претка или није. Међутим, сви су сагласни да води порекло са западне хемисфере (Hallauer и Miranda 1988). Неке студије су показале да постоје разлике у морфологији између кукуруза и теозинте (*Zea mays* ssp. *parviglumis* Iltis и Doebley) и самим тиме искључиле могућност да је теозинта предак кукуруза (Collins 1919). Ипак, на основу генетских истраживања и неких претпоставки пре краја петог миленијума пре нове ере, дошло се до закључка да је кукуруз настао доместификацијом теозинте (Benz 2001). Постоје разни подаци о пореклу кукуруза. Тако се, поред Мексика, Перуа, Гватемале, Колумбије и Бразила, где је прво пронађен кукуруз, дошло до података да највише врста кукуруза потиче из Мексика, а потом из Гватемале (Sánchez и сар. 2000). Иако је једна од највише проучаваних биљака на свету, тачно се не може рећи где је настала, мада су сви научници сагласни да води порекло из Америке (Smith и сар. 2004).

Мексико и Гватемала се сматрају домовином кукуруза где су ову биљку гајиле Маје. Настао је пре 9.000 година од самоникле врсте теозинте, где је од тропских услова Мексика почео пролазити кроз разне морфолошке трансформације, укључујући адаптацију биљке на друге услове средине и промене у архитектури цвасти (Doebley 2004; Matsuoka и сар. 2002). Прилагођавајући се новонасталим условима средине, почео се ширити по Северној и Јужној Америци чиме настају и нове популације са отвореним опрашивањем (Flint-Garcia 2013). Оваква врста је гајена стотинама година, генетски је разнолика и пољопривредници су је гајили ради приноса, хранљиве вредности и доброг прилагођавања специфичним условима средине (Prasanna 2012; Salazar-Suazo и сар. 2006).

Кукуруз се, доласком Европљана у Америку, даље ширио, па је стигао у Европу, Азију и Африку и тако се прилагођавао различитим условима гајења (Dubreuil и сар. 2006; Rebourg и сар. 2003). Сматра се да га је у Европу 1493. године донео Колумбо (Babić и сар. 2012). У Европи се на већим површинама почео гајити у Шпанији после 1525. године. На просторе некадашње Југославије, кукуруз је доспео из различитих делова Европе, што показују и различити називи за ову биљку. У ствари, наводе се два главна правца којим је на ове просторе дошао кукуруз: један је са југа, из правца Солуна, а други са запада, из правца Италије (Glamočlija 2012). Његово гајење на подручју Србије почело је крајем XVI века, где су га донели грчки трговци (1576. године). Тако су честе миграције становништва и ратови допринели значајном ширењу различитих типова кукуруза. Први подаци о гајењу кукуруза забележени су у првој половини XVII века, где је узгајан на планини Космај. Његово гајење се интензивира током XVII века, где потискује узгој стрних жита (Zirojević 2010).

С обзиром да је теозината најближи дивљи сродник кукуруза, може доћи до изражаја способност њене гермплазме да се инкорпорира у нека својства домаћих хибрида кукуруза. Тако се издвајају својства од економског значаја, као што су већи принос, отпорност на болести и штеточине и квалитет производа, а које се могу пренети са теозинте на кукуруз (Guerrero-Corona и сар. 2021). Употреба теозинте у процесима оплемењивања кукуруза датира од педесетих година XIX века, када је процењено да она може бити драгоцен гермплазма у побољшању неких својстава кукуруза (Casas и сар. 2003).

Преданим радом селекционара и уз помоћ природних мутација, природне селекције и путем укрштања створени су данашњи хибриди кукуруза, који у стварности воде порекло од дивљих форми (Doebley и Stac 1993). Велика дивергентност сорти кукуруза дала је могућност селекционарима да створе хибриде кукуруза који су се на подручју Југославије почели гајити од 1953. године.

Колико је кукуруз еволуирао, од времена и места где је први пут регистрован говоре подаци о климатским распонима где се он данас гаји. Тако се истиче да се кукуруз може гајити до 2900 m надморске висине, при средњој годишњој температури ваздуха од 11,3 °C до 26,6 °C, односно средњој температури у току вегетације од 12,0 °C до 29,1 °C, при годишњој суми падавина од



426 mm до 4.245 mm, односно 400–3.555 mm у току вегетације и при средњој дужини дана од 12,46 mm до 12,98 mm. Ови климатски распони увелико превазилазе оне у којима је први пут пронађен и његов предак теозинта, а касније и сам кукуруз (Ariel и сар. 2008).

Различити земљишни и климатски услови појединих подручја пружали су повољне услове за производњу различитих типова кукуруза. Тако су поједини равничарски рејони опредељени за гајење кукуруза дуже вегетације а брдски рејони за гајење кукуруза краће вегетације. Данас има велики број хибрида кукуруза, различите намене и различитог хемијског састава зрна, прилагођених различитим земљишним и климатским условима подручја.

### 2.3 Класификација кукуруза

Класификација кукуруза подразумева припадност одређеним таксономским категоријама. Он припада реду *Poales*, породици *Poaceae* (траве), роду *Zea*. У роду *Zea* утврђена је само једна врста, *Zea mays* L., која има више подврста. Међу главним подврстама истичу се зубан (*Zea mays* L. *indentata*), тврдунац (*Zea mays* L. *indurata*), шећерац (*Zea mays* L. *saccharata*), кокичар (*Zea mays* L. *everta*), плевичар (*Zea mays* L. *tunicata*), воштани (*Zea mays* L. *ceratina*), мекунац (*Zea mays* L. *amylacea*), украсни или јапански кукуруз (*Zea mays* L. *japonica*) и скробни шећерац (*Zea mays* L. *amyllosaccharata*).

**Зубан** (*Zea mays* L. *indentata*) има велики привредни значај и врло је раширена подврста кукуруза. Одликује се добрим приносом, мада је слабијег квалитета, како у погледу исхране људи, тако и домаћих животиња. Ова подврста има велике клипове који могу имати до 20 редова зрна, чија се боја креће од жуте до беле. Име је добила по удубљеном зрну које подсећа на коњски зуб. Током сазревања зрна долази до губитка воде из његовог вршног дела и тако настаје удубљење на врху зрна. Стабљика зубана је висока, од 1,5 m до 5 m. На стабљници се налази најчешће један клип. Зрно зубана има око 68,1% скроба, 9,8% протеина, 4,4% уља, 2,6% целулозе и 1,3% пепела (Radostavljević и сар. 2020).

**Тврдунац** (*Zea mays* L. *indurata*) се одликује добрим квалитетом, пљоснатим, тврдим и сјајним зрном које је богато беланчевинама. Због тога је погоднији за исхрану људи и домаћих животиња. Назив тврдунац је добио по стакластом ендосперму који се највећим делом налази на ободу зрна, док је у средишњем делу смештен брашнасти ендосперм. Карактерише га различита боја зрна која може бити жута, бела, црвена, наранцаста па чак и љубичаста. С обзиром да је квалитет зрна на високом нивоу, приноси су му обично нижи у односу на зубан.

**Шећерац** (*Zea mays* L. *saccharata*) има зрно слатког укуса. Настао је мутацијом зубана и тврдунца, при чему се јављају тзв. „sugary“ гени. Ови гени спречавају превођење шећера у скроб чиме се повећава удео декстрина који зрну дају слadak укус. Ова подврста се одликује мањим зрном са провидним стакластим ендоспермом, а његова површина је смежурана. Има висок садржај

масти и протеина, па самим тим и велику хранљиву вредност. Зрно шећерца има око 53,5% скроба, 13,0% протеина, 5,4% уља, 3,9% целулозе и 2,8% пепела (Radosavljević и сар. 2020). У Србији се гаји на површини од 5.000 ha са тенденцијом повећања површина. Врло је популаран због својих хранљивих својстава, јер садржи доста шећера, аминокиселина, минерала, витамина и влакана (Pajić и Srdić 2010; Srdić и сар. 2019).

**Кокичар** (*Zea mays L. everta*) служи искључиво за производњу зрна за кокање. Има чврсту стабљику на којој се налази клип са 16–18 редова, и карактерише га низак принос. Зрно је тврдо, а ендосперм готово у потпуности рожнат, осим малог дела око клице где је брашнасте конзистенције. У зависности од облика зрна, овај тип кукуруза има две форме: бисерасте (перласте), чије је зрно округло и јако сјајно, и оне у облику пиринча, чије је зрно шиљасто (издужени врх). Зрно може имати белу, жуту, љубичасту или црвену боју. Одликује га брзо отпуштање воде из зрна, што омогућава ранију бербу. Квалитет зрна за одлично кокање добија се сушењем обичним или слабо грејаним ваздухом, до садржаја воде у зрну од 13–14%. За спремање кокица зрно се загрева, чиме се ослобађа водена пара. Тако долази до повећања волумена зрна, пуцања омотача и изласка ендосперма у облику беле масе, која је позната под називом кокице. Зрно кокичара има око 65,7% скроба, 11,4% протеина, 5,1% уља, 2,3% целулозе и 1,4% пепела (Radosavljević и сар. 2020). Ова подврста бележи стално повећање производње и потрошње, јер су кокице јако профитабилан производ (Moterele и сар. 2012).

**Плевичар** (*Zea mays L. tunicata*) је подврста која нема велики привредни значај, али се користи за научна истраживања. Настао је разним мутацијама при чему настаје тзв. „tunica“ (туника) ген. Овај ген проузрокује претварање сваког зрна у плевице, по чему је ова подврста и добила назив.

**Воштани кукуруз** (*Zea mays L. certain*) води порекло из Кине, а познат је још од 1909. године. Воштани кукуруз је лакши од обичног, и има кратак период наливања зрна. Бере се обично 22–28 дана након опрашивања. Има велики удео угљеног хидрата амилопектина (до 99%) по чему се и разликује од других подврста. Амилопектин је нашао примену у разним гранама индустрије. Од њега се углавном добија лепак као и разни згушњивачи и стабилизатори. Скроб воштаног кукуруза је нашао значајну примену у производњи еко хране, првенствено хране за бебе. Такође се може користити у исхрани стоке, а све у циљу повећања млечности крава.

**Мекунац** (*Zea mays L. amylacea*) има велики значај у прехранбеној индустрији. Зрно има порозан и брашнаст ендосперм богат скробом. Користи се за добијање алкохола и скроба високог квалитета и чистоће. Највише се узгаја у подручју Јужне Америке. Погодују му подручја са сувом климом, јер је често мета разних гљивичних и бактеријских болести. Ова подврста садржи 68–70% скроба, 5–11% протеина и 3,5–5% уља. Зрно је богато калцијумом, гвожђем и витаминима А, В и С (Rose и сар. 2020).

**Јапански или украсни кукуруз** (*Zea mays L. japonica*), који још носи назив „поље снова“, карактерише се белим пругама које се протежу кроз ружичасто

зелено лишће. Биљке имају висину од 1,52–1,82 m. Прилагођене су тропским подручјима, подnose високе температуре и отпорне су на сушу. Користе се у пејзажној архитектури где својим разгранатим стаблом улепшавају вртове и баште.

**Скробни шећерац** (*Zea mays* L. *amylosaccharata*) је подврста која се карактерише својствима шећерца и скробног кукуруза. Нема велики привредни значај и углавном се узгаја на подручју Јужне Америке. Има зрно клинастог облика, чији је вршни део сличан зрну шећерца. Брашнасти ендосперм се налази у доњем делу зрна.

## 2.4 Морфолошка својства кукуруза

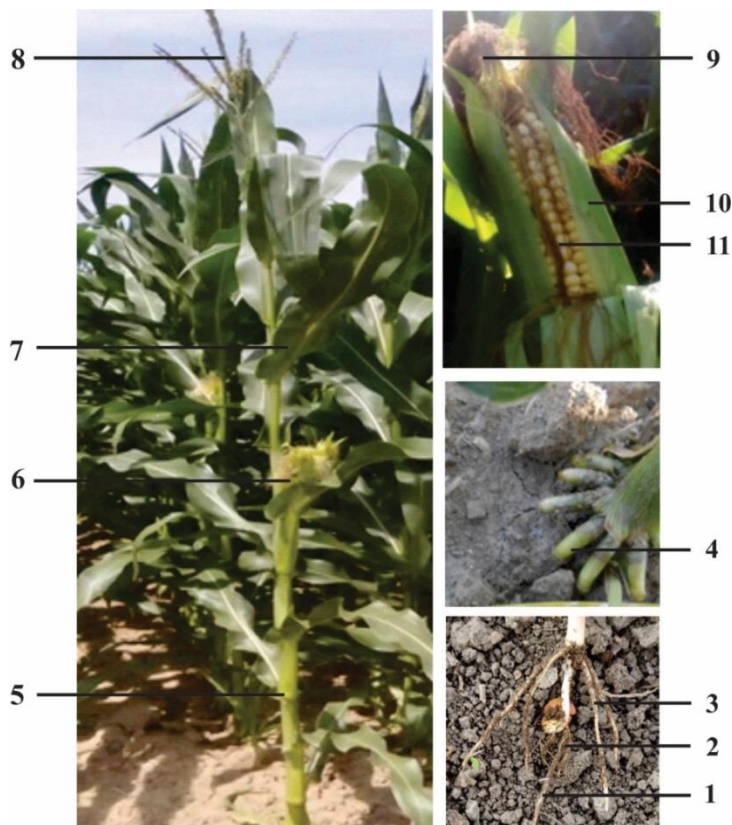
Кукуруз припада просоликим житима. Морфологија савременог кукуруза доста се разликује од морфологије његовог дивљег, древног облика – теозинте (Shi и Lai 2015). Због своје специфичне грађе доста се разликује, како од правих, тако и од просоликих жита. Веома је сличан сирку, мада им се цвасти доста разликују по грађи. Главни делови биљке кукуруза су приказани на слици 2.2.

### 2.4.1 Коренов систем

Грађа кореновог система, са својим морфолошким, биолошким и физиолошким својствима, значајно утиче на отпорност биљака према стресу (Leitner и сар. 2014; Uga и сар. 2013). Нека истраживања упућују на позитивну корелацију између величине кореновог система и продуктивности биљака (Narayanan и сар. 2014). Добро развијен коренов систем омогућава биљкама јаку причвршћеност у земљишту а тиме и добру исхрану. Облик и величина кореновог система умногоме зависе од начина обраде земљишта, садржаја воде у земљишту, садржаја хранива по профилу земљишта, као и сабијености земљишта (Niu и сар. 2012). Тако је сабијеност земљишта на коме је гајен кукуруз, у односу на неке друге биљне врсте (соја, грашак, суданска трава), мања, а све захваљујући кореновом систему који дубоко прожима земљиште (Voјнов и сар. 2019).

Кукуруз има добро развијен коренов систем који је жиличаст и одликује се добром уписном моћи. Дубина кореновог система досеже и до 3 m, мада се највећа маса налази на дубини до 30 cm. Код кукуруза се разликују примарни и секундарни корен. Примарни корен има три типа, и то: главни клицин корен, бочни или хипокотилни коренови и мезокотилни корен. Главни клицин корен се развија из клице, расте у дубину и досеже 30–40 cm. Из главног корена развија се неколико (најчешће 2–7) бочних коренова, који обезбеђују биљку водом и хранљивим материјама, посебно у почетним фазама раста. Након ницања, из првог коленцета на стаблу испод површине земље, развијају се мезокотилни коренови (најчешће 5–7). Ови коренови расту хоризонтално, не гранају се и немају значајну улогу у животу биљке. У почетним фазама развоја биљке, главни клицин корен и бочни коренови, имају улогу снабдевања

биљака водом и хранљивим материјама. У каснијим фазама развоја та улога слаби, мада се може задржати до краја вегетације.



Слика 2.2 Главни делови биљке кукуруза: 1 – главни клицин корен, 2 – бочни (хипокотилни) корен, 3 – мезокотилни корен, 4 – секундарни корен (панце), 5 – стабло, 6 – клип, 7 – листови стабла, 8 – метлица, 9 – свила, 10 – листови клипа (комушина) и 11 – зрно

Секундарни (адвентивни) коренови имају најважнију улогу у снабдевању биљака водом и храном. Образују се на коленцима стабла испод површине земље. Може их бити 20–30 па и више, посебно у повољним условима. Они су најразвијенији и јаке су усисне моћи. Расту, како у дубину тако и у ширину. Поједине жиле кукуруза иду дубоко у земљиште и до 2,5 m, а могу се ширити и до 2,0 m у пречнику. Друга врста секундарних коренова (панце), образује се на два до три колелцета изнад површине земљишта. Основна улога панци је да биљку чувају од утицаја ветрова да не би полегла, док је врло мала улога у снабдевању хранљивим материјама и водом.

Најинтензивнији пораст коренова је у раним фазама развоја, где се они брже развијају од надземних органа биљке. Највећу дужину корен достиже у фази свилања (Peng и сар. 2012).

## 2.4.2 Стабло

Стабло кукуруза је чланковито, висине од 60 cm до 6 m. На стаблу може бити од 8 до 25 коленаца (нодија). Стабло је цилиндричног облика. Испуњено је основним ткивом или паренхимом, који је богат шећерима, за разлику од стабла правих жита. Дебљина стабла је од 2–5 cm у доњем делу, да би се смањивала ка врху биљке. Брзина раста стабла у висину зависи од климатских фактора и исхране. Најинтензивнији раст је пред избијање метлице, када стабљика може нарасти и до 15 cm дневно. Раст стабла у висину престаје крајем цветања метлице. Интернодије стабљике су покривене лисним рукавцима, где се у пазуху листова формирају пупољци из којих се развијају бочни изданци (заперци). Они се могу формирати и на подземним коленцима. Појава заперака је карактеристична за неке подврсте кукуруза (шећерац, кокичар), мада и спољни фактори (ређи склоп, јаче осветљење, богатија исхрана азотом и др.) могу изазвати појаву заперака.

## 2.4.3 Лист

Код кукуруза се разликују три типа листова и то: клицини листови, прави листови или листови стабла и листови клипа (комушина).

*Клицини листови* су зачети у клици. Појављују се након 10–15 дана после ницања, да би се потом развијали. Ако се у том периоду оштете може доћи до застоја у расту. Ови листови се суше и губе свој значај након формирања листова стабла или правих листова.

*Прави листови* се састоје из лисног рукавца и лиске. Лисни рукавац обухвата доњи и средњи део интернодија. Лиска је олучастог облика са јако израженим централним нервом. Лист кукуруза је много крупнији од листа осталих жита. Листови су оштри по ободу, са горње стране маљави, а са доње стране глатки. На стаблу има онолико листова колико има коленаца (чланака). Обично рани хибриди имају од 8 до 10, а касни од 18 до 22 листова. Листови који су најближи клипу су и највећи, да би се њихова величина смањивала према врху стабла и према површини земље. Величина и број листова су карактеристика хибрида и спољни фактори у мањој мери могу утицати на њих.

*Листови клипа* (комушина) се развијају на чланцима дршке клипа. Ти чланци су јако збијени па листови клипа покривају један другог. Само спољни лист има хлорофил. Обично се укупан број листова клипа поклапа са бројем листова на стаблу који се налазе изнад клипа. Они имају улогу да штите клип од спољних утицаја, болести и штеточина. Листови представљају највећу површину биљке преко којих се обавља процес фотосинтезе и стварања органске материје која се даље транспортује до зрна биљке. Облик листова, њихова грађа и њихов положај на стаблу су од велике важности, јер део воде или росе скупљају и спроводе до корена. За то је значајан индекс лисне површине, који код добрих усева износи 3–4, што ће рећи да укупна лисна површина треба да буде већа за 3–4 пута од површине земљишта коју заузима биљка (Pospišil 2010). Кукуруз има највећу лисну површину у фази свилања,

након тога се она не мења, да би се у каснијим фазама смањивала услед сушења доњих листова (Biberdžić и сар. 2000a).

#### 2.4.4 Цваст

Кукуруз је једнодома биљка са раздвојеним половима. Постоје две врсте цвасти, и то метлица (мушка цваст) и клип (женска) цваст. Због раздвојености полова и различитог времена сазревања цветова, кукуруз је изразито странооплодна биљка. Метлица се формира на врху стабла или на бочним изданцима (заперцима), док се клип формира у пазуху листова на стаблу. Метлица је обично зеленкасте боје или разних нијанси љубичасте и црвене боје. Састоји се од главне или средње осе и бочних грана којих може бити од 3 до 15. Средња оса може бити краћа или дужа, усправна или повијена. На средњој оси и бочним гранама налазе се класићи који су у паровима и смештени су у више редова. Цветови који су смештени у класићу састоје се од две плеве и три прашника. Прашник се састоји од прашничке нити (*filamentum*) и две прашне кесице (*antere*) из којих се након цветања метлице ослобађа полен.

Клип је женска цваст која се формира на врху бочног изданка и на изданку другог реда. Састоји се од кочанке или окласка, која представља задебљало вретено и на њему су у више редова смештена зрна. Кочанка (окласак) може бити беле, сиве или црвене боје. На њој су распоређени класићи са женским цветовима, увек по два, у парним редовима (8–24 реда), од којих је само горњи плодан. За то је број редова зрна увек паран. То су женске цвасти које су чврсто умотане у неколико слојева листова клипа или комушине. Цвет женске цвасти састоји се из две мале, недовољно развијене опнасте плевице и тучка. Тучак се састоји из плодника, дугог кончастог стубића и жига. Приликом цветања долази до издуживања тучка и он излази у облику свиле. Падањем полена на жиг тучка долази до клијања полена целом дужином стубића све до плодника, при чему настаје оплодна и формирање зрна. На клипу се може формирати од 500 до 1.000 зрна, што значи да је на клипу било исто толико цветова. На појединим врстама кукуруза, као што је аргентински кокичар или сиви кокичар, може бити 8–10 клипова на једној биљци.

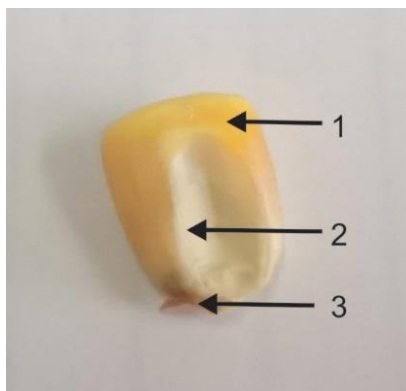
#### 2.4.5 Плод (зрно)

Зрно кукуруза је једносемени плод код кога разликујемо предњу или трбушну страну, задњу или леђну страну, бочне стране, врх или круну и основу или базу зрна. Зрно, по облику, може бити округло, плоснато, клинасто, угласто и сл., а по величини крупно, средње и ситно. Боја зрна зависи од пигмента у омотачу семена и може бити бела, жута, црвена и сл. Зрно се састоји од омотача, ендосперма и клице. Тежина 1.000 зрна износи од 60 g до 500 g. Број зрна на клипу зависи од хибрида и услова гајења и може износити и до 1.000. Хибриди ранијих група зрења имају мањи, а хибриди каснијих група зрења већи број зрна на клипу (Рапџан 2014).

## 2.5 Структура зрна кукуруза (хемијски састав)

Структура зрна кукуруза, односно његов хемијски састав, значајан је показатељ квалитета зрна. Зато многи истраживачи кукуруз истичу као добру сировину од које се добијају скроб (Zhang и сар. 2012a), витамини (Warman и Havard 1998), влакна (Pandya и Srinivasan 2012), уље (Comin и сар. 2012), храна за бебе-кашице (Ikujenlola и Fashakin 2005), кашице (Mburu и сар. 2012) и етанол (Lamsal и сар. 2011).

Структура зрна кукуруза посматрана кроз његов хемијски састав одређује хранљиву вредност плода. Плод кукуруза је зрно и назива се крупа (*cariopsis*). Он се састоји од омотача плода (*pericarp*), омотача семена (*perisperm*), хранљивог ткива (*endosperm*) и клице (*embryo*) (слика 2.3). Главни структурни делови зрна кукуруза су ендосперм, на који отпада око 82%, и клица, са уделом од око 12% (Ashgan Abou Gabal и Amera 2015). Други наводи показују да је удео омотача плода и омотача семена око 8%, ендосперма око 82%, а клице око 10% (Glamočlija 2012).



Слика 2.3 Зрно кукуруза: 1 – омотач плода (*pericarp*), 2 – хранљиво ткиво (*endosperm*) и 3 – клица (*embryo*)

Зрно кукуруза, по хемијском саставу, садржи следеће компоненте: скроб (61–78%), нескробни полисахариди (око 10%), протеини (6–12%) и уље (3–6%) (Sinha и сар. 2011). Према неким ранијим подацима, зрно кукуруза садржи око 71% скроба уз варирање од 3%, око 10% протеина уз варирање од 8%, око 4,7% уља уз варирање од 10%, 2,5% целулозе уз варирање од 10% и око 1,3–3,9% минералних материја уз варирање од око 30%, што представља и највеће варирање неке од компонената хемијског састава зрна (Bekrić 1997). На хемијски састав зрна утиче више фактора, а један од њих је и врста хибрида. Тако, у зависности од хибрида, у зрну кукуруза може бити између 67,5 и 73% скроба, између 8,6 и 12,7% протеина, између 4,7 и 6,7% уља, између 1,8 и 2,8% целулозе и између 1,3 и 1,5% пепела (Radosavljević и сар. 2009). Из ових података се види да у зрну кукуруза има највише скроба. Скроб чини преко

90% укупне количине безазотних екстрактивних материја, па се кукуруз може сматрати правом зрнено-скробном биљком (Bekrić1997).

Зрно кукуруза је важан извор макронутритијената па тиме има и широк ареал употребе. Поред примене у исхрани људи и домаћих животиња, постао је важна индустријска биљка. Због тога су у последњих неколико деценија спроведена многа истраживања како би се побољшала нутритивна вредност кукуруза са аспекта његове разноврсне употребе (Ai и Jane 2016).

### 2.5.1 Скроб

Угљени хидрати представљају главне резервне материје и играју важну улогу у животу биљака. Главни представник угљених хидрата је скроб. Скроб је главна резервна материја коју биљке кукуруза накопљају и складиште га у облику скробних гранула. Није растворан у води (Piletić и сар. 1993). Од давнина се користи у разне сврхе. Тако је његова примена у козметичици и медицини позната још од пре 800 година пре нове ере, док се у Кини још од пре 1.000 година пре нове ере користио као заслађивач. У Немачкој се због своје чврстине (штирак) користио за учвршћивање текстила. Тек почетком XIX века научник Кирхоф (Kirchoff) је утврдио да се уз помоћ разблажене сумпорне киселине скроб може превести у шећере (Seetharaman и сар. 2012a,b).

С обзиром да се скроб јавља у облику гранула, оне код кукурузног скроба могу бити округлог облика, што је карактеристично за брашнасти ендосперм, и полиедарског облика што је карактеристично за стакласти ендосперм. Величина гранула код кукуруза је 5–25  $\mu\text{m}$  (Jeremić и сар. 2000), односно 3–50  $\mu\text{m}$  код других биљних врста (Nikolić 2009). Скроб се углавном састоји од хомоглукана амилозе и амилопектина, који се разликују по вези између глукозних јединица. Код амилозе, глукозни остаци су повезани  $\alpha$ -(1→4) гликозидном везом у линеарну структуру, а код амилопектина  $\alpha$ -(1→4) и  $\alpha$ -(1→6) гликозидним везама у разгранату структуру. Садржај амилозе у скробу, у зависности од биљне врсте, износи 14–27%. У скрбовима воштаних подврста кукуруза, јечма и пиринча садржај амилопектина износи преко 90% (Jeremić и сар. 2000). Међутим, постоје случајеви да код неких високо-амилозних кукуруза садржај амилозе може износити 55–85% (Radosavljević и сар. 2009). Амилоза и амилопектин имају посебне функције у процесима варења хране, по чему се функционално и разликују (Stojanović и Nikšić 2000). Однос амилозе према амилопектину је битно својство кукурузног скроба. Он варира од 21:79, код кукуруза шећерца, до 28:78 код кукуруза кокичара (Radosavljević и сар. 2020).

Нека истраживања говоре да је садржај скроба у зрну у директној зависности од количине азота (Malešević и сар. 2005). Тако, повећане количине азотних ђубрива смањују садржај скроба у зрну кукуруза (Blažić 2006; Marković 2013). Наводњавање кукуруза, посебно у сушним годинама, доприноси повећању садржаја скроба у зрну кукуруза (Marković 2013). Садржај скроба у зрну је у директној позитивној корелацији са приносом кукуруза (White и Johnson 2003). Садржај скроба у зрну кукуруза зависи од подврсте или



типа кукуруза. Тако, садржај скроба у зрну кукуруза зубана жуте и беле боје износи 68,13 и 68,11%, док је садржај скроба у зрну кукуруза шећерца 53,54% (Radosavljević и сар. 2020).

### 2.5.2. Протеини

Протеини представљају облик накупљања азота, посебно у репродуктивним органима биљака. Значајни су за живот биљака, јер су градивни елемент протоплазме и учествују у многим важним биохемијским процесима у биљкама. Од свих жита, биљка кукуруза има најмањи садржај протеина који се одликује неповољним аминокиселинским саставом (Ђорђевић и Динић 2011). Тако је забележен већи удео зеина (47,2%) који има малу биолошку вредност праћену малим садржајем лизина и триптофана. Остали део протеина кукурузног зрна чине глутелини, албумини и глобулини. Садржај протеина у зрну кукуруза у великој мери зависи од технологије производње. Тако, азотна ђубрива, посебно на сиромашним земљиштима, повећавају садржај протеина у зрну кукуруза (Блажић 2006; Марковић 2013; Старчевић и сар. 1994). Употреба НПК (NPK) ђубрива (10:20:30) значајно повећава садржај протеина у зрну, више него примена само органских ђубрива (Јогић и сар. 2016). Примена наводњавања у производњи кукуруза утиче на мањи садржај протеина у зрну (Марковић 2013). Колики ће бити садржај протеина у зрну кукуруза зависи и од подврсте. Тако је садржај протеина код кукуруза шећерца (13%) већи у односу на остале подврсте (Radosavljević и сар. 2020).

### 2.5.3 Уље

Уље је економски највреднија компонента зрна кукуруза и оно је смештено у клици. После цеђења уља заостају погаче од којих се добија брашно од кукурузних клица. У брашну које потиче од кукурузних клица налази се 20% протеина, 2% масти и 9,5% влакана. Уље кукурузних клица је важан извор енергије и садржи есенцијалне полинезасићене масне киселине и витамин Е (Sanjeev и сар. 2014). У клици се налази 48% уља, 13% протеина, 12% скроба, 2% пепела и 3% воде. Клице, такође, садрже витамине В и Е, као и антиоксидансе. Процењује се, да се од укупне количине уља, 80–84% налази у клици, 12% у алеуронском слоју и 5% у ендосперму (Lambert 2001).

Уље кукурузних клица је посебно богато полинезасићеним масним киселинама (54,7%). Перикарп је полупропусна мембрана која окружује ендосперм и клицу. Перикарп садржи око 8,8% влакана (Eckhoff 2010). Кукурузно уље има низак ниво засићених масних киселина, 11% палмитинске, 2% стеаринске и 0,7% линолне киселине, али је релативно стабилно уз висок ниво природних антиоксиданата (Val и сар. 2009).

Садржај уља, као резервне материје у зрну кукуруза, је најекономичнији са енергетског становишта. Приликом оксидације уља ослобађа се више енергије него при разградњи угљених хидрата и скроба (Malešević и сар. 2005).

Приликом исхране биљака кукуруза, повећане количине азотних ђубрива, унете преко NPK ђубрива и стајњака, не доводе до значајног повећања

количине уља у зрну (Stanaćev и сар. 2000). Међутим, нека истраживања показују да употреба азота (до 100 kg ha<sup>-1</sup>) у производњи кукуруза има позитиван утицај на количину уља у зрну (Blažić 2006). На садржај уља у зрну утиче више фактора. У годинама које су топле и са мање падавина, садржај уља у зрну је већи него у хладнијим годинама (Blažić 2006). Примена азотних ђубрива и наводњавање могу се сматрати значајним факторима који утичу на садржај уља. Тако, на парцелама које се наводњавају, садржај уља у зрну износи 5,03% а на ненаводњаваним 4,68% (Jaramaz 2015). О позитивном ефекту наводњавања на садржај уља говоре и подаци других истраживача (Marković 2013). Осим технологије гајења и климатских фактора, хибрид има значајан утицај на садржај уља у зрну кукуруза (Radosavljević и сар. 2009). Тако се код кукуруза типа зубана у зрну налази 4,46% уља, код кокичара 5,13%, а код кукуруза шећерца 5,39% (Radosavljević и сар. 2020).

Постоји тенденција да ће доћи до међународне потражње побољшаних својстава квалитета кукуруза, као што су садржај уља, протеина и скроба, због њихових нутритивних карактеристика (Bilgin и сар. 2010). Тако се у блиској будућности очекује значајна потражња за биљним уљима у прехранбеном и индустријском сектору (Ali и Ullah 2012).

#### **2.5.4 Минералне материје**

У зрну кукуруза се налази 1,3–3,9% минералних материја и оне су компонента хемијског састава зрна која највише варира (Bekrić 1997). Најважнији минерални елементи у зрну кукуруза су фосфор, гвожђе, магнезијум и цинк. Њихова улога је посебно изражена у нормалном функционисању биљних ћелија и у расту и развоју биљака (Menkir 2008). Садржај минералних елемената у зрну је често у супротности са висином приноса кукуруза. Тако, тежња за већим и стабилнијим приносом, резултира нижим садржајем минералних елемената у зрну (Malik 2005). Већина минерала и елемената у кукурузу је присутна у делу клице, а врло мало у ендосперму. Фактори животне средине снажно утичу на квалитет и квантитет садржаја минерала у кукурузу. Кукуруз, у поређењу са осталим житима, има низак садржај минерала. Минерали присутни у кукурузу имају важну улогу у формирању хемоглобина, расту костију, формирању зуба, регулацији раста, апсорпцији и транспорту хранљивих материја и метаболизму угљених хидрата, протеина и масти.

#### **2.6 Фенолошке фазе и етапе органогенезе кукуруза**

У току вегетације, кукуруз, као и остале биљке, мора да прође кроз одређене фазе раста и развића. То су фенолошке фазе (фазе раста вегетативних органа) и етапе органогенезе (фазе развића репродуктивних органа). Обе ове фазе се манифестују променама које су условљене факторима спољне средине.

### 2.6.1 Фенолошке фазе

Ове фазе се манифестују променама на вегетативним органима. Код кукуруза, постоје следеће фенолошке фазе (слика 2.4): клијање, ницање, укорјењавање, формирање вегетативних органа, формирање репродуктивних органа, метличење, свилање, оплодња и формирање зрна, наливање зрна, сазревање зрна и пуна зрелост (Ковачевић и Rastija 2014).

*Клијање.* Почиње са појавом клициног корена из семена. Да би наступила ова фенолошка фаза, неопходни су услови топлоте, воде и ваздуха. Тако је минимална температура за клијање кукуруза 8–10 °C, оптимална је 20–25 °C, а максимална 30 °C (Al-Fedhli 2008). Ниске температуре, као и превисока влажност, успоравају клијање. Ако потрају дуже, може доћи до пропадања семена. Уколико постоје оптимални услови и семе има висок проценат клијавости, ова фенолошка фаза ће наступити релативно брзо, за пар дана.

*Ницање.* Почиње са појавом првог правог листа изнад површине земље. За колико ће дана кукуруз никнути, зависи од температуре и влаге. Ако има довољно влаге и ако је температура 15–20 °C, кукуруз никне за 8–10 дана. Уколико су температуре нешто веће, ницање наступа за 6–7 дана. Ако је пролеће хладније и температуре су ниже, ницање може потрајати и до 20 дана. Брзина ницања зависи и од дубине сетве.

*Укорјењавање.* Да би кукуруз остварио висок принос, неопходно је да има моћан коренов систем који продире у дубину до 30 cm и у ширину до 45 cm. Након 7 дана од ницања, биљке могу имати развијен примарни корен са бочним кореновима. Тада корен брзо расте и он по укупној маси превазилази раст надземних органа. Брзи пораст корена у раним фазама је веома битан за причвршћивање биљака за земљиште и усвајање воде и хранљивих материја као и за продуктивност биљака (Narayanan и сар. 2014). То се може сматрати фазом укорјењавања кукуруза. У фази 3–4 листа појављује се и прва етажа секундарног корења. Да би се коренов систем развијао неопходни су повољни услови обраде земљишта (аерисаност), ђубрења, влажности и температуре. Уколико је превелика влажност у земљишту може доћи до недостатка кисеоника и слабије развијености кореновог система. У сувијим земљиштима коренов систем расте у дубину у потрази за влагом. Ако је земљиште слабо аерисано, долази до слабијег дисања и раста корена. Због тога је важна међуредна култивација земљишта, где се, поред уништавања корова и уноса минералних ђубрива, земљиште и аерише. У фазама пораста биљака, цветања и оплодње, коренов систем је најактивнији и може упити дневно и до 3 l воде.

*Формирање вегетативних органа.* Појава листова на стаблу иде у одређеним размацима. Прва три листа се формирају на рачун резервних материја из семена и обично настају 5–7 дана након ницања. Након тога, у интервалу од 3 до 5 дана, појављују се четврти до седми лист. Појавом ових листова, биљка прелази на аутотрофни начин исхране, с обзиром на то да се у њима почиње одвијати процес фотосинтезе. Осми и девети лист појављују се релативно брзо, да би се, услед развијања репродуктивних органа, успорила



Слика 2.4 Фенолошке код кукуруза: а) клијање, б) ницање, в) формирање вегетативних органа, г) метличење, д) свилање, ж) наливање зрна и з) пуна зрелост

појава наредних листова. Након појаве осмог листа, почиње раст стабљике и метлице, када долази до брзог издуживања интернодија, па се повећава висина и маса биљке, уз пораст листова у дужину и ширину. Непосредно пре избијања метлице, стабло најинтензивније расте, 10–15 cm дневно. Раст стабла се завршава са фенофазом цветања.

*Формирање репродуктивних органа.* С обзиром на то да је кукуруз једнодома биљка са раздвојеним половима, стварање репродуктивних органа иде одређеним редоследом. Тако, метлица има девет, а клип дванаест етапа органогенезе.

*Метличење.* Неколико дана након избијања метлице наступа њено цветање. Цветање прво наступа у средишњем делу, да би се касније ширило ка врху и доњем делу метлице. Цветање обично траје од 5 до 7 дана. На једној метлици може да се створи око 15–20 милиона поленових зрна, чија је способност за оплодњу 1–2 дана. Високе температуре и суша могу смањити фертилност полена, што ће се касније одразити на оплодњу и принос. Тако, недостатак воде у периоду метличења и свилања, у трајању од осам дана, може умањити принос кукуруза од 20 до 50% (Araus и сар. 2012; Plavšić 2006).

*Свилање.* Издуживање свиле започиње 7–10 дана пре самог свилања, односно цветања клипа. Обично 2–3 дана након цветања метлице, долази до појаве свиле, мада се у лошим временским условима она може јавити и касније, 10–20 дана након цветања метлице. У таквим околностима, долази до непотпуне оплодње клипа. Свилање траје 4–5 дана. Када полен падне на свилу, односно било који њен део, он клија и изврши се оплодња. Након оплодње, свила се суши.

*Оплодња и формирање зрна.* Након падања поленовог зрна са метлице на свилу клипа, долази до оплодње, а након тога до формирања зрна. То подразумева развитак клице и ендосперма. Почетак формирања ендосперма настаје четири сата након оплодње. Почетак формирања клице настаје 10–12 дана након оплодње, док њено потпуно формирање траје 30–35 дана. У почетку формирања зрна, садржај воде у њему износи 85%. У периоду 25–30 дана након оплодње зрно се развија и добија нормалну величину.

*Наливање зрна.* У периоду 50–60 дана након оплодње, зрно је потпуно формирано, долази до накупљања суве материје и формира се принос зрна. Почетна фаза наливања зрна означена је као млечна фаза, где је зрно беле боје, а његов садржај млечне конзистенције. У овој фази долази до интензивног накупљања органских и минералних материја. Недостатак воде и високе температуре у овом периоду доводе до ситних зрна на клипу (Smith и сар. 2004). Фаза млечне зрелости траје обично 15–20 дана. Када се у зрну накупи око 50% суве материје, сматра се почетком зрелости и тада зрно прелази у фазу воштане зрелости. У овој фази зрно је накупило око 75% суве материје. Садржај воде у зрну у фази млечне зрелости износи око 58%, а у фази воштане зрелости око 37% (Mahmood 2013).

*Сазревање зрна.* Крај наливања зрна означава почетак *физиолошке зрелости*. Ова зрелост се карактерише садржајем воде од 30 до 35% и она настаје 50–60 дана након оплодње. У овој фази нема више накупљања суве материје у зрну што се карактерише појавом црног слоја у основи зрна кукуруза. Након ове фазе, настаје период када зрно почиње да отпушта воду. Колико ће зрно брзо отпуштати или губити воду зависи од временских услова, типа земљишта, затворености листова клипа, као и од својстава самог хибрида (Reid и сар. 2012). *Пуна зрелост* наступа када је садржај воде у зрну од 20 до 25% или мањи, зависно од дужине вегетације хибрида. *Технолошка зрелост* је време када наступа берба кукуруза, а карактерише се сувим стаблом и листовима и још мањим садржајем воде у зрну.

## 2.6.2 Етапе органогенезе репродуктивних органа

Кукуруз, као и друга жита, пролази етапе органогенезе репродуктивних органа, тј. метлице и клипа. Органогенеза метлице почиње раније, за разлику од органогенезе клипа која почиње касније, након формирања зачетака стабљике и бочних изданака. Тако, органогенеза метлице има девет, а органогенеза клипа дванаест етапа.

### Етапе органогенезе метлице:

1. *Недиференциран конус раста.* Кукуруз се налази у фази до четвртог листа.
2. *Диференцирање конуса раста.* Овде долази до стварања зачетака чланака и коленаца стабљике и листова. Кукуруз се налази у фази 3–4 листа, а биљке су високе 40–70 cm. Тада је потребно обавити прихрањивање.
3. *Издуживање конуса раста.* У основи конуса раста формирају се зачеци бочних грана метлице. Ако ова етапа траје дуже може доћи до стварања више чланака и класића метлице. Ову етапу кукуруз пролази у фази 5–7 листова.
4. *Формирање квржица у класићима метлице.* У овој етапи се формирају зачеци класића метлице и одређује њихов могући број. За то је неопходно да је биљка обезбеђена хранивима и водом. Кукуруз је у фази 6–8 листова, интензивно расте, а конус раста је у равни са земљом.
5. *Формирање зачетака цветова у класићима.* Овде се формирају по два цвета у сваком класићу. Цветови су у почетку двополни, да би касније тучкови атрофирали, а развили се само мушки цветови. Кукуруз интензивно расте и налази се у фази 10-тог листа.
6. *Формирање полена у прашницима.* Ова етапа се поклапа са четвртом етапом органогенезе клипа, када се одређује величина клипа и број клипова. Ако нема довољно хране и воде, метлица може остати делимично или потпуно стерилна. Кукуруз је у фази 12-тог листа са дневним порастом стабљике од 6 до 10 cm.
7. *Брзи раст цветних органа.* У овој етапи, суша може да нашкоди и изазове стерилност полена. Биљке интензивно расту, 8–12 cm дневно.
8. *Излаз метлице из рукавца горњег листа-метличење.*
9. *Цветање метлице и полинација.* Релативна влага и температура ваздуха су од посебног значаја у овој етапи.

### Етапе органогенезе клипа:

1. *Недиференцирани конус раста бочних изданака или клипа.* Овде још нема зачетака листова. Конус раста је сличан конусу раста метлице. Кукуруз се налази у фази до 6-тог листа.
2. *Издуживање конуса раста бочних изданака.*

3. У другој и трећој етапи долази до стварања зачетака коленаца и чланака дршке клипа као и листова омотача клипа. Кукуруз је у фази 5–10 листова.
4. *Формирање квржица класића.* У овој етапи се формирају зачеци класића, од основе клипа према врху. Такође, овде се одређује дужина клипа и број редова зрна. Кукуруз је у фази 10–12 листова. Ова етапа се подудара са шестом етапом органогенезе метлице.
5. *Диференцирање израштаја класића у две неједнаке квржице.* Квржице представљају зачетак двополних цветова где се у наредном периоду развијају само женски цветови, док мушки атрофирају. Овде се одређује и број зрна у реду. Кукуруз је у фази 12-тог листа.
6. *Формирање женских генеративних органа.* Овде се формира плодник, ембрионова кесица и тучак. Фертилност женских цветова зависи од климатских услова.
7. *Интензивирање развоја клипа.*
8. *Појава свиле на врху клипа.*
9. *Цветање (свилање), оплодња и сушење свиле.*
10. *Формирање клице.* Подудара се са почетком млечне зрелости зрна.
11. *Наливање зрна.* Подудара се са млечном зрелошћу зрна.
12. *Воштана и пуна зрелост.*

## 2.7 Агроеколошки услови за производњу кукуруза

Србија има умерено континенталну климу и погодна је за гајење кукуруза, посебно равничарски предели дуж река, Војводина, као и брдски рејони до 500 m надморске висине. Са порастом надморске висине мењају се и климатски услови. Тако, на висинама од 300 m средње месечне температуре износе 10,9 °C, док са порастом висине њихова средња вредност опада. Распоред падавина је доста неравномеран и зависи од надморске висине. Сума годишњих падавина расте са порастом надморске висине.

Кукуруз је биљка кратког дана и има широк ареал распрострањености, чак до 4.000 m надморске висине. Потребно му је 12,5 сати дневне светлости (критични фотопериод). Дужи период од овога може скратити период вегетације (Stephanie и Brown 2008). Погодност појединих региона за гајење зависи од температуре, количине падавина и њиховог распореда. Тим условима је и прилагођена дужина вегетације кукуруза (Badu-Apraku и сар. 2012).

### 2.7.1 Земљиште

Земљиште је основни предуслов биљне производње. Колико је важно за биљну производњу говори податак да је FAO 2015. године указала да је земљиште непроцењиво природно добро и прогласила га необновљивим ресурсом. Земљиште је супстрат где се биљка укоренењује. Оно мора да буде плодно како би биљкама било добар извор хране и воде. У земљишту се одвија

кружење биљних хранива у систему земљиште-биљка. Раст корена зависи од биљне врсте, дубине слоја, карактеристика корена, сабијености земљишта, влаге и сл. (Nawaz и сар. 2013). Да би се коренов систем нормално развијао и функционисао, неопходно је да у земљишту има довољно кисеоника. Само добро дренирана земљишта обезбеђују довољно кисеоника и добру активност микроорганизама (D'Or и Destain 2016).

Кукуруз, као робусна биљка, тражи дубока земљишта која су богата биљним хранивима. Највише му одговарају порозна земљишта која су богата и растресита и која имају повољан водно ваздушни и топлотни режим (Lekić 2003). У погледу реакције земљишног раствора, највише му одговарају слабо алкална до неутрална земљишта. На киселим земљиштима долази до повећања токсичних металних јона, пре свега алуминијума. Тако је примећена токсичност алуминијума, кроз успорен раст корена кукуруза, при рН вредности земљишта већој од 5,5 (Aggarwal и сар. 2015). Земљишта, као што су черноземи, ливадске црнице, ритске црнице и алувијуми, повољна су за гајење и највише су распрострањена у Војводини. То су земљишта која су богата органским материјама, и са одређеним количинама минералних ђубрива, пружају повољне услове за високе приносе кукуруза. Уз претходну хемијску анализу земљишта и уз употребу 120–160 kg ha<sup>-1</sup> азота, 80–100 kg ha<sup>-1</sup> фосфора и 60–120 kg ha<sup>-1</sup> калијума, могуће је остварити високе приносе кукуруза (Blažić 2006). Земљишта богата хранивима и оптимална минерална исхрана знатно утичу на повећање масе семена а тиме и на принос кукуруза. Избалансирана минерална исхрана, пре свега оптималне количине азота и фосфора, доприносе знатном повећању уља, угљених хидрата и протеина, а самим тим и приноса (Tabaković 2012). Тип земљишта и његове карактеристике, посебно сабијеност у орничном слоју, имају значајан утицај на принос кукуруза. Највећу сабијеност земљишта имају смонице, затим параподзоли, а најмању алувијуми. Између сабијености земљишта и приноса кукуруза постоји јака негативна корелација (Biberdžić и сар. 2018a).

Поред тога што су дубока и плодна земљишта најбоља за производњу кукуруза, он се може гајити и на другим земљиштима, само да нису заслањена и да на њима не лежи вода. Применом добре агротехнике, посебно оптималним количинама ђубрива, кукуруз се може гајити и на земљиштима лошијих својстава (Chowdhury и Hassan 2013). Генерално, за кукуруз су најбоља дубока, дренирана, аерисана и земљишта повољног хемијског састава са уравнотеженом количином хранива (Plessis 2003).

### 2.7.2. Температура

Кукуруз је биљка топлијих подручја, лако прилагодљива различитим агроколошким условима. Иако је биљка топлих подручја, осетљив је на високе температуре и сушу, јер може доћи до оштећења лисне масе што се негативно одражава на формирање и наливање зрна (PARC 2007). Такође, не успева у подручјима са ниским средњим дневним температурама (мање од 19 °C). Ниске температуре смањују раст, а екстремно високе оштећују биљке и



прекидају процес накупљања суве материје (Balasubramaniyan и Palanlappan 2017; Plessis 2003). Негативне температуре у опсегу од  $-1^{\circ}\text{C}$  до  $-3^{\circ}\text{C}$ , посебно ако потрају неколико дана, могу довести до оштећења биљака, посебно лисне површине. Посебно су штетни касни пролетњи мразеви, који могу оштетити тек изникле биљке. Ништа мање нису опасни ни рани јесењи мразеви када могу условити сушење још увек зелених листова и прекид наливања зрна. Уколико је добра исхрана са фосфором и калијумом, утолико је већа отпорност кукуруза на ниске температуре. Минимална температура за клијање зрна је  $10^{\circ}\text{C}$ , док је оптимална  $20^{\circ}\text{C}$ . Уколико је температура испод  $10^{\circ}\text{C}$ , а дани хладни и са кишом, кукуруз престаје са растом. Температуре од  $18^{\circ}\text{C}$  до  $32^{\circ}\text{C}$  могу се сматрати оптималним за производњу кукуруза, док су температуре од  $21^{\circ}\text{C}$  до  $30^{\circ}\text{C}$  оптималне за фазу метличења и свилања. Високе температуре, посебно преко  $35^{\circ}\text{C}$ , негативно се одражавају на све процесе у биљкама (Stephanie и Brown 2008). Генерално, температуре око  $32^{\circ}\text{C}$  неповољно утичу на принос кукуруза (D'Or и Destain 2016). За успешну производњу кукуруза и благовремено сазревање веома је битна сума укупних и активних температура током периода вегетације. На основу тога се и врши избог појединих хибрида за одређена агроеколошка подручја (Biberdžić и сар. 2000b).

Све више нарастајуће глобалне промене климе, које се манифестују преко екстремно високих температура и суше, у наредном периоду могу ограничити производњу усева широм света (Cooper и сар. 2014; Frey и сар. 2015; Horton и сар. 2015).

### 2.7.3 Вода

Вода је биљкама неопходна за раст и развиће. Уколико је нема довољно у земљишту, може доћи до поремећаја у тургору и фотосинтетској активности што може изазвати недостатак хранљивих материја у земљишту (Swanton и сар. 2015). Кукуруз је биљка која добро економише са водом, нема висок транспирациони коефицијент, па може издржати и мање сушне периоде. Током периода вегетације има неуједначене потребе за водом. Најчешћи разлози недостатка воде у земљишту су: неповољни метеоролошки услови током вегетације, порозност земљишта и велика потрошња воде од стране корова (Shour и Holman 2012). Међутим, кукуруз може да буде осетљив на сушу посебно у фазама ницања, свилања, опрашивања и наливања зрна (Frey и сар. 2015). За успешан процес клијања, семе треба да упије око 45% воде од своје тежине. У условима влажности земљишта (70–80% од максималног водног капацитета) и повољне температуре, семе ће брзо клијати и ницати. Потребе за водом се повећавају са порастом биљака и зависе од фазе развоја. Тако су, према неким ауторима, највеће потребе кукуруза за водом у фази формирања метлице и полена и у фази пуњења зрна (Basseу и Onyinyechi 2019). Такође, недостатак воде негативно утиче, како на вегетативну, тако и на репродуктивну продукцију, што се може одразити на смањење приноса кукуруза (Sah и сар. 2020). То се календарски поклапа са летњим месецима у којима је количина падавина веома битна за производњу кукуруза. Ако у овом периоду

влада суша, може доћи до слабије оплодње, слабо испуњених зрна а тиме и до подбачаја у приносу. Лака и песковита земљишта имају мали капацитет за воду па их чешће треба наводњавати. Ниска влажност земљишта може изазвати успорен раст кукуруза или пак његов потпуни престанак. Ако је кукурузу на располагању 50% од доступне воде, то се може сматрати просечном оптималном влажношћу за раст и развој (Hoogenboom и сар. 2004). Иако кукуруз добро економише са водом, потребно га је наводњавати, посебно у критичним фазама, као што су цветање, оплодња и наливања зрна.

Годишњи просек падавина у Србији, у нижим пределима, износи 540-820 mm, а у вишим пределима и до 1.500 mm (Tabaković 2012). Постоје различити подаци о количини воде која је потребна биљкама кукуруза у току вегетације. Тако, различити аутори наводе и различите потребе кукуруза за водом у току вегетације. Једни наводе, да је у зависности од климатских услова, кукурузу за оптимални развој неопходно од 600 до 700 mm (Reddy и Boykin 2010), док други наводе да је кукурузу, у зависности од агроеколошких услова подручја, довољно и 400–450 mm у току сезоне (Dietzel и сар. 2015). Међутим, кукуруз се у многим земљама гаји и са мањим количинама воде, 300–400 mm, и то су критичне количине воде неопходне за остварење нижих приноса (Hanjra и Qureshi 2010). Дobar и квалитетан принос кукуруза се може постићи само са довољном количином падавина чији је распоред правилан (Ivanović и сар. 2008). Недостатак падавина у току вегетације је честа појава. За кукуруз је веома битно да у месецима јун, јул и август има довољно падавина и у већини случајева принос кукуруза је лимитиран количином падавина у том периоду. Тако, принос кукуруза у годинама повољним за производњу, може бити знатно већи (преко 3,3 t ha<sup>-1</sup> у зависности од године) него у неповољним годинама за производњу (Biberdžić и сар. 2001, 2012).

## 2.7.4 Светлост

За нормалан раст и развој биљака неопходна је светлост. Главни извор светлости коју биљке користе потиче од Сунца. Биљке сунчеву енергију користе за одвијање свих физиолошких процеса. Светлост, својом количином и квалитетом, значајно утиче на принос кукуруза. Тако су састав и дужина трајања осветљења веома битни у самом развоју биљака. Сунчева светлост има спектар различитих таласних дужина, од 280 μm па до преко 800 μm. Зраци од 500 до 700 μm имају најзначајнију улогу у свим животним процесима а посебно у процесу фотосинтезе. Зраци кратких таласних дужина (300–400 μm) неповољно делују на биљке, док су зраци преко 700 μm корисни за биљке. На интензитет сунчеве светлости се може утицати величином вегетационог простора и начином гајења биљака. Кукуруз је биљка кратког дана и захтева дневно осветљење мање од 14 h. Кукуруз има велику лисну површину па тако усваја и велику количину светлости. Оптимална површина листова кукуруза треба да износи 40.000–50.000 m<sup>2</sup> ha<sup>-1</sup>. Тада је светлосни режим најповољнији, а продуктивност биљака највећа. Кукуруз не подноси засењивање и у таквим условима смањује принос. Оптимална архитектура биљака, као што је смањена

висина биљке и клипа и повећан угао листа на стаблу, омогућавају биљкама да ефикасније усвајају сунчеву светлост и при великој густини сетве (Mansfield и Mumm 2014).

## 2.8 Технологија гајења

Генетски потенцијал за принос хибрида кукуруза у Србији је 10–15 t ha<sup>-1</sup>. Међутим, због климатских услова и неадекватне технологије гајења, стварни приноси су знатно мањи. Студије изведене у периоду 1998–2012. године показују да, ако се примене све стандардне мере везане за технологију гајења, приноси могу бити од 10,4–11,3 t ha<sup>-1</sup> (Videnović и сар. 2013). Да би се приноси задржали на овом нивоу, неопходна је примена одговарајућих агротехничких мера, прилагођених одређеном подручју, и на дужи временски период. Најзначајније мере су: примена плодореда, обрада земљишта са дубоким јесењим орањем, адекватно ђубрење, прецизно утврђена густина и време сетве и наводњавање у сушним годинама (Simić и сар. 2016).

### 2.8.1 Плодоред

Гајење кукуруза у плодореду подразумева просторну и временску смену усева на једној површини. Када се кукуруз гаји у монокултури, значајно се смањује принос у односу на гајење у двопољу са употребом стајњака и минералних ђубрива (Latković и сар. 2009). За кукуруз би био најбољи тропољни плодоред, где би се једне године на тој површини гајиле легуминозе, друге године кукуруз, а треће године неко од стрних жита. Међутим, у нашој пракси највећим делом преовлађује двопољни плодоред, где се на једној парцели смењују кукуруз и пшеница или јечам. Тако се применом чак и двопољног плодореда (кукуруз-пшеница) у комбинацији са хербицидима може успешно повећати принос кукуруза (Brankov и сар. 2017).

Значај плодореда огледа се у очувању квалитета земљишта, мањој употреби хемикалија и ефикаснијој борби против корова, болести и штеточина, што све скупа доприноси повећању приноса (Liebman и сар. 2001). Применом плодореда у кукурузу спречава се ширење и ремети животни циклус појединих корова, чиме се њихово присуство може умањити и преко 50% (Bastiaans 2010; Ciontu и сар. 2011). Плодоред значајно утиче на мању заступљеност корова него када се кукуруз гаји у монокултури (Ковачевић и Момiroвић 2008; Simić и сар. 2014; Spasojević 2014). У производњи кукуруза су врло битни предусеви, с обзиром на то да је кукуруз биљка која тражи дубока, плодна и аерисана земљишта. Најбољи предусеви кукурузу су зелене махунарке, детелине, луперке, кромпир, права жита, сунцокрет и шећерна репа. У условима тропољног плодореда и легуминоза као предкултуре, кукуруз даје највеће приносе зрна. У нашим производним подручјима нису ретки случајеви да се кукуруз гаји у монокултури или чак у дугогодишњој монокултури. У таквим системима производње кукуруз даје мање приносе, па таква производња постаје нерентабилна. Ипак, у повољним годинама то смањење приноса није

велико и износи 5–20%. Већи проблем представљају вишегодишњи корови, пре свих дивљи сирак, који знатно утиче на смањење приноса. Гајењем кукуруза у монокултури може се знатно утицати на смањење закоровљености и спречавање ширења инвазивних коровских врста (Stefanović и сар. 2011). Изузетно, појачаном исхраном, бољом заштитом и дубљом основном обрадом, приноси кукуруза не опадају значајно. Ипак, уколико је могуће, монокултуру би требало избегавати, како не би дошло до једноличне обраде и исхране земљишта, односно до нарушеног здравственог стања и квалитета производа услед појачане хемијске заштите усева. Кукуруз је добар предусев, нарочито за озима жита, посебно хибриди раније вегетације. Нису ретки случајеви да се кукуруз гаји у здруженој сетви, нарочито са тиквама, пасуљем, сојом, као и неким травно детелинским смешама.

## 2.8.2 Обрада земљишта

Ово је значајна агротехничка операција којом се омогућава благовремена сетва, добро укоренавање, квалитетна исхрана и добар раст и развој биљака. Обрада земљишта подразумева основну и допунску обраду.

*Основна обрада* се изводи плуговима и њоме се омогућава унос жетвених остатака и ђубрива у земљиште, као и уништавање корова, штеточина и биљних паразита. Ако је предусев кукурузу неко од стрних жита, онда основна обрада подразумева заоравање жетвених остатака непосредно после жетве и јесење дубоко орање. Уколико је предусев пожњевен или убран у јесен, онда се основна обрада изводи у једном потезу и то на пуну дубину, до 35 cm. Тако се омогућава зимско акумулирање воде у земљишту. Уколико основна обрада није урађена у јесен, она се изводи у пролеће. Овим начином се уништи добар део корова пролећне вегетације, мада је за препоруку, уколико се то може, обавезно урадити јесење дубоко орање. Принос кукуруза, у зависности од типа земљишта, може бити мањи и до 13% уколико се основна обрада изведе у пролеће (Biberdžić и сар. 2004). За кукуруз је неопходно да се, након неколико година класичне основне обраде, уради дубља обрада, до 50 cm, како би се разбио плужни ђон и омогућили бољи услови за функционисање кореновог система (Kresović и Tolimir 2009).

*Допунска обрада* се изводи на дубину 8–12 cm и има за циљ да се квалитетно припреми сетвени слој земљишта. То подразумева ситњење крупнијих грудвица и стварање растреситог слоја како би се земљиште што квалитетније припремило за сетву. Допунска обрада се изводи непосредно пред сетву уз употребу тањирача, дрљача, култиватора, ваљака, фреза, а све у зависности од стања земљишта. Ако земљиште није довољно измрзло и има крупне грудве, неопходна је примена тањирача и дрљача. Уколико је земљиште добро измрзло и нема пуно корова, квалитетну предсетвену припрему могуће је обавити само сетвоспремачем. Тако се стварају услови да је површински слој топао и аерисан, а сетвени слој влажан и збијен. Заједно са допунском обрадом у земљиште се уносе минерална ђубрива и пестициди, као и земљишни хербициди који уништавају клијанце коровских биљака. Значај

система обраде земљишта у производњи кукуруза је велики. Тако се у традиционалном или конвенционалном систему обраде постижу приноси који су за 15% већи него у систему редуковане обраде, односно 39% већи него при директној сетви кукуруза (Biberdžić и сар. 2019). Системи обраде и дубина обраде имају значајан утицај на закоровљеност усева кукуруза. Орање у односу на разривање и тањирање доприноси значајнијем смањењу закоровљености усева кукуруза (Milošev и сар. 2009), док дубока обрада смањује присуство доминантних коровских врста (Dorado и Lopez-Fando 2006).

### 2.8.3 Исхрана биљака

За успешну производњу, биљкама је неопходно обезбедити оптималне количине хранива које ће им бити на располагању током вегетације. Кукуруз је биљка која ствара велику количину органске материје, па самим тим троши и доста хранива која је неопходно унети путем основне и допунске обраде земљишта и у прихрањивању. Тако, кукуруз са приносом од 1 тоне изнесе око 25–30 kg азота, 10–15 kg фосфора и 20–25 kg калијума (Varga 2015). Највише се усвоји азота, и то у листу и стаблу у периоду до фазе свилања (Latković и сар. 2006). Потребе кукуруза за хранивима одређују се на основу планираног приноса, распложивих хранива у земљишту и коефицијента искоришћења хранива. Ђубрење кукуруза зависи од више фактора, као што су: плодност земљишта, ђубрење предусаева, климатски услови, време и начин уношења хранива (Starčević и сар. 2002). На средње плодним земљиштима, кукурузу је неопходно 100–150 kg ha<sup>-1</sup> азота, 90–120 kg ha<sup>-1</sup> фосфора и 80–110 kg ha<sup>-1</sup> калијума. У исхрани кукуруза употребљавају се органска и минерална ђубрива. Од органских ђубрива највише се употребљава стајњак, а од минералних NPK хранива или пак двојне комбинације као што су NP, NK и PK. Стајњак обезбеђује земљиште органском материјом и важним елементима за исхрану биљака и утиче на поправку лоших хемијских и физичких својстава земљишта. Тако се у земљиште уносе не само главни елементи важни у исхрани биљака, него и секундарни елементи. Количина стајњака зависи од плодности земљишта. На сиромашним земљиштима треба унети од 30 до 40 t ha<sup>-1</sup> и најбоље га је комбиновати са минералним ђубривима (Latković и сар. 2006).

Путем минералних ђубрива, као што су NPK, NP, NK и PK, земљиште се обезбеђује главним елементима неопходним за раст кукуруза. Ова хранива се у земљиште уносе са основном и допунском обрадом земљишта. Препоручује се да се 1/3 азота заједно са фосфором и калијумом унесе у основној обради земљишта, док се остали део азота уноси путем прихрањивања. Од свих елемената минералне исхране, азот има највећи значај (Stevens и сар. 2003). То је основни елеменат исхране који има важан утицај на ток многих процеса у биљкама и конститутивни је елеменат протеина. Има јак утицај на општи раст и развој биљака и од њега умногоме зависи принос и квалитет кукуруза. Ако у периоду интензивног вегетативног развоја па до наливања зрна нема довољно азота, принос кукуруза се може умањити за 22% (Subedi и Ma 2005). У исхрани овим елементом веома је битно време прихране (до шестог листа), па закаснела

прихрана може умањити принос кукуруза и до 12% (Binder и сар. 2000). Количине азота највише зависе од плодности земљишта и локалитета. Тако је, у зависности од локалитета, за успешну производњу и добре приносе, потребно од 52 до 182 kg ha<sup>-1</sup> азота (Schmidt и сар. 2002). За разлику од азота, потребе кукуруза за фосфором и калијумом су посебно изражене у периоду метличења и свилања (Bender и сар. 2013). Поред макроелемената, кукурузу су неопходни и микроелементи, као што су цинк, бор, манган, молибден, гвожђе и др.

#### 2.8.4 Избор хибрида

Улога хибрида у формирању приноса је врло значајна. Према неким проценама сматра се да је допринос генетике, у смислу створених хибрида, у укупном повећању приноса од 50 до 60% (Niш сар. 3013). Због тога је избор хибрида, како за одређена подручја, тако и за намену производње, од изузетне важности. Уколико се кукуруз гаји ради силирања, неопходно је одабрати хибриде дуже вегетације, јер имају већи хабитус, бујну вегетацију и доста зелене масе. Ако је циљ производње зрно, онда се бирају хибриди који дају висок принос и добар квалитет зрна. С обзиром на то да кукуруз има широк спектар употребе, створени су хибриди са посебним наменама. Тако, постоје хибриди са повећаним садржајем уља, протеина, шећера, амилопектина, скроба и сл. Пошто кукуруз има широк ареал гајења, тако постоје хибриди различите дужине вегетације, од оних раних, који су предодређени за гајење на брежуљкастим теренима и већим надморским висинама, до оних касних, који се гаје у равничарским подручјима и који су по правилу најприноснији. Хибриди краћег периода вегетације, у условима наводњавања, могу се гајити и у равничарским подручјима као накнадни или пострни усеви. Домаћи хибриди, створени у Институту за кукуруз у Земун пољу (ЗР) и у Институту за ратарство и повртарство у Новом Саду (НС), добили су скраћене називе по скраћеници места Института где су настали и броју који одређује групу зрења. Селекцијом кукуруза бави се и Институт Агроекономик и Институт пољопривредне корпорације Београд (ПКБ). У овим институтима створен је велики број хибрида различите намене, који имају и посебне ознаке. Хибриди белог зрна носе ознаку *б*, црвеног зрна *ц*, уљани хибриди *уљ*, хибриди који садрже амилопектин *wx*, тврдунци *т*, кокичари *к*, и сл. У зависности од дужине вегетације, најранији припадају групи 100, а најкаснији групи 1000. Најчешће коришћени хибриди из Института за кукуруз у Земун пољу су: ЗП 196, ЗП 260, ЗП 333, ЗП 341, ЗП 427, ЗП 434, ЗП 555, ЗП 606, ЗП 633, ЗП 735, ЗП 633, ЗП 666, ЗП 552б, ЗП 611к, ЗП 504су, ЗП Руменка и др. Најпознатији хибриди који потичу из Института за ратарство и повртарство у Новом Саду: НС 3014, НС 444 ултра, НС 540, НС 6030, НС 640, НС Радан, НС 7020, НС Тиса, НС Зенит и други. Хибриди створени у Институту Агроекономик ПКБ су: Златар, Станиша, Кондор, Дукат, Дијамант, Рубин, Максим и други (Ђурић и сар. 2015). Хибриди дужег периода вегетације су приноснији и имају већи генетски потенцијал за принос у односу на хибриде краћег периода вегетације. Међутим, дешава се, да у сушним годинама, хибриди краћег периода

вегетације постижу веће приносе, јер раније пролазе фазе развоја чиме избегну сушни период (Krstić и сар. 2021). Уколико се желе високо приносни и квалитетни хибриди, неопходно је улагати у технологију производње, дораду, сушење, складиштење и генетичку чистоћу хибридног семена (Sečanski и сар. 2015).

### 2.8.5 Сетва

После добро урађене предсетвене припреме земљишта, приступа се сетви. За сетву се користи декларисано семе које подразумева висок проценат чистоће (99%) и клијавости (90%) и добру заштиту од земљишних патогена. Заштита од земљишних патогена, као што су жичњаци, скочибуке, подгризајуће совице, кукурузна златица и други подразумева третирање семена фунгицидима и инсектицидима. Тамо где постоје бројна јата птица, неопходно је пре сетве семе истретирати са неким од репелената.

Када се одабере одређени хибрид посебну пажњу треба обратити на време сетве, дубину сетве, начин сетве и густину усева. Време сетве кукуруза зависи од рејона гајења и температуре сетвеног слоја. Када температура земљишта на дубини од 10 cm износи 10 °C, може се безбедно кренути са сетвом. Посебно је важно сетву обавити у оптималном року, како не би дошло до пропадања клијанаца услед нижих температура и превелике влаге земљишта. Тако се оптимални рок за сетву кукуруза креће од 10. априла до 1. маја, у зависности од надморске висине парцела. Ако се кукуруз гаји као накнадни или пострни усев, сетва се може обавити и касније, све до краја јуна месеца. У годинама повољним за производњу кукуруза добри приноси се могу остварити сетвом од половине па до краја априла, и то са хибридима дужег периода вегетације. Уколико је година неповољна (сушна), најбоље приносе дају хибриди краћег и средњег периода вегетације сејани од почетка па до средине априла месеца (Biberdžić и сар. 2018b).

Сетва се обавља механичким или пнеуматским сејалицама на међуредно растојање од 70 cm, док растојање у реду може бити од 20 до 35 cm, а све у зависности од дужине вегетације хибрида. Оваквом сетвом се постиже склоп од 40.000 до 71.000 биљака по хектару. Међутим, кукуруз се у повољним агроеколошким условима може сејати и у дупле редове, чиме се постиже већи принос (Baleм и сар. 2014). У последње време створени су хибриди који имају мању висину биљке, нижи клип и листове са мањим углом у односу на стабло. Ови хибриди се могу гајити у густинама од 60.000 до 100.000 биљака по хектару (Simić и сар. 2009).

Склоп биљака је веома важан фактор, јер од њега зависи будући принос кукуруза. Посебно се истиче значај оптималног склопа биљака за сваки хибрид, јер у оптималном склопу хибриди остварују и највећи принос (Mandić и сар. 2016). Добар склоп биљака, уз брз пораст надземне масе и затварање редова, главна је брана појави корова у међуредном простору (Sadras и Calderini 2009). Хибриди краће вегетације подносе већи склоп у односу на хибриде дуже вегетације. Међутим, понекад и хибриди дуже вегетације сејани

у гушћем склопу постижу највеће приносе. То се дешава када су услови околине повољни и када им генетски потенцијал и архитектура биљке то дозвољавају (Ngooue и сар. 2020).

Уколико се кукуруз гаји за производњу силаже, склоп биљака може бити већи чак за 20–40%. Дубина сетве зависи од влажности и механичког састава земљишта и креће се од 4 до 9 cm. На тежим земљиштима и земљиштима са повећаним садржајем влаге сетва се обавља плиће, док се на сувљим и растреситим земљиштима она обавља дубље.

### 2.8.6 Мере неге

Мере неге подразумевају скуп свих агротехничких мера којима се гајеним биљкама желе створити најповољнији услови за раст и развој. У основне мере неге спадају: ваљање, разбијање покорице, међуредна култивација, прихрањивање, наводњавање и заштита од корова, штеточина и болести.

*Ваљање* се примењује непосредно након сетве, са задатком бржег упијања воде од стране семена. На тај начин семе ће брже клијати и ницати, а усев ће бити равномеран у порасту. Изводи се ваљцима, различитог облика и величине.

*Разбијање покорице* се изводи дрљачама или ваљцима. Примењује се након сетве, када услед смене јаких плускова и сунчаних периода, настане покорица која онемогућава ницање усева. Ову меру треба опрезно изводити, као се не би оштетили клијанци.

*Међуредна култивација* се обавља након ницања усева, а има за циљ да се униште изникли корови и да се међуредни простор разрахли и уситни. Обично се изводи заједно са прихрањивањем, у једном проходу и то у два наврата, са размаком од 20 до 30 дана. Обавља се култиваторима испред којих је стављен депозитор за минерално ђубриво.

*Наводњавање* је врло значајна мера неге која ће имати све већи значај услед глобалних промена климе. Обавезно се примењује тамо где постоје техничке могућности. Изводи се путем пуштања воде у бразде или орошавањем. На великим газдинствима примењују се системи за наводњавање са кружним или линеарним кретањем. Количина воде или заливна норма, одређује се у зависности од садржаја воде у земљишту и захтева биљака за влагом. У зависности од дефицита падавина у вегетацији, могу се извести 1–3 заливања. Уколико се наводњавање изостави, процењује се да може доћи до пада приноса од 3 до 33% у зависности од климатских услова (Idrizović и сар. 2018).

*Заштита од корова* се изводи у циљу спречавања ницања корова или у циљу сузбијања већ изниклих коровских врста. Корови причињавају велике штете усеву кукуруза и уколико се не сузбијају могу смањити принос и преко 90%. Просечни светски губици у приносу узроковани коровима износе од 10 до 30%, у зависности од тога да ли земља припада групи развијених или земаља у развоју (Oerke 2006; Tamado и Milberg 2000). У условима велике закоровљености гајене биљке су изложене недостатку лако доступне воде. У



таквим условима кукуруз може смањити принос и преко 30% (Abouziена и сар. 2015).

У кукурузу могу бити присутни, како једногодишњи, тако и вишегодишњи, широколисни и усколисни корови. Најчешћи једногодишњи широколисни корови у усеvu кукуруза су: абутилон (*Abutilon theophrasti*), амброзија (*Ambrosia artemisiifolia*), штир (*Amaranthus retroflexus*), турчужак (*Capsella bursa-pastoris*), пепељуга (*Chenopodium album*), татула (*Datura stramonium*), мишјакиња (*Stellaria media*), лобода (*Atriplex patula*), лубеничарка (*Hibiscus trionum*), птичији дворник (*Polygonum aviculare*), њивски вујушац (*Polygonum convolvulus*), горушица (*Sinapis arvensis*), црнапомоћница (*Solanum nigrum*) и боца обична (*Xanthium strumarium*). Најчешћи вишегодишњи широколисни корови су: паламида (*Cirsium arvense*), попонац, слак (*Convolvulus arvensis*), гомољаста грахор (*Lathyrus tuberosus*), пољска горчица (*Sonchus arvensis*) и дивља купина (*Rubus caesius*). Од једногодишњих усколисних корова, најчешће се сусрећу: сврачица (*Digitaria sanguinalis*), коровско просо (*Echinochloa crus-galli*) и мухар (*Setaria glauca*), а од вишегодишњих – пиревина (*Agropyron repens*), дивљи сирак (*Sorghum halepense*) и зубача (*Cynodon dactylon*).

Имајући у виду чињеницу о присуству великог броја коровских врста, у сузбијању корова се примењују агротехничке, биолошке, физичке и хемијске мере, као и њихове комбинације.

*Агротехничке мере* борбе против корова подразумевају примену основне обраде, допунске обраде, међуредне култивације, примену плодореда, плевљење и сетву чистог семена. Ове мере имају већу ефикасност када се примене у почетним фазама развоја корова. Када су корови одрасли, примена ових мера мора бити агресивна што може проузроковати оштећења биљака (Singh 2014).

*Биолошке мере* борбе базирају се на оптималној густини сетве и правилном распореду биљака у простору, како би се умањили услови за развој корова. У ове мере спада и употреба организама (инсекти, гриње, микроорганизми, животиње) који за исхрану користе коровске биљке, као и употреба препарата органског порекла (биохербициди) који инхибирају раст коровских биљака. Основни задатак биолошких мера је смањење употребе синтетичких хербицида и производња здравствено безбедне хране (Sheppard и сар. 2006).

*Физичке мере* борбе подразумевају примену пламена и електричне струје у сузбијању корова. Изводе се директним путем уз употребу пламена, водене паре или електричне струје (Singh 2014).

*Хемијске мере* борбе су најефикаснији и најраспрострањенији начин уништавања корова. Оне подразумевају употребу хемијских средстава или хербицида у сузбијању корова. Хербициди могу бити тотални и селективни а према механизму деловања контактни и транслокациони. У зависности од времена примене могу се примењивати пре сетве, након сетве и након ницања. Према начину деловања могу бити земљишни и фолијарни. Најчешће коришћени хербициди и препарати у кукурузу су (Bagi и Bodnar 2012):

- никосулфурон (nikosulfuron): Motivell, Novovel, Protivel 40-SC, Samson, Eliminator, Nikon 4-SC, Talisman;
- сулкотрион (sulkotrion): Tangenta;
- изоксафлутол (izoksafutol): Merlin 750-WG;
- ацетохлор (acetohlor): Acetosav 850-EC, Guardian Top, Guardian, Trophy-EC, Acetogal Plus, Herbatrof;
- алахлор (alahlor): Alanex 48-EC, Alahlor-480, Alahlor-EC;
- просулфурон (prosulfuron): Peak 75-WG;
- мезотрион (mezotrion): Callisto;
- линурон (linuron): Afalon, Afalon tečni, Liron tečni;
- 2,4-Д-ЕХЕ (2,4-D-EHE): Mustang, Maton, Herbiton, Lentemul-D;
- 2,4-Д ДМА (2,4-D DMA): Dikamin-600, Monosan herbi, Agrosan;
- бентазон (bentazon): Basagran, Basamais, Galbenon
- дикамба (dikamba): Rekord, Banvel 480-S, Bevekamba;
- римсулфурон (rimsulfuron): Tarot 25 WG, Trawell, Tiger 25 WG;
- циклосидим (cikloksidim): Focus ultra и
- С-метолахлор (S-metolahlor): Dual Gold 960-EC.

У последње време, у високоразвијеним пољопривредним земљама, користе се нова решења у борби против корова. Она подразумевају гајење хибрида кукуруза са измењеном генетском композицијом који су толерантни на високе дозе тоталних хербицида који садрже активну материју глифосат (glifosat). Третирањем оваквих хибрида са тоталним хербицидима уништавају се сви корови, а биљке кукуруза остају неоштећене. Тако се активна материја хербицида разлаже на угљеник(IV)-оксид и воду и нема никаквих последица по животну средину. За успешно сузбијање корова у кукурузу неопходна је интеграција свих мера борбе и њихових комбинација ради успешног сузбијања корова и одрживе производње (Cornes 2015; Malidža и Vrbničanin 2015).

*Заштита од штеточина и болести.* Уколико се на парцелама где се жели гајити кукуруз установи присуство ларва скочибуба и кукурузне златице, као и подгризајућих совица, неопходно је извршити дезинфекцију семена кукуруза са неким од земљишних инсектицида, као што су: имидаклоприд (imidaklopid) са препаратима Gaucho 600-FS и Macho 600 FS и клотианидин (klotianidin) са препаратом Poncho 600-FS. Кукурузна златица (*Diabrotica virgifera virgifera* Cano) је честа штеточина, која напада подземне и надземне делове биљке. Најефикаснија мера борбе против ове штеточине је примена плодореда, чиме се знатно смањује њихова бројност, мада постоји и регистрован инсектицид карбофуран (karbofuran) са препаратом Furadan 350-F. Ништа мање опасна штеточина је кукурузни пламенац (*Pyrausta nubilalis*), која изазива штете на листу, док се ларве убушују у стабло. Сузбија се хемијским средствима, као што су: индоксикарб (indoksakarb) са препаратом Avaunt 15-SC и хлорантранилпрол (hlorantranilprol) са препаратом Coragen 20-SC, мада постоје и биолошки препарати на бази спора бактерије *Bacillus thuringiensis*.

Најчешће болести кукуруза су гукаста гар (*Ustilago maydis* (D.C.) Cda) и прашна гар (*Sorospodium reilianum* (Kuhn) Mc. Alp), мада се могу појавити и друге патогене гљиве, као што су: *Colletotrichum graminicola* (Wilson, *Fusarium culmorum* (W.G.Sm.) Sacc., *Gibberella zeae* (Schw.) Petch, *Puccinia sorghi* Schwein, *Rhizoctonia zeae* Voorhees и *Sphacelotheca reiliana* (Kuhn.) Clint, и бактерије из родова *Clavibacter*, *Erwinia* и *Pseudomonas* (Ђurić и сар. 2015). Одстрањивање заражених биљака и сетва здравог семена су најефикасније мере борбе против гљивичних болести, док је плодород и гајење толерантнијих хибрида главна мера борбе против бактеријских оболења. У сврху заштите од болести семе се може третирати хемијским средствима, као што су: манкозоб (mankozeб) са препаратима Bevesan 60-S, Bevetiram, Fužotion, Mankogal-FS, Mankogal-S и Mankohem-FS; тирам (tiram) са препаратом Royal-Flo и карбоксин + тирам (karboksин+tiram) са препаратом Vitavax 200-FF.

## 2.9 Берба и складиштење

Време бербе кукуруза зависи од садржаја воде у зрну и од намене коришћења кукуруза. Ако се кукуруз гаји за зрно, онда се он бере када је садржај воде у зрну 14% како би се успешно складиштио и чувао. Међутим, само хибриди краће вегетације могу достићи тај ниво воде у зрну. Хибриди дуже вегетације, у време бербе, често имају преко 30% воде у зрну. У том случају зрно се мора вештачки досушивати како би се безбедно чувало. То се ради струјом топлог ваздуха, температуре до 60 °C. Ако се ради о семенском кукурузу, температура не сме прећи 40 °C, јер може доћи до оштећења клице. Ако се кукуруз гаји за производњу силаже комбајнирање се изводи у време млечно воштане зрелости. Тако се цела биљка сецка у силомасу. Оптимално време за справљање силаже од целе биљке кукуруза је када исецкана сило маса има од 65 до 70% влажности (Рајић 2019).

Берба кукуруза за зрно се обавља једнофазним комбајнима, берачима-комушачима. После бербе, кукуруз се складишти у припремљена складишта. Након досушивања, уколико је потребно, кукуруз за зрно се складишти у подна складишта или силосе. Складишта треба да буду чиста, без влаге и проветрена. Чување кукуруза у силосима, посебно савременим, безбедније је, јер постоје механизовани процеси који омогућавају праћење кварења зрна. Без обзира где се складишти зрно, неопходна је честа контрола, која подразумева праћење боје, мириса и температуре, како не би дошло до кварења зрна.

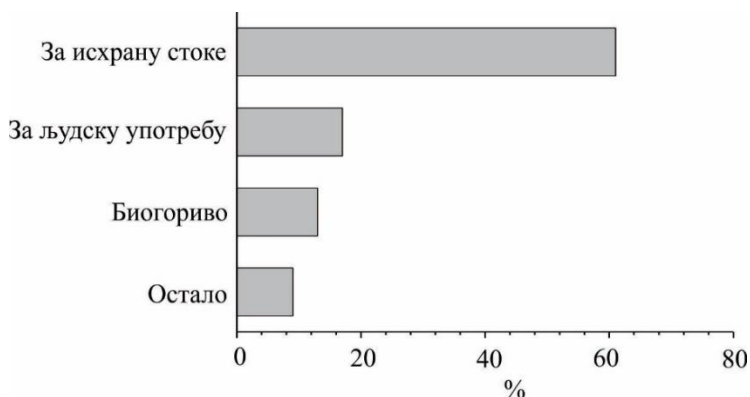
Ако се кукуруз бере у клипу, он се складишти у кошеве. Ово је доста лош начин чувања, јер се ослања на климатске услове, док је са друге стране то бесплатан начин досушивања у кругу породичног газдинства. Влага овако складиштеног кукуруза је обично од 22 до 35% и лако може доћи до кварења, посебно ако временске прилике нису повољне. Ако у клипу има око 40% влаге, постоји велика вероватноћа да ће се покварити. Кошеви се обично граде на неким мањим узвишењима и промајним местима. У таквим кошевима, кукуруз

се природно суши. Потребно је стално контролисати клипове и одбацивати оне који промене боју, како не би дошло до кварења зрна.

Остаци биљка након бербе, тзв. кукурузовина, могу се сећи српом, везати у снопове и користити као сточна храна, простирка за стоку или као огрев. После механизованог убирања стабљике су исецкане и остају на површини парцеле. У том случају могу се заорати, чиме се земљиште обогаћује органском материјом.

## 2.10 Употреба кукуруза

Светска производња кукуруза се реализује кроз различите облике његове потрошње. Слика 2.5 показује да се од укупне светске производње кукуруза, 61% користи за сточну храну, 13% за људску употребу, 17% за производњу биогорива и 9% у друге сврхе (OECD/FAO 2019). Кукуруз је, после пшенице и пиринча, једна од најексплоатисанијих култура на свету. Висок принос кукуруза је у великој мери допринео глобалној производњи хране и биоенергије (Ranum и сар. 2014).



Слика 2.5 Глобална потрошња кукуруза у свету

Захваљујући напретку у селекцији и високом генетском потенцијалу родности, кукуруз данас има широк спектар употребе (Kovačević и сар. 2013). Сматра се најдоместификованијом и еволуционо најразвијенијом врстом у целом биљном свету. Има велики привредни значај и могућност разноврсне употребе.

Кукуруз је главна храна у многим земљама света, а посебно у Јужној Америци и Африци. Кукуруз има велики привредни потенцијал. После пшенице и пиринча заузима 4,8% укупне површине усева и 3,5% вредности пољопривредне производње (Ahmad и сар. 2011).

Због великог привредног значаја и могућности разноврсне употребе, површине под кукурузом у свету се стално увећавају. Потребе за храном у свету стално расту, па се тако предвиђа да ће оне расти годишње за 1,3% (Ortiz и сар. 2010). Тако би укупне потребе за кукурузом биле веће него потребе за пшеницом и пиринчем. Сматра се да би 2050. године кукуруз могао достићи

највећу продукцију од свих жита (Rosengrant и сар. 2008). Разноврсност употребе и производи који се лако могу трансформисати у енергију су главни разлози његове супериорности и доминације (Radosavljević 2007). Ипак, због одсуства лако сварљивих протеина зрно кукуруза нема велику хранљиву вредност. За то се у свету и у нашој земљи ради на стварању генотипова бољих производних и квалитативних својстава зрна (Živanović, 2017).

Постоје три основна начина употребе кукуруза и то: у људској исхрани, у исхрани стоке и као сировина у индустрији.

У неким сиромашним земљама Африке и Јужне Америке, кукуруз је доминантан у исхрани људи. Тако је кукуруз омиљена основна храна за преко 900 милиона сиромашних потрошача, 120–140 милиона сиромашних породица на фармама и око једне трећине неухрањене деце (Adesoji и сар. 2010). У 16 земаља Африке, од 22 земље света, кукуруз чини највећи проценат енергије у националној исхрани (Nuss и Tanumihardjo 2011). Употреба кукуруза у људској исхрани подразумева производњу гриза, брашна, кукурузних каша, скроба, уља, декстрина, сирупа и алкохола. Ови производи могу се користити као компоненте за припрему хране, као што су хлеб, колачи, шећери, супе, сосеви, пахуљице, кокице, каше и сл. Поред тога што је кукуруз постао важна карика здраве исхране, он је важан фактор економског развоја многих земаља (CRA 2007). Може послужити и у научна истраживања, с обзиром на то да је једна од најдетаљније генетички истражених житарица.

Према неким подацима, широм света, 60–70% производње кукуруза се користи за исхрану стоке, а преосталих 30–40% за људску исхрану и прераду (World Agricultural Production 2013). У Србији се око 90% укупно произведеног кукуруза користи за исхрану стоке, док је остатак намењен прехранбеној и неким другим гранама индустрије (Milašinović, 2005). Најважнија је крмна биљка од које се производи силажа и други облици квалитетне сточне хране врло употребљиве у исхрани стоке (Milašinović-Šeremešić и сар. 2017). За исхрану стоке може да се користи цела биљка или пак само зрно. Ако се користи цела биљка, онда то подразумева справљање силаже. При томе, треба водити рачуна о времену комбајнирања и начину чувања силаже. Силирање се изводи силокомбајнима. Најбољи моменат справљања силаже је онај када је зрно у почетној фази воштане зрелости и има оптималан садржај влаге и суве материје (Pospišil и сар. 2014). Такође је врло битно чување и конзервирање силаже како би се све хранљиве материје очувале а силажа била квалитетна сточна храна. У исхрани стоке се најчешће користи цело зрно или пак самлевено и употребљено као главни носач различитих врста сточних хранива.

Индустријска употреба кукурузног уља подразумева израду сапуна, масти, боја, мастила, инсектицида, козметике, лакова и сл. Кукурузно уље је, такође, добра сировина за производњу биодизела (Balamurugan и сар. 2012). Употреба кукуруза као индустријске сировине углавном подразумева производњу скроба, биоетанола и биодизела. Висок садржај скроба у кукурузу (око 70%), упућује на производњу комерцијалног скроба чија је намена различита. Такође, скроб кукуруза је добра основа за развој скробарске индустрије

(Milašinović и сар. 2007; Milašinović 2005). Удео кукуруза у производњи скроба у свету је велики (83%), много већи од удела пшенице и кромпира (6%) (Radosavljević 2001). Производи као што су фруктоза, етанол, лепак, разни згушњивачи, пасте, пудери, сирупи и сл. добијени су из кукурузног скроба. Даља истраживања на побољшању квалитета кукурузног скроба имала би за циљ производњу високовредне хране и техничких производа у нашој земљи, чиме би се повећала економска вредност ове најзначајније биљне сировине (Radosavljević и сар. 2002).

У многим земљама Европе и Северне Америке биоетанол се добија из кукуруза. Вишкови кукуруза које има Србија могли би се употребити за добијање овог алтернативног горива (Мојовић и сар. 2007), тим више што Србија годишње увози значајне количине нафте (Rakin и сар. 2006). У свету су развијени хибриди кукуруза са модификованим карактеристикама скроба који дају веће приносе етанола (Nikolić 2009; Srichuwong и сар. 2009). Данас се две велике светске компаније, „Пионир“ („Pioneer“) и „Монсанта“ („Monsanto“), баве стварањем хибрида кукуруза погодних за производњу биоетанола и његових споредних продуката. Тако су створили хибриде специјалне намене чиме су повећали производњу биоетанола за 4% у односу на хибриде стандардног хемијског састава зрна (Nikolić 2009). Производња биоетанола на светском нивоу се стално повећава. У првој деценији XX века, предвиђено је да ће до 2025. године достићи 120 милиона  $m^3$  годишње (Berg 2004; Licht 2007). Тако, велики број земаља у свету има своје националне стратегије везане за производњу биоетанола као алтернативног горива. С друге стране, употреба кукуруза као биогорива довела је до повећања тржишних цена кукуруза за потрошњу и повећања обрадивих површина. Предвиђа се да би велика производња кукурузног етанола могла довести до смањења извоза хране и виших цена (Secchi и сар. 2011; Wallington и сар. 2012). С обзиром на то да се у Србији производе довољне количине кукуруза, кога има и за извоз, он се сматра најподеснијом пољопривредном културом за производњу биоетанола (Мојовић и сар. 2007). Вишкови кукуруза, који износе 4–5 милиона тона годишње, могли би се усмерити за производњу биогорива (Мојовић и сар. 2006). Производња биогорива из кукуруза има еколошки карактер чиме су задовољени критеријуми еколошке и друштвено-политичке одрживости. Наравно, производња биогорива има и економски аспект, чиме се ствара додатна вредност и економска одрживост (Rezić и сар. 2016).

Могућност употребе кукуруза у здравствене сврхе и фармацеутској индустрији је, такође, значајна. Ту се, пре свега, мисли на кукурузну свилу која може значајно утицати на здравље људи, у смислу санирања инфекција и побољшања рада неких органа (Kumar и сар. 2013; Velazquez 2005).

Након бербе кукуруза остаје доста жетвених остатака који се могу искористити за производњу лигноцелулозне биомасе. Када се, поред већ наведених могућности употребе, узме у обзир и могућност искоришћавања целе биљке, кукуруз ће у блиској будућности бити најперспективнија сировина за индустрију биоенергије (Janković и сар. 2017).



### **3. Прерада кукуруза ради добијања кукурузног брашна, клица и суве цибре**

Кукурузно зрно саржи релативно малу количину уља (3–5%), које се налази углавном у кукурузној клици (око 80%) (Barrera-Arellano и сар. 2019). Из издвојених кукурузних клица индустријски се производи најпре сирово, а потом и рафинисано кукурузно уље. Преостали део уља кукурузног зрна распоређен је у ендосперму и спољашњем омотачу (љуске или мекиње). Прерадом зрна кукуруза ради добијања уља могу да се добију још три производа: кукурузно брашно, кукурузне клице и сува кукурузна цибра. Прва два производа се добијају млевењем зрна кукуруза, док је цибра споредни производ производње етанола из кукурузног зрна, који се после ферментације и дестилације етанола одваја из влажне цибре.

Зрно кукуруза може да се меље сувим (млинарским) и мокрым (скробарским) поступком. Суво млевење се примењује у већини постројења за производњу етанола због високог приноса етанола, малих капиталних улагања, ниских захтева за енергијом и водом и једноставности. Овај поступак млевења може да укључи издвајање клица као посебне фракције, тзв. исклицавање, као прелиминарни корак у преради зрна кукуруза. Суво млевење без исклицавања не фракционише биолошке компоненте, тј. клице се мељу заједно са осталим деловима зрна кукуруза. Сувим млевењем са исклицавањем издваја се већи део клица и љуски од ендосперма, који је без уља. Мокро млевење комбинује хемијска и механичка средства за издвајање три главне фракције зрна кукуруза: ендосперм (глутен и скроб), клице и љуске. Фракција кукурузних клица из процеса мокрог и сувог млевења са исклицавањем представља око 5% и 10% масе зрна, редом (Moreau и сар. 1999а). Поступком сувог млевења добија се око 50% мање уља него мокрым млевењем (Johnston и сар. 2005, Weller и сар. 1989).

#### **3.1 Суво млевење**

У овом процесу користе се млинови са каменом, а главни производи су кукурузно брашно и гриз од белог кукурузног зрна. Ови производи су, у суштини, цела млевена зрна кукуруза, са врло малим уклањањем омотача и клица. Кукурузно уље је тешко добити из млевених зрна без употребе растварача, при чему процес екстракције растварачем обично карактерише мала ефикасност (Wang и сар. 2010).



### 3.2 Суво млевење са исклицавањем

Процес сувог млевења са исклицавањем заснива се на директном механичком одвајању перикарпа, ендосперма и клица. Ова техника је једноставна, са мањом потрошњом енергије, али и са малом ефикасношћу исклицавања. Комерцијалне фабрике за производњу етанола процесом који укључује суво млевење зрна кукуруза користе сличан инжењерски поступак за суво фракционисање зрна кукуруза ради издвајања клица и мекиња. Најчешћи процес сувог млевења са исклицавањем<sup>1</sup> укључује додавање воде зрну кукуруза (темперање) како би се олакшало издвајање клица и омотача мекиња (исклицавање), који се користи за производњу гриза, клица и мекиња из целих зрна кукуруза пре ферментације. Шематски приказ овог процеса, познатог као процес фракционисања ФВС,<sup>2</sup> приказан је на слици 3.1 (Foster 2005). Овај процес укључује три главна корака (Brekke и сар. 1963, Foster 2005; Murthy и сар. 2009): кратко темперање којим се повећава садржај влаге у зрну, издвајање клица екструзијом и одвајање различитих биолошких компоненти на основу величине или густине. Прво се зрна кукуруза чисте како би се од целих зрна одвојила ситна и ломљена, а затим се издвојена зрна перу да би се уклонила површинска прљавштина, прашина и друге стране материје. Чиста зрна кукуруза се темперају (~15 min) да би се повећао садржај влаге на 20% топлем водом (55 °C) и еквилибришу око 1–3 h. Током овог корака уклања се већи део перикарпа (мекиња), клица и вршног дела, при чему се одваја ендосперм, који се, затим, суши, хлади и просејава. Фракције мекиња и клица, као главни производи, пролазе кроз други део машине за исклицавање, где се суше, кувају и аспирирају да би се уклониле мекиње. На крају, клица се одваја од преосталог ендосперма. Фракција клица из сувог млевења представља око 10% масе зрна (Moreau и сар. 1999a). У поређењу са конвенционалним процесом мокрог млевења, процес сувог исклицавања одваја око 50% мање клица (Murthy и сар. 2009). Када се зрно кукуруза пажљиво сецира скалпелом, клица (ембрион), љуска (перикарп и алеуронске ћелије) и ендосперм чине око 5%, 5% и 90%, редом, масе зрна (Moreau и сар. 2009a).

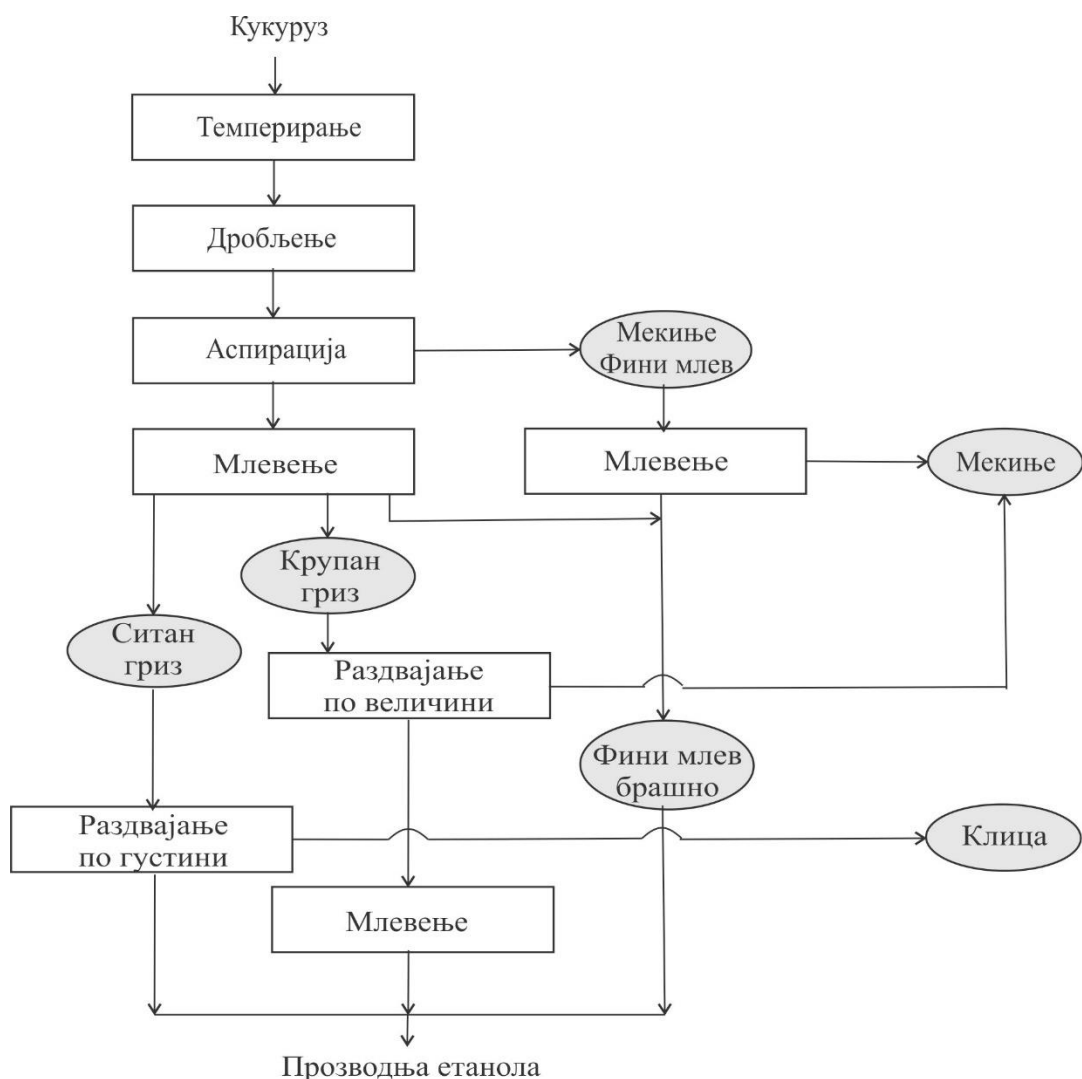
### 3.3 Мокро млевење

Процес мокрог млевења развијен је касних 1800-их у циљу оптимизације производње скроба из зрна кукуруза и није се значајно променио у последњих 70 година. Мокро млевење ефикасно уклања приближно 70% скроба у зрну кукуруза и производи три главна споредна производа који дају додатни приход процесу мокрог млевења. Први копроизвод су кукурузне клице, које

---

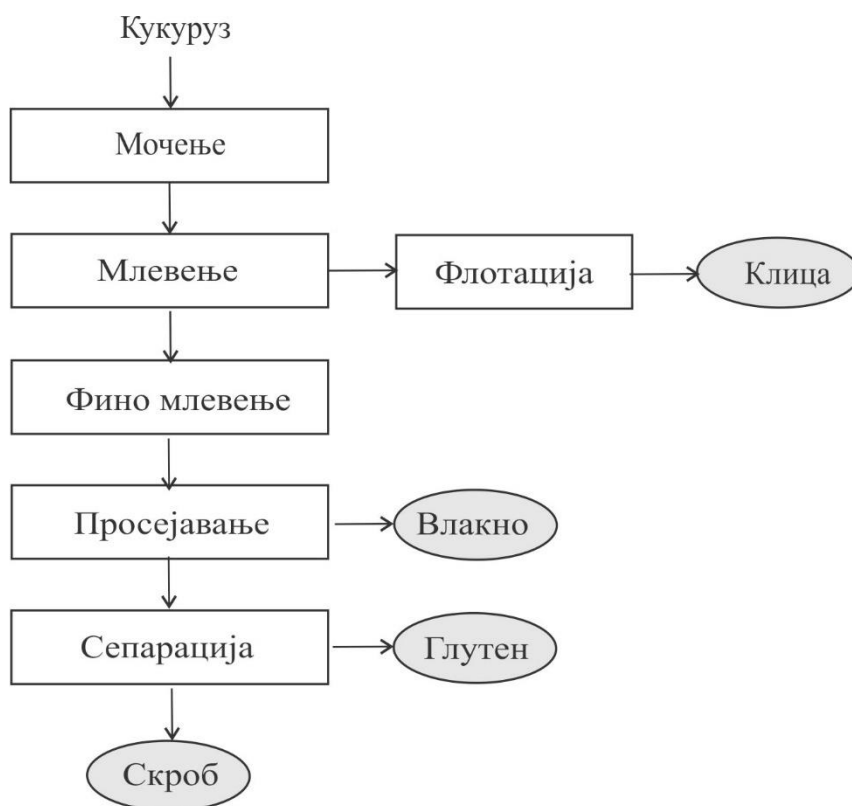
<sup>1</sup> Енгл. tempering-degerming.

<sup>2</sup> Енгл. FWS fractionation process.



Слика 3.1 Шематски приказ процеса сувог млевења са исклицавањем  
(адаптирано према Veljković и сар. 2018)

представљају око 5% масе зрна (Moreau и сар. 1999a). Поред кукурузних клица, два додатна споредна производа су кукурузни глутен са великим садржајем влакана и око 20% протеина и кукурузна глутенска сточна храна са малим садржајем влакана и око 60% протеина (Moreau и сар. 2009a). Кукурузни глутен се припрема мешањем кукурузних влакана са угушћеном водом од мочења кукурузних зрна. Процес мокрог млевења укључује мочeње кукурузних зрна, грубо млевење, исклицавање и одвајање клица од скроба (слика 3.2). Мочeње има задатак да припреми лако и темељно одвајање делова зрна и, технички гледано, представља хидратацију зрна. Однос вода/зрна, температура, концентрација сумпор(IV)-оксида, млечна киселина и трајање.



Слика 3.2 Шематски приказ процеса мокрог млевења  
(адаптирано према Veljković и сар. 2018)

процеса су фактори који углавном утичу на хидратацију зрна. Обично се моченење врши на 48–52 °C током 30–40 h. Као резултат, зрна би требало да имају 45% воде, 0,2–0,4 g CO<sub>2</sub>/kg зрна и 6–6,5% мање суве материје (Eckhoff и Watson 2009). Међутим, улоге неких фактора су контроверзне. Дејли (Dailey) је показао да на брзину хидратације зрна не утиче састав раствора за моченење (Dailey 2000). Ово истраживање је показало да су клице хидриране до приближно 40% влаге само у прва 3 h моченења. Током овог периода, клице су постале еластичне, слично као гума, и отпорне на оштећења током грубог млевења. Сумпор(IV)-оксид спречава раст многих бактерија, плесни, гљивица и квасаца, али фаворизује раст бактерија *Lactobacillus* и разбијање глутенских веза које инкапсулирају грануле скроба. Ово значи да сумпор(IV)-оксид не утиче на клице, већ на издвајање скроба. Пошто је клица први део зрна који хидрира, трајање моченења може да се смањи на 3–12 h (Singh и Eckhoff 1996). Такође, специфична густина потребна за плутање клица се повећава са смањењем времена моченења. Краће време моченења смањује могућност бактеријске контаминације и самим тим смањује употребу сумпор(IV)-оксида. Мање количине сумпор(IV)-оксида фаворизује одвајање клица, минимизира флексибилност процеса и смањује ослобађање скроба, што повећава трошкове производње у индустрији скроба. Млечна киселина

омекшава зрна и олакшава млевење (Watson 1984), док истовремено везује јоне калцијума и магнезијума и на тај начин спречава стварање каменца на грејним површинама. Ако се смањи време мочења, може да се произведе мање млечне киселине због недовољног времена за микробни раст. Додавање млечне киселине, пак, повећава производне трошкове. Такође, велика концентрација млечне киселине може да повећа разградњу протеина. На другој страни, већи садржај протеина смањује квалитет скроба и кукурузног уља.

Након мочења, зрна кукуруза се грубо мељу у млиновима за крекирање. У ту сврху се обично користе млинови за атрибуцију (Brekke и Weineske 1964). Иако је циљ млевења да се цела клица ослободи са максималним приносом, мора да се дода вода да би се испрао уситњени материјал са зубаца млина и да би се добила густа каша. Припрема каше је кључна, јер у каши клице, због мање густине, плутају на површини и олакшавају одвајање. Клице се затим могу сакупити са површине каше ножевима флотационих јединица. Међутим, ова метода је компликована и захтева већа улагања и више енергије. По другој методи, суспензија се пропушта кроз више хидроциклона у којима се прелив богат клицама одваја од доњег дела који је богат водом и другим деловима зрна (Blanchard 1992). Прелив богат клицама садржи мало скроба који може да се одвоји испирањем водом на ситима ради постизања веће чистоће. Добијена клица има висок садржај воде, па мора да се осуши. Одвајање кукурузних клица мокрим поступком је енергетски неповољно, а трошкови производње високи.

### **3.4 Мокро млевење са исклицавањем**

За ефикасно одвајање кукурузних клица високе чистоће, развијени су различити процеси мокрог млевења са исклицавањем (Johnston и сар. 2005), варијације процеса мокрог млевења, као што су Квик Џерм (Quick Germ) (Singh и Eckhoff 1996), Квик Џерм Квик Фајбер (Quick Germ Quick Fiber) (Singh и Eckhoff 1997; Singh и сар. 1999; Taylor и сар. 2001) и мокро млевење клица потпомогнуто ензимима (Johnston и Singh 2004). Ако је време мочења значајно скраћено, а сумпор елиминисан, процес се назива Квик Џерм. У овом процесу, исклицавање се изводи на самом почетку процеса млевења (Singh и Eckhoff 1996). Кукурузне клице се издвајају након мочења целих кукурузних зрна у води око 3–12 h, а даљи поступак обраде је сличан мокром млевењу са исклицавањем. Принос уља је око 3,1 g/100 g кукурузног зрна, на основу садржаја уља у клицама од 45%. У другом процесу, названом Квик Џерм Квик Фајбер, не користе се хемикалије током кратког периода мочења, док се влакна одвајају флотацијом након исклицавања. Мокро млевење у присуству ензима, тзв. Е-млевење (E-Milling) је веома слично конвенционалном процесу мокрог млевења осим делимичног или потпуног коришћења ензима уместо хемикалија у фази мочења. Додатак ензима млевеним зрнима кукуруза током мочења омогућава издвајање клица и влакана перикарпа и ендосперма. Употреба различитих протеаза (Roushdi 1981) или ензима који разграђују фитинску

киселину и целулозу (Caransa и сар. 1988), заједно са сумпор(IV)-оксидам доводи до значајног скраћења времена мочења. Међутим, чак и без присуства сумпор(IV)-оксида, време мочења може да се смањи на 6–8 h ако се додају протеазе и ензими који разграђују скроб (Johnston и Singh 2001). Синг (Singh) и сарадници су развили процес Е-млевања који укључује следеће три фазе: мочење зрна 6–12 h, млевање и инкубирање са ензимима 2–4 h (Singh и сар. 2005). Након инкубације, клице и влакна перикарпа скупљају се са површине флоатацијом, а влакна ендосперма помоћу сита. Е-млевање је прошло фазу концепта (Ramírez и сар. 2009), али се још увек не примењује на полуиндустријском или индустријском нивоу. Главни недостаци овог млевења су висока цена ензима, велика могућност микробне контаминације током мочења и различит квалитет и профил протеина добијених током инкубације.

### 3.5 Припрема суве кукурузне цибре

Потражња за енергијом и еколошки аспекти значајно су повећали употребу кукуруза последњих година као сировине за производњу етанола као транспортно гориво. Након млевења, утешавања, сахарификације, ферментације и дестилације етанола, суспензија остатака добијена са дна дестилационе колоне, која представља укупну цибру,<sup>1</sup> центрифугира се, да би се раздвојио чврсти део, познат као влажна цибра<sup>2</sup> од течног дела цибре<sup>3</sup> (слика 3.3). Течни део цибре се упарава да би се добио угушћени раствор растворљивих материја.<sup>4</sup> Влажна цибра и угушћени раствор растворљивих материја се мешају да би се добила угушћена цибра са растворљивим материјама.<sup>5</sup> Сушењем влажне цибре добија се сува цибра,<sup>6</sup> док се сушењем угушћене цибре добија сува цибра са растворљивим материјама.<sup>7</sup> Генерално, угушћени раствор растворљивих материја зрна кукуруза садржи 65% воде, 14% протеина и 20% уља (рачунато на суву масу), док сува цибра садржи 11% воде, 30–31% протеина и 11–12% уља (Wang и сар. 2009).

С обзиром на састав суве цибре (8–10% уља рачунато на суву масу) и годишњу производњу од 44,20 милиона тона у 2014–2015. години (Wisner 2015), њен значај је потцењен. Тренутно се сува цибра (или угушћени раствор растворљивих материја зрна кукуруза) претежно користи за припрему сточне хране (Lu и Rosentrater 2015). Садржај уља у сувој цибри је већи од нивоа потребног у сточној храни и може да се уклони екстракцијом растварачем и користи као сировина за производњу биодизела. У складу са овим, сува цибра

---

<sup>1</sup> Енгл. whole stillage.

<sup>2</sup> Енгл. wet distiller grains.

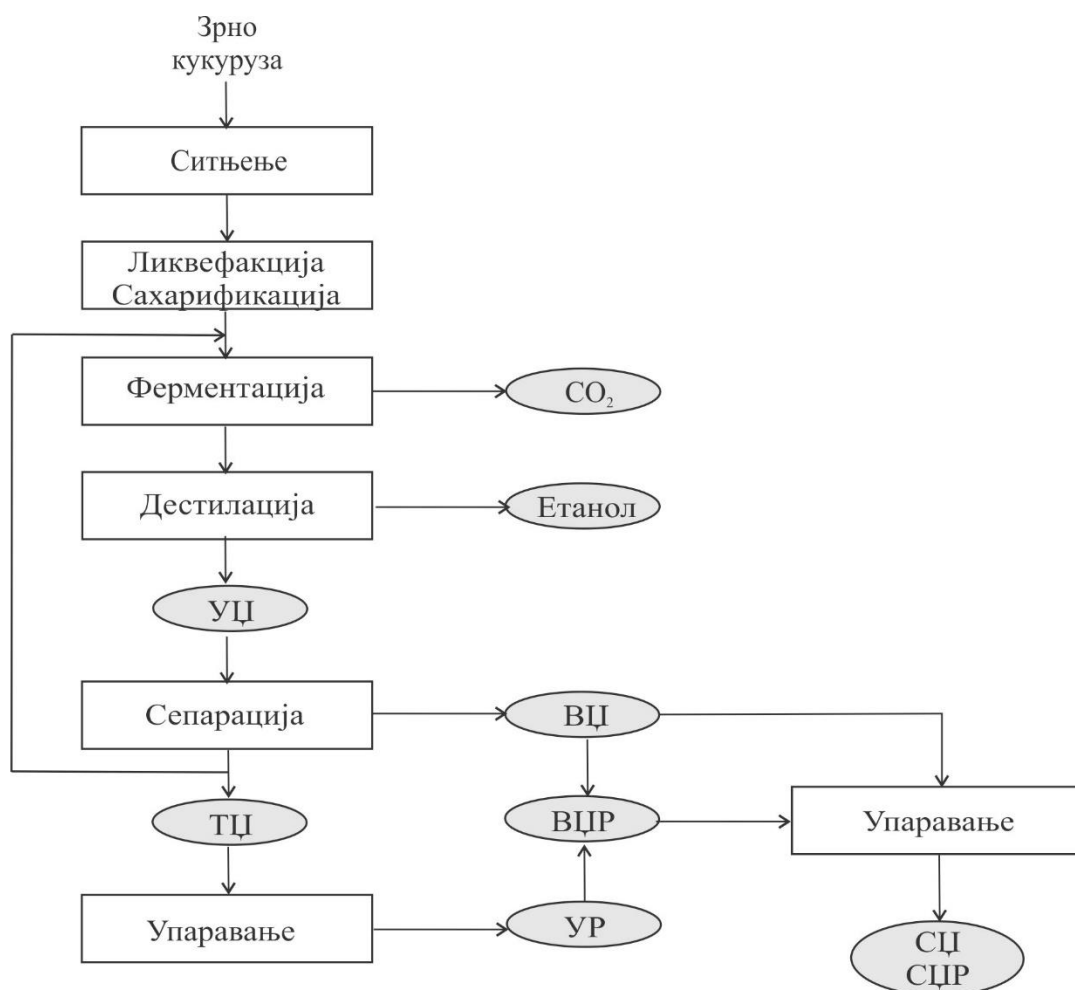
<sup>3</sup> Енгл. thin stillage.

<sup>4</sup> Енгл. condensed distillers soluble.

<sup>5</sup> Енгл. wet distillers grain with soluble.

<sup>6</sup> Енгл. distillers dried grains.

<sup>7</sup> Енгл. distillers dried grains with solubles.



Слика 3.3 Шематски приказ укупног процеса сувог млевења у производњи етанола са токовима споредних производа: УЦ – укупна течна цибра, ТЦ – течни део укупне цибре, ВЦ – влажна цибра, ВЦР – влажна цибра са растворљивим материјама, УР – упарен течни део укупне цибре, СЦ – сува цибра и СЦР – сува цибра са растворљивим материјама (адаптирано према Veljković и сар. 2018)

са садржајем уља може да побољша економичност фабрике за производњу етанола ако се уље користи за производњу биодизела. Овај приступ води интегрисаној производњи етанола и биодизела, где се скроб и уље користе као основне сировине. Интегрисани процес ће елиминисати трошкове транспорта и набавке уља. Штавише, вредни липиди, као што су фитостероли, каротеноиди, токофероли и токотриеноли, могу да се добију из уља суве цибре пре конверзије у биодизел, што може бити економски повољно (Moreau и сар. 2010).



#### 4. Добијање уља из кукурузних зрна, клица, влакана и цибре

За разлику од већине јестивих биљних уља која се добијају директно из семена богатог уљем пресовањем или екстракцијом растварачем, комерцијално кукурузно уље се не добија пресовањем или екстракцијом целих или млевених зрна кукуруза због малог садржаја уља. Цело зрно кукуруза садржи 3,0–6,0% уља, од чега је 83% концентрисано у клици (ембрион), што представља 9% укупне масе зрна; остатак уља се налази у ендосперму (15%) и мекињама (1,3%–2,0%) (Barrera-Arellano и сар. 2019). Да би се омогућила екстракција уља, клица се мора одвојити од зрна. Кукурузне клице су споредни или копроизвод прераде кукурузног зрна мокрим или сувим млевењем, процесима који су развијени за издвајање скроба и клица и мекиња из кукурузног зрна, редом. Кукурузне клице добијене из поступака мокрог, односно сувог млевења обично садрже око 40–50%, односно 20–25% уља (Moreau 2002). Већи део комерцијалног кукурузног уља се добија од кукурузних клица из процеса мокрог млевења (Moreau 2002, 2005).

Кукурузно уље се екстрахује механички, хемијски органским растварачем, најчешће хексаном или етанолом, или комбинацијом претходна два процеса, позната као двостепена екстракција. Шаржне или континуалне механичке пресе се обично користе у малим погонима, а екстракција растварачем са континуалним екстракторима у великим постројењима. Иако се пресовање понекад користи за добијање кукурузног уља, приноси су мањи и генерално се сматра мање исплативим од екстракције хексаном (Orthoefer и сар. 2003). Уље се обично екстрахује хексаном или механичким пресовањем, након чега следи екстракција хексаном (Moreau 2002, 2005). Кукурузно уље може да се добије и из кукурузних влакана, споредног производа мокрог млевења кукурузног зрна (Moreau и сар. 2009а), и цибре, споредног производа производње биоетанола из зрна кукуруза (Singh и Cheryan 1998). Постројење за производњу уља требало би да буде лоцирано у близини млинске индустрије која производи клице доброг квалитета. Исто постројење које прерађује друге уљарице (тј. соју, репицу и др.) може да преради кукурузне клице, чиме се повећава ефикасност његовог рада (Regitano-D'arce 2006).

Екстракција уља из кукурузних уљних сировина је кључни корак за њихову комерцијализацију, јер метода екстракције директно утиче на квалитет и количину добијеног уља (Rosenthal и сар. 1996). За добијање уља из млевених кукурузних зрна или клица могу се применити и механичке и хемијске



Табела 4.1 Преглед досадашњих резултата истраживања екстракције уља из кукурузног зрна, клица, влакна и цибре

| Техника екстракције    | Сировина             | Претходна обрада семена                           | Екстракција уља                                                                              |                                                 | Референца |
|------------------------|----------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------|
|                        |                      |                                                   | Растварач (услови)/ принос (степен екстракције)                                              | Растварач (услови)/ принос (степен екстракције) |           |
| Пресовање              | Клице, суво млевење  | Предгревање клица микротаслним зрачењем (4,5 min) | Пужна преса (предгревање пресе 100 °C) / 7% (37%)                                            | Мореау и сар. (2005)                            |           |
|                        |                      | Печење (180 °C, 6,5 min)                          | / 5% (26%)                                                                                   |                                                 |           |
|                        |                      | Нетретиране                                       | / 7% (18%)                                                                                   |                                                 |           |
|                        | Клице, мокро млевење | Печење (180 °C, 5 min)                            | / 22% (56%)                                                                                  |                                                 |           |
|                        |                      | Предгревање клица микротаслним зрачењем (4 min)   | / 17% (44%)                                                                                  |                                                 |           |
| Сокслетова екстракција | Клице, суво млевење  | Предгревање клица микротаслним зрачењем (7–8 min) | Пужна преса (предгревање пресе 100 °C, 90 min; дизна 0,78 mm, 95 o/min, 20–50 g клица/min) / | Dickey и сар. (2007)                            |           |
|                        | Клице                | Квашење водом (12%)                               | Пужна преса (12 kg/h, дизна 10 mm, 30 o/min, макс. 40 °C) / -                                | Aydeniz Güneşer и сар. (2017)                   |           |
|                        | Клице                | Не                                                | Пресовање (дизна 8 mm) / 13,28%                                                              | Stamenković и сар. (2018)                       |           |
|                        | Клице                | Млевење                                           | Хексан (растварач/влакно 3 ml/g, 3 h) / 42,4%                                                | Stamenković и сар. (2020)                       |           |
|                        | Клице                | Млевење (1,19 mm и 0,5 mm)                        | Хексан (8 h) / 32,2%                                                                         | Marinho и сар. (2019)                           |           |
|                        |                      |                                                   | Етанол (8 h) / 35,7%                                                                         |                                                 |           |
|                        |                      |                                                   | Ацетон (8 h) / 22,5%                                                                         |                                                 |           |

Табела 4.1 Наставак

| Техника екстракције             | Сировина                                    | Претходна обрада семена                               | Екстракција уља                                                                                                                                     |                                              | Референца |
|---------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------|
|                                 |                                             |                                                       | Растварач (услови)/ принос (степен екстракције)                                                                                                     |                                              |           |
| Сокслетова екстракција          | Отпад из процеса љуштења зрна и исклицавања | -                                                     | Хексан (3 h) / 14,3%                                                                                                                                | Abdulkadir и Abubakar (2011)                 |           |
|                                 | Влакно                                      | Млевење: 20 меша                                      | Хексан (растварач/влакно 4 ml/g, мућкање, 18 h) / 2,05%<br>Петрол-етар (5 h) / 11,2%                                                                | Moreau и сар. (1996)<br>Ciftci и сар. (2012) |           |
|                                 | Сува цибра                                  | Млевење                                               | Хексан (24 h) / 12,7%<br>Етанол (24 h) / 32,7%                                                                                                      | Winkler и сар. (2007)                        |           |
|                                 | Сува цибра                                  |                                                       | Хексан (растварач/клица 10 ml/g, 25 °C, мућкање, 30 min) / 17%                                                                                      | Kadioglu и сар. (2011)                       |           |
|                                 | Клице                                       | Млевење, сејање (>0,425 mm, 0,425-0,212 mm, <0,212 mm | Хексан + сурфактант (0,4% Na линеарни алкил-полипропоксиловани полиетоксиловани сулфати) + 1% NaC) (течно/чврсто 10, 25 °C, мућкање, 45 min / (83%) | Moreau и сар. (2004)                         |           |
| Екстракција растварачем, шаржна | Клице                                       | Без хомогенизације                                    | Хексан (растварач/клица 6,7 ml/g, 25 °C, мућкање, 60 min) / 3,6%                                                                                    |                                              |           |
|                                 | Клице, семи-мокро млевење (12% влаге)       | Хомогенизација (1 min)                                | / 42,7%                                                                                                                                             |                                              |           |
|                                 | Клице, семи-мокро млевење (12% влаге)       | Екструдирање (отвори дизне 12 mm, 105 °C, 185 o/min)  | Хексан / (96%)                                                                                                                                      | Li и сар. (2015)                             |           |

Табела 4.1 Наставак

| Техника екстракције             | Сировина                          | Претходна обрада семена                     | Екстракција уља                                               |                       | Референца |
|---------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------|
|                                 |                                   |                                             | Растварач (услови)/ принос (степен екстракције)               |                       |           |
| Екстракција растварачем, шаржна | Влакно                            | Немлевано                                   | Хексан (растварач/влакно 4 ml/g, 25 °C, мућкање, 1 h) / 0,31% | Могеаи и сар. (1996)  |           |
|                                 | Млевење: 1,5 mm                   | / 1,10%                                     |                                                               |                       |           |
|                                 | 20 меша                           | / 1,69%                                     |                                                               |                       |           |
|                                 | 30 меша                           | / 2,23%                                     |                                                               |                       |           |
|                                 | 40 меша                           | / 2,45%                                     |                                                               |                       |           |
|                                 | 60 меша                           | / 3,24%                                     |                                                               |                       |           |
|                                 | 80 меша                           | / 3,33%                                     |                                                               |                       |           |
|                                 | 60 меша + ситњење у авану (5 min) | / 2,96%                                     |                                                               |                       |           |
|                                 | 20 меша                           | (25 °C, 18 h) / 1,78% (65 °C, 18 h) / 1,67% |                                                               |                       |           |
|                                 | Зрно, меко (3317)                 | Млевење, 20 меша                            | Хексан (растварач/влакно 4 ml/g, 25 °C, мућкање, 1 h) / 2,78% | Могеаи и сар. (1999a) |           |
|                                 | Зрно, средње (3394)               |                                             | / 2,82%                                                       |                       |           |
|                                 | Зрно, тврдо (33R87CD4)            |                                             | / 2,64%                                                       |                       |           |
| Мекиње (3317)                   |                                   | / 3,14                                      |                                                               |                       |           |
| Мекиње (3394)                   |                                   | / 1,98%                                     |                                                               |                       |           |
| Мекиње (33R87CD4)               |                                   | / 1,47%                                     |                                                               |                       |           |
| Влакно (3317), фино             |                                   | / 2,58%                                     |                                                               |                       |           |
| Влакно (3317), грубо            |                                   | / 2,69%                                     |                                                               |                       |           |

Табела 4.1 Наставак

| Техника екстракције             | Сировина                                                       | Претходна обрада семена       | Екстракција уља                                                                      |  | Референца                |
|---------------------------------|----------------------------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--|--------------------------|
|                                 |                                                                |                               | Растварач (услови)/ принос (степен екстракције)                                      |  |                          |
| Екстракција растварачем, шаржна | Влакно (3394), фино                                            | Млевење, 20 меша              | Хексан (растварач/влакно 4 ml/g, 25 оС, мућкање, 1 h)/ 1,84%                         |  | Могеаи и сар. (1999)     |
|                                 | Влакно (3394), грубо                                           |                               | / 2,67%                                                                              |  |                          |
|                                 | Влакно (33R87CD4), фино                                        |                               | / 1,67%                                                                              |  |                          |
|                                 | Влакно (33R87CD4), грубо                                       |                               | / 2,23%                                                                              |  |                          |
|                                 | Укупна течна цибра (1–2%, тј. 9–11% рачунато на суву материју) | Уситњавање у блендеру (2 min) | Хексан (растварач/цибра 0.033–0.33 g/g, мешање, 10–120 min); 0,20 g/g, 30 min / 9,8% |  | Noureddini и сар. (2009) |
|                                 | Упарен течни део укупне цибра                                  | Без даље обраде               | 0,20 g/g, 240 min/ 10,8%                                                             |  |                          |
|                                 |                                                                |                               | 0,20 g/g, 30 min / 12,0%                                                             |  |                          |
|                                 |                                                                |                               | 0,20 g/g, 60 min / 12,7%                                                             |  |                          |
|                                 |                                                                |                               | 0,20 g/g, 240 min/ 13,3%                                                             |  |                          |
|                                 | Смеша кукурузних клица и мекиња, пелете (10,74% липида)        | Млевење, пелетирање           | Етанол, 100% (растварач/пелете 3 g/g, 80 °С, мешање, 1 h) / (84%)                    |  | Navarro и сар. (2016)    |
|                                 |                                                                |                               | Етанол, 6% / (72%)                                                                   |  |                          |
|                                 |                                                                |                               | Изопропанол, 100% / (87%)                                                            |  |                          |
|                                 |                                                                |                               | Изопропанол, 12% / (83%)                                                             |  |                          |

Табела 4.1 Наставак

| Техника екстракције                          | Сировина                                                | Претходна обрада семена                                           | Екстракција уља                                                                             |  | Референца                                                  |
|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|--|------------------------------------------------------------|
|                                              |                                                         |                                                                   | Растварач (услови)/ принос (степен екстракције)                                             |  |                                                            |
| Екстракција растварачем, шаржн               | Цибра, суво млевење                                     | -                                                                 | Етанол (растварач/цибра 2–10 ml/g, 50 °C, мешање, 30 min) / 4,32–6,88%                      |  | Singh и Cheryan (1998)                                     |
|                                              |                                                         |                                                                   | 6 ml/g / 6,63%                                                                              |  |                                                            |
|                                              | Зрно                                                    | Млевење (млин чекићар), сејање (<20 mm)                           | Етанол (100%; растварач /зрно 4 ml/g; 50 °C; 30 min; магнетна мешалица) / 3,3 g/100 g (70%) |  |                                                            |
| Екстракција растварачем, тростепена унакрсна | Зрно                                                    | Млевење (млин чекићар), сејање (<20 mm)                           | Етанол (100%; растварач/ рециклирано зрно 4 ml/g; 50 °C; 30 min) / (93%)                    |  | Kwiatkowski и Cheryan (2002)                               |
|                                              |                                                         |                                                                   | Етанол (100%; рециклирани растварач/ зрно 4 ml/g; 50 °C; 30 min) / принос уља опада         |  |                                                            |
|                                              |                                                         |                                                                   | Етанол (>97,2%; растварач/ флекције 2:1 g/g 10 min+5 min)                                   |  |                                                            |
| Секвенционална екстракција                   | Зрно                                                    | Дробљење, флекичење (0,5 mm), конвективно сушење флекција (50 °C) | Етанол, 1005 (растварач/пелете 3 g/g, 70 °C, мешање, 1 h) / (91%)                           |  | Hojilla-Evangelista и сар. (1992)<br>Navarro и сар. (2016) |
| Секвенционална екстракција, двостепена       | Смеша кукурузних клица и мекиња, пелете (10.74% липида) | Млевење, пелетирање                                               | Етанол, 6% / (70%)                                                                          |  |                                                            |
|                                              |                                                         |                                                                   | Изопропанол, 100% / (94%)                                                                   |  |                                                            |
|                                              |                                                         |                                                                   | Изопропанол, 12% / (92%)                                                                    |  |                                                            |

Табела 4.1 Наставак

| Техника екстракције             | Сировина   | Претходна обрада семена               | Екстракција уља                                                                                                                            |  | Референца             |
|---------------------------------|------------|---------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|-----------------------|
|                                 |            |                                       | Растварач (услови)/ принос (степен екстракције)                                                                                            |  |                       |
| Убрзана екстракција растварачем | Зрно       | Млевање (око 1 mm, 20 меша)           | Хексан (4 g, 6,9 MPa, 100 °C, загревање 5 min, екстракција 5 min, 3 статичка циклуса)/ 3,43%                                               |  | Moreau и сар. (2011)  |
|                                 |            |                                       | Хексан (4 g, 6,9 MPa, 100 °C, загревање 5 min, екстракција 5 min, 3 статичка циклуса) / 8,67–11,54%                                        |  |                       |
|                                 | Зрно       | Сува цибра са растворљивим материјама | / 9,02–12,99%<br>/ 1,642–2,20%<br>6,44%                                                                                                    |  |                       |
|                                 | Сува цибра | Сува цибра                            |                                                                                                                                            |  | Winkler и сар. (2007) |
|                                 |            | Течни део цибре                       |                                                                                                                                            |  |                       |
|                                 |            | Упарени течни део укупне цибра        |                                                                                                                                            |  |                       |
|                                 |            |                                       | Хексан (цибра 4 g, 10,3 MPa, 80 °C, загревање 5 min, екстракција 5 min, 3 статичка циклуса, запремина испирања 50%, испирање 60 s) / 11,2% |  |                       |

Табела 4.1 Наставак

| Техника екстракције             | Сировина | Претходна обрада семена | Екстракција уља                                                                                                                        |  | Референца           |
|---------------------------------|----------|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|---------------------|
|                                 |          |                         | Растварач (услови)/ принос (степен екстракције)                                                                                        |  |                     |
| Убрзана екстракција растварачем | Влакна   | Млевење (20 меша)       | Хексан (влакна 1–2 g, 6,9 MPa, 100 °C, загревање 5 min, стартовање 10 min, 3 статичка циклуса, запремина испирања 100%, испирање 60 s) |  | Singh и сар. (2003) |
|                                 |          |                         | 1,4%                                                                                                                                   |  |                     |
|                                 |          |                         | Ацетатни пуфер 0,05 M ацетат, pH = 4,5                                                                                                 |  |                     |
|                                 |          |                         | Разблагена сумпорна киселина                                                                                                           |  |                     |
|                                 |          |                         | 3,1%                                                                                                                                   |  |                     |
|                                 |          |                         | Ензим (ксилаза, целулаза, β-глюканаза)                                                                                                 |  |                     |
|                                 |          |                         | 3,6                                                                                                                                    |  |                     |
|                                 |          |                         | Ензим (ксилаза, целулаза, амилаза)                                                                                                     |  |                     |
|                                 |          |                         | 2,7                                                                                                                                    |  |                     |
|                                 |          |                         | Ензим (ксилаза, целулаза)                                                                                                              |  |                     |
|                                 |          |                         | 2,9                                                                                                                                    |  |                     |
|                                 |          |                         | Ензим (β-глюканаза)                                                                                                                    |  |                     |
|                                 |          |                         | 2,8                                                                                                                                    |  |                     |

Табела 4.1 Наставак

| Техника екстракције             | Сировина                                 | Претходна обрада семена                                                 | Екстракција уља                                                                                                                         |                       | Референца        |
|---------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|------------------|
|                                 |                                          |                                                                         | Растvaraч (услови)/ принос                                                                                                              | (степен екстракције)  |                  |
| Убрзана екстракција растvaraчем | Влакна                                   | Млевење, флотација у течности релативне густине:                        | Хексан (влакна 1–2 g, 6,9 MPa, 100 °C, загревање 5 min , стартовање 10 min, 3 статичка циклуса, запремина испирања 100%, испирање 60 s) | Singh и Moreau (2003) |                  |
|                                 | ФФ <sup>a</sup>                          | 1,00                                                                    | 3,3%                                                                                                                                    |                       |                  |
|                                 | ТФ                                       |                                                                         | 1,4%                                                                                                                                    |                       |                  |
|                                 | ФФ                                       | 1,04                                                                    | 3,2%                                                                                                                                    |                       |                  |
|                                 | ТФ                                       |                                                                         | 1,5%                                                                                                                                    |                       |                  |
|                                 | ФФ                                       | 1,09                                                                    | 2,6%                                                                                                                                    |                       |                  |
|                                 | ТФ                                       |                                                                         | 1,1%                                                                                                                                    |                       |                  |
|                                 | Вакна, мокро<br>млевење,<br>комерцијална | 1,00                                                                    |                                                                                                                                         |                       |                  |
| Водена екстракција              | Узорак 1, обрани део<br>остатак          |                                                                         | 3,2%                                                                                                                                    |                       | Ni и сар. (2016) |
|                                 | Узорак 2, обрани део<br>остатак          |                                                                         | 1,6%                                                                                                                                    |                       |                  |
|                                 |                                          |                                                                         | 5,8%                                                                                                                                    |                       |                  |
|                                 |                                          |                                                                         | 2,5%                                                                                                                                    |                       |                  |
|                                 | Клице                                    | Мочење (0,05 M, 2 ml/g, 2 h), експлозија паром (1.3 MPa, 30 s), млевење | Етанол, 30% (растврач/клица 7 ml/g, 60 °C, pH = 9, 2 h) / мочење + парна експлозија / (93,7%)                                           |                       |                  |
|                                 |                                          |                                                                         | Парна експлозија / (88,5%)                                                                                                              |                       |                  |
|                                 |                                          |                                                                         | Нетретиране клице / (76,3%)                                                                                                             |                       |                  |
|                                 |                                          |                                                                         |                                                                                                                                         |                       |                  |



Табела 4.1 Наставак

| Техника екстракције | Сировина                       | Претходна обрада семена                                                                                                                                                         | Екстракција уља                                                                                                                                                        |  | Референца                        |
|---------------------|--------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|----------------------------------|
|                     |                                |                                                                                                                                                                                 | Растварач (услови)/ принос (степен екстракције)                                                                                                                        |  |                                  |
| Водена екстракција  | Клице, мокро млевење           | Мочење (растварач/клице 10 g/g, ацетатни пуфер pH 4.1, 101 °C или 122 °C, 20 min), млевење (3 min)                                                                              | Вода (72 °C, мућкање, 24 h) / (37%)                                                                                                                                    |  | Dickey и сар. (2008)             |
|                     | Клице                          | Мочење (вода/клице, 5 ml/g, мешање, собна, 24 h), подешавање pH (3, 6 или 9, мешање, 40 s), филтрирање                                                                          | Вода (вода/клице, 5 ml/g, мешање, собна, pH = 9, 2 h, тростепена) / цела клица / (80,2%) млевена клица (>0,8 mm) / (89,6%)<br>фино самлевена клица (>0,8 mm) / (95,3%) |  | Nikiforidis и Kiosseoglou (2009) |
|                     | Клице (41% уља), мокро млевење | Хидротермички (вода/клице 15 ml/g, 112 °C 20–60 min) у ацетатном пуферу, 0,2 mol/l, pH = 4–7), млевење (2–6 min)<br>Мочење (вода/клице 15 ml/g, 122 °C 20 min), млевење (3 min) | Вода (цитратни пуфер pH 5,2, клице/вода 3,5 ml/g, 37°C, мешање, 6 h) (76%)<br>Вода или ацетатни пуфер pH = 4,1 (15 ml/g, Аццелераза, 50 °C, 24 h.                      |  | Bocevskа и сар. (1992)           |
|                     | Кукурузна клица                | Хомогенизација (2×1 min), инкубација (100 °C, 20 min)                                                                                                                           | Пуфер (0,05 M Na ацетат, pH 4,0, 65 °C, мућкање, 20 h) / 15,3%                                                                                                         |  | Moreau и сар. (2004)             |

Табела 4.1 Наставак

| Техника екстракције                | Сировина                | Претходна обрада семена                                                                                                                                 | Екстракција уља                                                                                                                                                                |                      | Референца            |
|------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|
|                                    |                         |                                                                                                                                                         | Растварач (услови)/ принос                                                                                                                                                     | (степен екстракције) |                      |
| Водено–<br>ензимска<br>екстракција | Клице, мокро<br>млевење | Мочење (растварач/клице 10 g/g, ацетатни пуфер рН 4,1, 101 °C или 122 °C, 20 min), млевење (3 min), целулаза (Multifect GC; 10 ml)                      | Вода (72 °C, мућкање, 24 h) / (85%)                                                                                                                                            |                      | Dickey и сар. (2008) |
|                                    |                         | Мочење (растварач/клице 10 g/g, ацетатни пуфер рН 4,1, 101 °C или 122 °C, 20 min), млевење (3 min)                                                      | Вода (целулаза Accellerase™ 1,000, клице/ензим 80 g/g, 50 °C, мешање, 24 h) / (80%)                                                                                            |                      | Dickey и сар. (2009) |
|                                    |                         | Предгревање клица микро-таласним зрачењем (2×8 min, 50% снаге), мочење (растварач/клице 10 g/g, ацетатни пуфер рН 4,1, 122 °C, 20 min), млевење (3 min) | Вода (целулаза Accellerase™ 1,000, клице/ензим 80 g/g, 50 °C, мешање, 24 h) / слободно уље: 40 g слободног уља у пени+2,9 g ван пене; фино уље: 43,3 g у пени + 8,6 g ван пене |                      | Dickey и сар. (2010) |
| Клице                              | Клице                   | Хомогенизација (1 min)                                                                                                                                  | Пуфер (0,05 M Na ацетат, рН 4,0, 50 °C, мућкање, 4 h +65°C, мућкање, 16 h) / целулаза) / (29,9–81,7% степен екстракције)                                                       |                      | Moreau и сар. (2004) |
|                                    |                         |                                                                                                                                                         | / ксиланаза / (54,0–65,6%)                                                                                                                                                     |                      |                      |
|                                    |                         |                                                                                                                                                         | / пектиназа / (34,9%)                                                                                                                                                          |                      |                      |
|                                    |                         |                                                                                                                                                         | / протеаза / (32,3–33,3%)                                                                                                                                                      |                      |                      |
|                                    |                         |                                                                                                                                                         | / без ензима / (27,3%)                                                                                                                                                         |                      |                      |

Табела 4.1 Наставак

| Техника екстракције                          | Сировина                     | Претходна обрада семена                                                             | Екстракција уља                                                        |                      | Референца             |
|----------------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|----------------------|-----------------------|
|                                              |                              |                                                                                     | Растварач (услови)/ принос                                             | (степен екстракције) |                       |
| Екстракција наткритичним угљеник(IV)-оксидом | Клице, мокро млевење         | Испирање водом до pH = 5, конвективно сушење на 27 °C до постизања влажности од 13% | CO <sub>2</sub> (55 MPa, 50 °C) / 43,3%                                |                      | List и сар. (1984)    |
|                                              | Клице, суво млевење          |                                                                                     | CO <sub>2</sub> (83 MPa, 70 °C / 22,9%                                 |                      |                       |
|                                              |                              |                                                                                     | CO <sub>2</sub> (83 MPa, 80 °C / 23,1%                                 |                      |                       |
|                                              |                              |                                                                                     | CO <sub>2</sub> (83 MPa, 90 °C / 21,6%                                 |                      |                       |
|                                              | Влакна                       | Немлевено                                                                           | CO <sub>2</sub> (цибра 8 g, 40 °C, 69 MPa, 25 min) / 0,48%             |                      | Moreau и сар. (1996)  |
|                                              |                              | 20 меша                                                                             | / 1,47%                                                                |                      |                       |
|                                              |                              | 80 меша                                                                             | / 2,91%                                                                |                      |                       |
|                                              | Сува цибра                   |                                                                                     | CO <sub>2</sub> (влажно 2,5 g, 80 °C, 55 MPa, 2 l/min, 60 min) / 12,5% |                      | Winkler и сар. (2007) |
|                                              | Клице, мокро млевење         | Млевење                                                                             | CO <sub>2</sub> (30 MPa, 52 °C) / 51%                                  |                      | Rónyai и сар. (1998)  |
|                                              |                              |                                                                                     | CO <sub>2</sub> (30 MPa, 52 °C, 7,5% етанола) / 50% (92,5%)            |                      |                       |
|                                              | Клице, мокро млевење (51,7%) | Млевење                                                                             | CO <sub>2</sub> (49 MPa, 50 °C, 15–20 l/min, 6 h) / 50,1% (>99%)       |                      | Bebić и сар. (2000)   |

Табела 4.1 Наставак

| Техника екстракције                          | Сировина    | Претходна обрада семена | Екстракција уља                                  |                      | Референца             |
|----------------------------------------------|-------------|-------------------------|--------------------------------------------------|----------------------|-----------------------|
|                                              |             |                         | Растварач (услови)/ принос                       | (степен екстракције) |                       |
| Екстракција наткритичним угљеник(IV)-оксидом | Клице       | Млевење (0,5–1,19 mm)   | CO <sub>2</sub> (23,5 MPa, 52 °C) / 6,83%        |                      | Marinho и сар. (2019) |
|                                              |             |                         | CO <sub>2</sub> (20 MPa, 45 °C) / 6,71%          |                      |                       |
|                                              |             |                         | CO <sub>2</sub> (30 MPa, 25 °C) / 6,41%          |                      |                       |
|                                              |             |                         | CO <sub>2</sub> (25 MPa, 60 °C, хексан) / 11,01% |                      |                       |
|                                              |             |                         | CO <sub>2</sub> (25 MPa, 60 °C, ацетон) / 13,54% |                      |                       |
| Екстракција наткритичним угљеник(IV)-оксидом | Клице (46%) | Млевење (0.5–1 mm)      | CO <sub>2</sub> (25 MPa, 60 °C, етанол) / 13,81% |                      | Vigh и сар. (1993)    |
|                                              |             |                         |                                                  |                      |                       |

<sup>a</sup> ФФ – фракција влакана издвојена флотацијом, ТФ – фракција влакана која се издваја таложењем.

методе, као што су пресовање и екстракција растварачем. Добијање уља из млевених зрна хладним пресовањем није погодна метода због веома ниског садржаја уља у зрну и релативно високог садржаја резидуалног уља (4–6%) у погачи (Balke 2006). Поред тога, висок садржај скроба у зрну изазива карбонизацију при пресовању пужном пресом, која се, због тога, мора често чистити (Balke 2006). Хладно пресовање углавном се замењује екстракцијом растварачем, која даје већи принос уља из кукурузног зрна са малим садржајем уља. Постројења за производњу етанола из кукурузног зрна су перспективан извор за добијање значајне количине кукурузног уља. У процесу производње етанола као горива, кукурузно уље се може добити пре ферментације из клица одвојених од зрна кукуруза или из цибре, споредног производа, након ферментације, који је скоро доминантан процес (Veljković и сар. 2018).

#### **4.1 Екстракција растварачем из млевеног зрна кукуруза**

Дуго се зна да се уље може добити директно екстракцијом из млевеног зрна кукуруза. Међутим, мали садржај уља у зрну кукуруза (3–5%) указује да овај поступак можда није економичан. Ако би се процес екстракције кукурузног уља могао повезати са другим профитабилним процесом, онда би економија производње уља од кукурузног зрна могла бити повољна (Moreau и сар. 2009а). Уље добијено из зрна кукуруза позитивно утиче на здравље људи због веома високог садржаја лутеина и зеаксантина, који спречавају макуларне дегенерације, и умереног садржаја токоферола, токотриенола и фитостерола (Moreau и сар. 2007).

За екстракцију кукурузног уља могу се користити различити растварачи, као што су хексан, ацетон, алкохоли и наткритичне течности. Због ризика по здравље, животну средину и безбедност, као и могућих економских разлога, екстракцију органским растварачем потребно је заменити неким еколошки прихватљивим методама. Сходно томе, Агенција за заштиту животне средине Сједињених Америчких Држава је 2001. године издала ригорозна упутства за емисије хексана из постројења за екстракцију биљног уља (ЕРА 2001), нудећи нови подстицај за замену хексана као екстракционог средства одговарајућим растварачима, као што су алкохоли, вода и суперкритични флуиди (Shende и Sidhu 2014). Као резултат, у већини истраживања екстракције уља из млевеног зрна кукуруза коришћен је 100% етанол (Moreau и сар. 2009а).

Принос и квалитет добијеног уља зависе од врсте и температуре растварача, као и дела зрна (Moreau и Nicks 2005). Највећи принос уља из млевеног кукурузних зрна, мекиња и клица добијен је коришћењем етанола као растварача, посебно на вишим температурама екстракције. Количине вредних токоферола и токотриенола биле су значајно веће у уљу добијеном из зрна него у уљу добијеном из кукурузних клица. С друге стране, у поређењу с комерцијалним уљем из кукурузних клица, кукурузно уље добијено екстракцијом поларним растварачем садржи веће количине стерил естара хидроксицинамата и коњугата полиамина. Стога, комерцијална употреба уља

из зрна кукуруза екстрахованог етанолом зависи од даљег истраживања својстава, корисних или штетних биолошких ефеката ових једињења (Moreau и Hicks 2005).

#### 4.1.1 Екстракција уља из зрна кукуруза етанолом

Уља су углавном потпуно растворљива у кључалом анхидрованом етанолу, знатно растворљива (7–10%) у азеотропној смеши етанол-вода на температури кључања, а мало на нижој температури (Hojilla-Evangelista и сар. 1992). Употреба етанола као растварача за екстракцију уља из семена и житарица сматра се идеалним из разлога што се постиже висок степен екстракције уља и што се добијају уље и сачма као готови производи који су супериорни по квалитету онима који су резултат екстракције угљоводоником или хлорованим угљоводоником (Deobald и Singer 1945). Међутим, температура екстракције треба да буде изнад температуре кључања растварача, што значи да екстракцију треба изводити под притиском, јер на атмосферском притиску етанол није ефикасан растварач (Shende и Sidhu 2014). Рад под притиском представља прилично озбиљан проблем у вези са увођењем биљног материјала у екстрактор када се жели континуални рад. Поред тога, опрема за рад под притиском је скупља и опаснија код неправилног коришћења од опреме за рад на атмосферском притиску.

Анхидровани етанол са највише 0,1–0,2% воде коришћен је за екстракцију уља из млевених кукурузних зрна без додатне претходне обраде у шаржним и унакрсним вишестепеним процесима (Kwiatkowski и Cheryan 2002). Шаржни процес је оптимизован у погледу температуре и времена екстракције, односа растварач/зрно и концентрације етанола. Под оптималним условима екстракције постигнут је највећи принос уља од око 3,3 g/100 g зрна. Унакрсни тростепени процес извођен је под оптималним условима шаржне екстракције у два режима: свежа кукурузна зрна са рециклираним етанолом и рециклирана зрна кукуруза са свежим етанолом. У првом режиму, принос уља опада у сваком следећем ступњу, док укупна екстрахована количина чврстих материја расте, што се објашњава прелазом влаге из млевеног зрна кукуруза у етанол (садржај воде у етанолу расте са 0,16% на 4,36%). За други начин, принос уља се значајно смањује након првог ступња, али кумулативни принос након тростепене екстракције износи око 4,5 g/100 g зрна, што одговара степену екстракције од 93%. Главни закључак је да оптимални режим екстракције треба да комбинује истосмерне и противструјне токове растварача и млевеног зрна кукуруза (Kwiatkowski и Cheryan 2002). На бази ових истраживања развијен је двостепени процес „ЦОПЕ“ (COPE)<sup>1</sup> који се базира на екстракцији кукурузног уља и протеина зеина етанолом и употреби мембранских филтера за обраду оба производа (Cheryan 2002; Kwiatkowski и Cheryan 2002).

Убрзаном екстракцијом уља из млевеног кукурузног зрна етанолом на 50 °C и 6,9 МПа постигнут је принос уља од 3,27%, који је већи од приноса уља

---

<sup>1</sup> Corn Oil and Protein Extraction

хексаном (2,60%) (Moreau и сар. 2007). За већину биљних материјала, приноси уља су већи етанолом него хексаном (Moreau и сар. 2007).

Секвенцијална екстракција уља из флекуца зрна кукуруза етанолом је део вишенаменог процеса за истовремену екстракцију кукурузног уља и дехидратацију етанола, екстракцију протеина смешом алкалије (натријум-хидроксид) и етанола, производњу етанола из кукурузног скроба алкохолном ферментацијом и рециклирање етанола након дестилације за екстракцију уља и протеина (Hojilla-Evangelista и сар. 1992). Најпре се уље екстрахује из кукурузних флекуца седмостепеном перколацијом са противструјним протоком анхидрованог етанола на 75°C и масеним односом растварача и кукуруза 2:1, након чега следи екстракција протеина зеина етанолом (70%) и, на крају, екстракција преосталог протеина и скроба. Највећи део уља и најмањи део влаге екстрахују се у прве две екстракционе јединице, јер у њима свеже флекуце долазе у контакт са најстаријим растварачем (скоро анхидровани етанол) и растворљивост уља у растварачу је највећа. Степен екстракције кукурузног уља од 90% је значајно већи од степена екстракције уља добијеног хексаном (72%). Додатна предност овог процеса екстракције је адсорпција влаге из етанола кукурузним флекуцама, којом се обезбеђује производња анхидрованог етанола (>99%). Капацитет адсорпције влаге из етанола је 20 g/kg кукурузних флекуца. Смеша етанола и натријум-хидроксида екстрахује више од 57% протеина из кукурузних флекуца, док протеински концентрат садржи скоро 80% сировог протеина. Врста кукуруза не утиче значајно на степен екстракције уља и протеина. Економија процеса секвенцијалне екстракције значајно је побољшана одређеним модификацијама самог процеса (Feng и сар. 2002; Hojilla-Evangelista и Johnson 2002).

У конвенционалном поступку добијања уља из млевеног зрна или флекуца, након екстракције етанолом, екстракт који садржи уље и етанол (тзв. мисцела) се упарава загревањем под вакуумом, а сачма (чврсти остатак) се обично поново третира воденим раствором етанола (70% в/в) ради екстракције протеина зеина (Moreau и сар. 2009а). У алтернативном процесу за добијање уља од зрна кукуруза као копроизвода током производње биодизела и етанола поступком сувог млевења, кукурузно уље се одваја загревањем и центрифугирањем после ферментације млевеног кукурузног зрна и дестилације етанола (Moreau и сар. 2009а). Пошто има висок садржај слободних масних киселина (10–15%), ово уље је нејестиво, али може да се примени као сировина за производњу биодизела.

## 4.2 Добијање уља из кукурузних клица

За екстракцију уља из кукурузних клица коришћено је неколико метода, као што су пресовање, екструзија и екстракција органским растварачем, водом, водом уз помоћ ензима и наткритичним флуидима. Избор методе екстракције уља из кукурузних клица предодређен је њиховим средњим садржајем уља, које износи око 80% од уља кукурузног зрна (Moreau и сар. 2011). Традицио-

нално, уље кукурузних клица се добија пресовањем и екстракцијом хексаном. Међутим, оба процеса нису повољна због прегревања у току пресовања и запаљивости и токсичности хексана. Због тога се све чешће користе водена, водено-ензимска и екстракција наткритичним угљеник(IV)-оксидом. Шематски приказ метода добијања уља из кукурузних клица приказан је на слици 4.1.

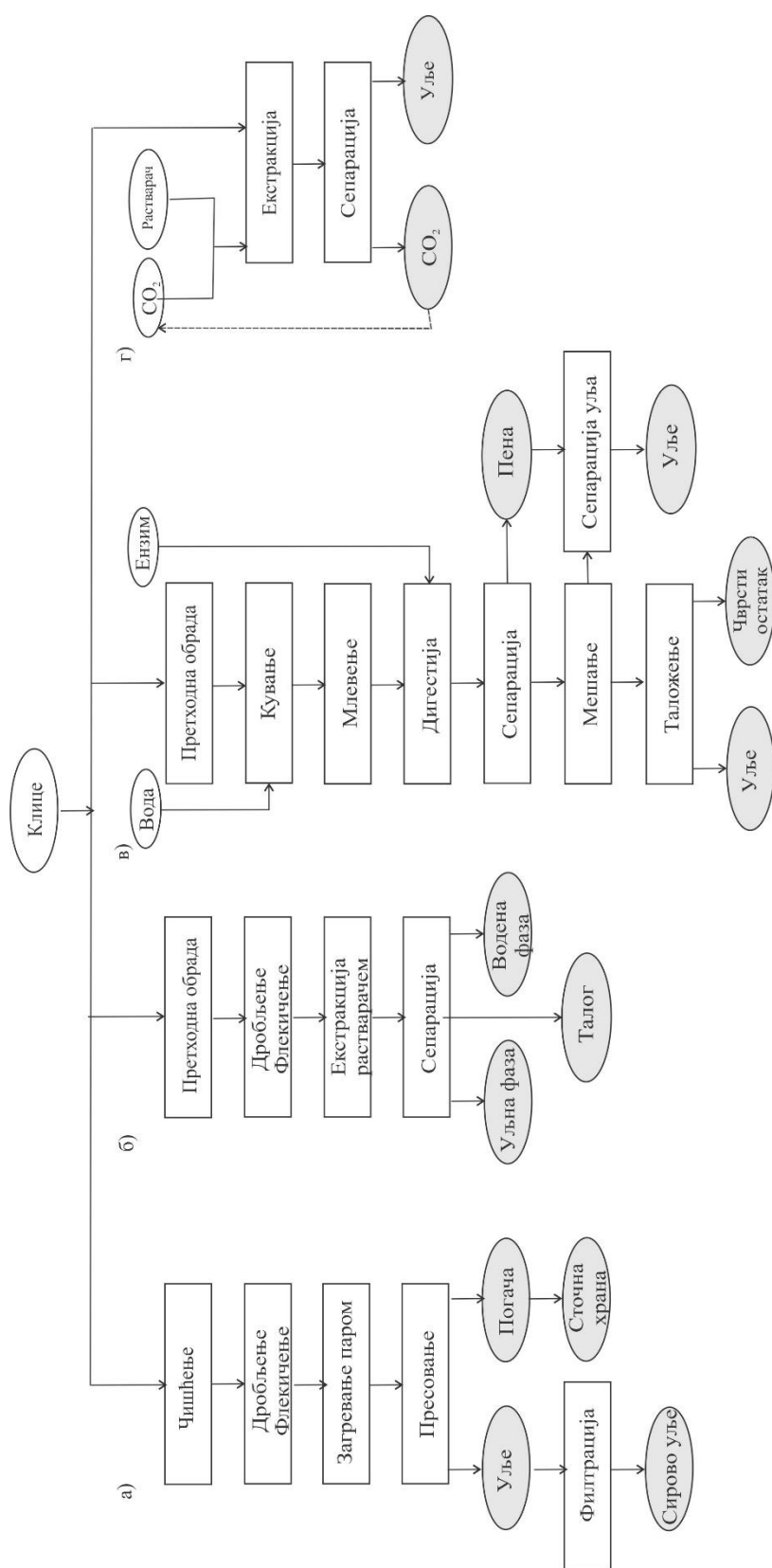
#### 4.2.1 Добијање уља из кукурузних клица хладним пресовањем

Генерално, издвајање уља из кукурузних клица може да се обави хладним или топлим пресовањем, у зависности од садржаја уља у уљаној сировини. Хладно пресовање (или претходно пресовање експелером, тј. пужном пресом) је погодно за добијање уља из семена богатог уљем на око 40 °C у уљарама малог и средњег капацитета. Добијено уље је високог квалитета, али значајна количина уља (15–25%) заостаје у погачи. Ово заостало уље може да се издвоји из погаче хидрауличким пресовањем, топлим пресовањем или екстракцијом растварачем. На пример, хидрауличким пресовањем добија се погача која садржи мање од 6% уља. Топло пресовање (завршно пресовање експелером) примењује се за добијање уља из уљаних сировина које садржи мале количине уља или из погаче добијене хладним пресовањем. У завршним пужним пресима температура материјала је око 70 °C. Добијена погача садржи 5–10% уља. Хексан се уклања из мицела богатих уљем и сачме упаравањем уз загревање под вакуумом, а хексан се рециклира.

Ако кукурузне клице имају висок садржај уља, као клице добијене мокрим млевењем, пресовање се изводи под повећаним притиском и температуром да би се разорили ћелијски зидови и органи који садрже уље. Најчешће, клица се загрева на 120 °C пре механичког пресовања у експелеру (Barrera-Arellano и сар. 2019). Могуће је да се садржај резидуалног уља у погачи смањи на 6%, али је већина процеса мање ефикасна и оставља око 10–15% резидуалног уља у погачи. Због тога, погача може да се подвргне екстракцији растварачем, пошто се претходно флекичењем или пелетирањем преведе у флекиче (љуспице) или пелете. Такође, често се примењује двостепени процес који укључује претходно пресовање и екстракцију растварачем, који има предност због мањих габарита постројења за екстракцију растварачем.

Пресовање је безбедна и једноставна метода за добијање уља, али је принос уља мањи и процес је мање исплатив од екстракције хексаном. За постизање већег приноса уља користе се различити приступи, као што је претходна обрада уљне сировине и комбинација претходног пресовања и екстракције хексаном (Moreau 2005). Уље кукурузних клица из поступка сувог млевења обично се добија потпуним пресовањем коришћењем експелера. Поређење ефикасности различитих конвенционалних техника издвајања уља из кукурузних клица извршена је у табели 4.2. Иако пресовање кукурузних клица није била главна област истраживања последњих година, интересовање за ову методу, посебно за хладно цеђење, недавно је оживело у области нутрацеутских уља.





Слика 4.1 Шематски приказ добијања уља кукурузних клица а) пресовањем, б) екстракцијом растварачем, в) воденом водено-ензимском екстракцијом и г) наткритичном течном екстракцијом (адаптирано према Veljković и сар. 2018)

Табела 4.2 Конвенционална екстракција уља из кукурузних клица (Moreau 2005)

| Процес                                      | Опрема                 | Претходна обрада            | Резидуално уље, % |
|---------------------------------------------|------------------------|-----------------------------|-------------------|
| Нетретиране клице                           |                        |                             |                   |
| - мокро млевење                             |                        |                             | 44–50             |
| - суво млевење                              |                        |                             | 22–25             |
| Потпуно пресовање                           | Експелер               | Загревање                   | 6–11              |
| Парцијално пресовање и екстракција хексаном | Експелер и екстрактор  | Загревање                   | 1–3               |
| Екструзија и екстракција хексаном           | Екструдер и екстрактор | Загревање и додатно влажење | 1–2               |

Многе уљаре користе пресовање за добијање уља из кукурузних клица упркос његовој малој ефикасности са степеном екстракције од само 65% од расположивог уља (ABC Machinery 2017). За постизање већег приноса уља користе се различити приступи, као што је обрада семена пре пресовања и двостепени процес који укључује пресовање и затим екстракцију растварачем. Принос уља из кукурузних клица зависи од многих фактора, као што су начин издвајања клица из зрна кукуруза, врста предгревања, садржај влаге, температура, брзина пужа, пречник млазнице итд. Принос уља из клица кукуруза добијених мокрым млевењем је око 7%, док уље није издвојено из кукурузних клица добијених сувим млевењем, које нису претходно термички обрађене (Moreau и сар. 2005). Да би се повећао принос уља, кукурузне клице се, пре пресовања, загревају одређено време у конвенционалној (на 180 °C) или микроталасној (на 1500 W и 2450 MHz) пећници. Обе обраде кукурузних клица повећавају принос уља, али оптимални услови загревања зависе од врсте кукурузних клица. Микроталасно загревање пре пресовања је погодније за кукурузне клице добијене сувим млевењем, када је добијени принос уља 7% (степен екстракције од 37% у односу на принос уља добијен екстракцијом хексаном) за 4,5 min, од кувања у трајању 6,5 min у обичној пећници, када је остварен максимални принос од око 5% уља (степен екстракције од 26%). Са клицама из мокрог млевења, принос од око 7% уља (степен екстракције од 18%) добијен је са термички нетретираним клицама. Приноси су значајно повећани претходном термичком обрадом клица на око 22% уља (степен екстракције од 56%) кувањем у обичној пећници током 5 min или на око 17% уља (степен екстракције од 44%) кувањем у трајању од 4 min у микроталасној пећници (Moreau и сар. 2005). Различити утицаји техника загревања на принос уља приписују се разлици у садржају влаге у кукурузним клицама, пошто су клице добијене мокрым млевењем садржале око 9% више влаге. Утицај микроталасног и конвенционалног загревања кукурузних клица на принос уља добијеног пужном пресом испитан је микроскопском анализом кукурузних

клица добијених сувим млевењем (Dickey и сар. 2007). На основу ултраструктуре кукурузних клица, закључено је да загревање обема техникама разара мембране уљних органа, изазивајући коалесценцију уља. Међутим, при микроталасном загревању, пошто се уље клица загрева брже од осталих компоненти ћелија, разградња уљне мембране је екстензивнија и ћелије садрже сво уље као целину.

На издвајање уља пресовањем утиче и садржај влаге у кукурузним клицама (Dickey и сар. 2007). У опсегу почетног садржаја влаге од 3–6% до 15–20%, степен издвајања уља се повећава са повећањем садржаја влаге. Узимајући само у обзир јединицу за пресовање, највећи степен издвајања уља од око 65% постигнут је код кукурузних клица са највише 6,5% влаге. Ово се приписује већој количини влаге у клицама, која одржава температуру у преси стално на нижем нивоу од оптималне за издвајање расположивог уља из клица. Кукурузне клице са мање од 2% влаге прегревају се током пресовања, што смањује принос уља или чак може да изазове samozагревање и чак „паљење” биљне сировине у екстремним случајевима (Dickey и сар. 2007).

Екструзија се предлаже као метода претходне обраде кукурузних клица пре екстракције растварачем, која замењује дробљење, сушење, љуштење, кување и претпресовање, чиме доприноси поједностављењу процеса и смањењу трошкова. Ли (Li) и сарадници су истраживали коришћење хексана за екстракцију уља из кукурузних клица које су екструдоване у различитим радним условима, тј. влажности материјала, температуре, брзине пужа и пречника отвора дизне (Li и сар. 2015). При оптималним условима екструдирања, који су одређени статистичком оптимизацијом, садржај резидуалног уља у чврстом остатку је само 0,61–0,66%, што одговара степену екстракције уља од преко 96%. Ова претходна обрада екструдирањем је ефикаснија од самог пресовања и комбинованог процеса претходног пресовања и екстракције хексаном, који дају чврсти остатак са резидуалним уљем од 5–6% и око 2%, редом.

#### **4.2.2 Добијање уља из кукурузних клица екстракцијом растварачем**

Екстракција уља из уљарица растварачем је, генерално, најефикаснија и најатрактивнија метода за уљарице са малим садржајем уља. Она је најекономичнија, најефикаснија и широко коришћена метода за семе уљарица са високим и средњим садржајем уља, као што су и кукурузне клице (Norris 1964; Ward 1976). Због тога се овај процес екстракције растварачем највише користи у индустријској производњи уља кукурузних клица, јер омогућава ефикасну екстракцију целокупног уља и одмашћену сачму са свега 0,5–0,8% резидуалног уља (Barrera-Arellano и сар. 2019). Процес је ефикасан у погледу потрошње енергије са приближним утрошком енергије од 20 до 25 kWh/t прерађене клице. Његове предности су, такође, производња висококвалитетних производа, уља и сачме, као и висока ефикасност екстракције. Недостаци овог процеса су висока цена изградње и одржавања постројења, високи оперативни трошкови, као и проблеми заштите животне средине и

безбедности на раду, који су повезани са великом количином органског растварача, најчешће хексана, мешавине алифатичних угљоводоника са температуром кључања од око 70 °C. У процесу се користе континуални перколациони екстрактори, са противструјном циркулацијом растварача. Једна струја у процесу је смеша погаче, хексана и резидуалног уља, док другу струју чини смеша уља са хексаном (мисцела). Хексан из мисцеле, која садржи око 30% уља, рекуперише се вишестепеном дестилацијом која захтева значајне количине енергије, док се око 30% хексана садржаног у сачми извлачи десолвентизацијом помоћу испаривача. Одмашћена сачма без хексана може да садржи мање од 1,5% резидуалног уља и око 23–25% протеина и обично се продаје као састојак сточне хране.

**Екстракција хексаном.** За екстракцију уља из кукурузних клица коришћени су различити органски растварачи и вода. За екстракцију кукурузног уља растварачем у лабораторијским условима користи се, углавном, Сокслетова екстракција (Abdulkadir и Abubakar 2011; Azevedo и сар. 2021; Marinho и сар. 2019; Stamenković и сар. 2020) и мацерација (Kadioglu и сар. 2011; Kostić и сар. 2013; Moreau и сар. 2004; Stamenković и сар. 2020) помоћу хексана. Најчешћи комерцијални процес за добијање уља из кукурузних клица је екстракција хексаном због високе ефикасности екстракције и малих процесних трошкова. Под истим условима екстракције уља из кукурузних клица, хексан и изохептан су бољи растварачи од хептана (Arnold и Rowe 1956). У процесу противструјне екстракције, хексан је био скоро подједнако ефикасан у издвајању уља из кукурузних клица као изохептан, али на нижој температури екстракције. Употреба хексана и других органских растварача у екстракцији уља из кукурузних клица има негативан утицај на животну и радну средину због њихове запаљивости и токсичности.

Хексан се најчешће користи у индустријској производњи кукурузног уља као екстракционо средство. Штавише, патентиран је поступак за екстракцију уља из флека зрна хибрида кукуруза са високим садржајем уља (>8%) хексаном, који користи исту опрему за флекичење и екстракцију која се обично користи за екстракцију сојиног уља (Ulrich и Anderson 2001). Иако је употреба хексана непожељна због његове запаљивости и токсичности, његове предности као растварача за екстракцију за специјалну употребу су бројне, као што су добра растворљивост и лако обнављање, што ову методу екстракције чини погоднијом у поређењу са другим методама екстракције (Sutar и Ghogare 2017). Према Директиви 2009/32/ЕК, овај растварач се може користити за екстракцију липида у производњи прехранбених ингредијената и производа. Највећа употреба хексана је као растварача за екстракцију јестивих уља из семена и поврћа (ATSDR 1997). То је високо ефикасан растварач за екстракцију уља, који обезбеђује висок принос уља. Осим тога, погодан је за сировине са ниским и/или средњим садржајем уља, штавише, његова добра испарљивост омогућава лако уклањање из уља уз мали утрошак енергије. Надаље, уља кукурузних клица добијена различитим методама екстракције имају сличне профиле и садржаје масних киселина. Тако, хексан (Rai и сар.

2016), етанол (Carvalho и сар. 2012) и ацетон (Dabrowski и сар. 2018) не мењају липидни профил уља из различитих уљаних сировина добијених Сокслетовом екстракцијом или као корастварачи у наткритичним екстракцијама угљеник(IV)-оксидом. Коначно, капиталне инвестиције, захтеви за опремом и оперативни трошкови су ниски.

Сокслетова екстракција органским растварачима се често користи као референтна метода да би се упоредили приноси уља добијени различитим техникама екстракције. При томе, резултати различитих истраживача о утицају врсте растварача на принос уља из кукурузних клица Сокслетовом екстракцијом међусобно се разликују. Тако је, према једној групи истраживача, највећи принос уља постигнут етанолом (35,70%), затим хексаном (30,24%) и ацетоном (22,50%), што је објашњено његовом поларном природом, због чега може да екстрахује не само поларна једињења, која се не растварају у хексану, већ и неполарне компоненте (Marinho и сар. 2019). Већи принос уља Сокслетовом екстракцијом органским растварачима постижу се за дужо време екстракције (око 8 h) и коришћењем велике количина растварача, што може да изазове термичко разлагање једињења и малу селективност (Luque de Castro и Priego-Capote 2010). На другој страни, приноси уља из млевених кукурузних клица (0,95 mm) Сокслетовом екстракцијом хексаном, етанолом и етил-ацетатом нису статистички различити ( $p < 0,05$ ) и крећу се у опсегу 41,5–43,0% (Azevedo и сар. 2021). Овај тренд је, такође, уочен за екстракцију уља из семена *Cordia verbenacea* (Michielin и сар. 2009). Најмањи принос уља из кукурузних клица постигнут је етанолом, који је лошији растварач за екстракцију триацилглицерола у односу на хексан, али је бољи растварач за поларнија једињења, као што су фосфатиди и неосапуњиве материје (Johnson и Lusas 1983). Запажена варијација у приносу уља различитим растварачима може бити последица присуства великог броја неполарних до благо поларних једињења у уљу кукурузних клица, као и олакшана екстракција довољним степеном уситњености честица кукурузних клица, тако да се велика количина уља налази на површини честица и лако се екстрахује. У поређењу са хексаном, етанол и етил-ацетат имају мањи утицај на здравље људи и на животну средину (Prat и сар. 2016). Стога се етанол и етил-ацетат могу користити као алтернативе хексану без значајних варијација у укупном приносу уља кукурузних клица. Сокслетовом екстракцијом користећи петрол-етар као растварач постигнут је нешто већи принос уља из кукурузних клица од око 46% (Rebolleda и сар. 2012). У систему екстракције чврсто-течност, користећи хексан на 25 °C, постигнут је принос уља од 48,5% (Rónyai и сар. 1998). Сви ови приноси уља из кукурузних клица уклапају се у опсег приноса од 40 до 50% из различитих студија које су објављене у литератури (Smith 2004). Генерално, очекују се мале варијације у садржају уља због употребе различитих хибрида кукуруза и утицаја услова раста на састав кукурузних клица (Singh и сар. 2000a).

Екстракција хексаном на собној температури у трајању од 30 min коришћена је за одређивање укупног садржаја уља у кукурузним клицама

добитим сувим млевењем, који је износио  $17 \pm 2,0\%$  (Kadioglu и сар. 2011). Уље из сувих кукурузних клица добијених мокрым млевењем, са хомогенизацијом или без ње, екстраховано је хексаном на собној температури током 1 h (Moreau и сар. 2004). Значајно већи принос уља ( $42,7 \pm 2,0\%$ ) добијен је из хомогенизованих него из нехомогенизованих кукурузних клица ( $3,6 \pm 0,2\%$ ). Садржај уља у самлевеним кукурузним клицама од  $45,35 \pm 0,32$  g/100 g клица одређен је Сокслетовом екстракцијом хексаном при односу растварач/клице од 3:1 ml/g сувих клица, која је трајала 3 h (Stamenković и сар. 2020). Користећи поступак мацерације, Стаменковић и сарадници екстраховали су уље из самлевених кукурузних клица хексаном у опсегу температуре 20–70 °C и при односу растварач/клице од 3:1 до 10:1 ml/g (Stamenković и сар. 2020). Под оптималним условима мацерације (температура од 70 °C, однос растварач/клице од 10:1 mL/g и време мацерације од 10 min остварен је принос кукурузног уља од 41,34 g/100 g, који је износио 91,2% приноса кукурузног уља постигнутог Сокслетовом екстракцијом.

Екстракција уља хексаном је економски погодна, али је овај растварач идентификован као опасан загађивач ваздуха. Због безбедности, еколошких проблема и потенцијалних здравствених ризика, индустрија јестивог уља интензивно ради на замени екстракције хексаном (Bhattacharjee и сар. 2006) неким прикладним техникама, које су прихватљиве за животну средину и које користе безбедне раствараче, као што су вода (Dickey и сар. 2008; Moreau и сар. 2004), етанол (Hojilla-Evangelista и сар. 1992; Kwiatkowski и Cheryan 2002), водени раствори етанола (Ni и сар. 2016) и суперкритични флуиди (Reverchon и Osseo 1994). Поред тога, хексан заостаје у уљу и сачми и мора да се уклони процесом десолвентизације на повишеној температури, који може да изазове хемијску трансформацију уљних смола и протеина. Остаци растварача мора да буду сведени на веома мале концентрације, углавном у опсегу од 25 до 30 ppm или мање (Reverchon и De Marco 2006).

***Екстракција уља алкохолима и њиховим воденим растворима.*** Ефикасни и еколошки повољни органски растварачи за екстракцију биљног уља су алкохоли, као што су етанол и изопропанол. Осим што се могу добити из обновљивих извора, њихове предности укључују ниску токсичност, добру оперативну сигурност и високу способност екстракције биоактивних једињења из биљних сировина. Етанол се обично користи за екстракцију уља из млевених зрна (Hojilla-Evangelista и сар. 1992; Kwiatkowski и Cheryan 2002) и смеше кукурузних клица и мекиња (Navarro и сар. 2016). Изопропанол је, до сада, коришћен само за екстракцију уља из смеше кукурузних клица и мекиња (Navarro и сар. 2016). Неке предности етанола у односу на хексан су његова виша тачка паљења, прехранбеног је квалитета и једноставно се производи из зрна кукуруза алкохолном ферментацијом. Неки недостаци у поређењу са хексаном укључују његову вишу температуру кључања (захтева више енергије за уклањање растварача из сачме) и већа поларност, што значи да више екстрахује поларне компоненте (нпр. фосфолипида) који ће можда морати да се уклоне током рафинације. Водено-етанолни раствор, као ефикасан

деемулгатор, омогућава добијање слободног уља, а не јако емулговане креме, у екстракцији уља из кукурузних клица. Дакле, овај метод поједностављује процес у делу после екстракције уља и скраћује укупно време екстракције.

Етанол је ретко коришћен за екстракцију уља из кукурузних клица (Moreau и сар. 2007; Navarro и сар. 2016; Ni и сар. 2016). Убрзаном екстракцијом уља из млевених кукурузних клица етанолом на 50 °C и 6,9 МПа постигнут је принос уља од 28,1%, који је значајно нижи од приноса уља хексаном (34,1%) (Moreau и сар. 2007). За већину биљних материјала, укључујући млевена кукурузна зрна и кукурузна влакна, приноси уља су већи са етанолом него са хексаном (Moreau и сар. 2007). Аномалија уочена код млевених кукурузних клица може да се превазиђе или смањењем односа кукурузних клица из поступка мокрог млевења и етанола (Moreau и сар. 2007) или повећањем температуре екстракције са 50 °C на 100 °C (Kwiatkowski и Cheryan 2002).

Наваро (Navarro) и сарадници истраживали су екстракцију уља из пелета смеша кукурузних клица и мекиња етанолом и изопропанолом и њиховим воденим растворима у опсегу температуре 50–80 °C (Navarro и сар. 2016). Приноси кукурузног уља и угљених хидрата зависе од врсте и степена хидратације растварача и температуре. Апсолутни изопропанол, са којим је остварен принос уља већи од 75% у једноступеној шаржној екстракцији, одличан је растварач за екстракцију уља из пелета кукурузних клица и мекиња на температури од 50 °C. У секвенцијалној (двоступеној) екстракцији воденим раствором етанола (6%) постигнут је принос уља од приближно 70%, док је са осталим растварачима (апсолутни етанол и изопропанол и 12% водени раствор изопропанола) остварен принос уља већи од 90%. Индекс растворљивости азота (тј. однос азота растворљивог у води и укупног азота изражен у процентима) за протеин присутан у одмашћеној сачми смањује се након екстракције уља, што је израженије када су коришћени водени раствори алкохола. Коришћени алкохолни растварачи омогућавају екстракцију кукурузног уља типичног састава масних киселина, при чему водени раствор етанола даје екстракт са вишим садржајем токоферола и токотриенола (449 mg/kg и 195 mg/kg, редом), док апсолутни изопропанол најбоље екстрахује каротеноиде (373 mg/kg). Генерално, уз употребу наведених алкохолних растварача, могуће је добити кукурузно уље богато биоактивним једињењима, као што су токофероли, токотриеноли и каротеноиди, док је маснокиселински састав сличан раније публикованим у литератури, што значи да обезбеђује однос незасићених и засићених масних киселина карактеристичан за кукурузно уље.

Екстракција уља воденим раствором етанола (30%) из самлевених сувих кукурузних клица извођена је на повишеним температурама (преко 60 °C) и односу чврста материја/растварач од 1:7 g/ml током 2 h (Ni и сар. 2016). Већи степен екстракције уља ( $94,05 \pm 0,32\%$  од укупног уља у клицама) добијен је на 70 °C него на 60 °C. Да би се повећала ефикасност екстракције, кукурузне клице се, пре водено-етанолне екстракције, обрађују парном експлозијом или комбинацијом мочења воденим раствором лимунске киселине и парне

експлозије (Ni и сар. 2016). Степен екстракције уља из обрађених клица кукуруза (под оптималним условима парне експлозије: притисак од 1,3 МПа и време задржавања од 30 s) под истим условима екстракције примењеним за необрађене клице повећан је на 88,51%. Мочење кукурузних клица воденим раствором лимунске киселине (0,05 М) током 2 h при односу чврсте материја и течности 1:2 g/ml, праћено парном експлозијом, имало је за резултат степен екстракције уља од 93,74%. Повећање приноса уља приписано је хидролизе целулозе и хемицелулозе, садржане у ћелијском зиду, лимунском киселином и механичким дејством брзе компресије и декомпресије, што је разорило уљно-протеинске комплексе и ослободило уље.

**Водена екстракција.** Процес водене екстракције развијен је као алтернатива процесу екстракције уља органским растварачем педесетих година XX века (Rosenthal и сар. 1996). Први патент којим је заштићен процес водене екстракције за добијање уља из кукурузних клица регистрован је 1982. године (Stolp и Stute 1982). Ова техника одвајања уља заснива се на разарању биљног ткива загревањем. Она укључује уситњавање уљне сировине, процес кувања уситњене уљне сировине са водом и сепарацију уља било пресовањем или центрифугирањем (Kiple и Ornelas 2000). Са економског и еколошког становишта, вода је највредније екстракционо средство, чија употреба у процесима екстракције све више расте, посебно у циљу замене токсичних растварача (Sineiro и сар. 1998), чиме испуњава захтеве за заштиту животне средине и безбедност радне средине. Стога је екстракција уља из кукурузних клица водом, уз истовремено издвајање протеина, сигурна и јефтина алтернатива екстракцији органским растварачем (Cater и сар. 1974). Штавише, истовремена екстракција уља и протеина из кукурузних клица је њена велика предност у односу на процесе екстракције органским растварачима. Њен главни недостатак је мањи принос и лошији квалитет уља у поређењу са екстракцијом хексаном (степен екстракције до 40%).

Принос уља из кукурузних клица воденом екстракцијом зависи од степена уситњености клица, рН растварача и броја узастопних екстракција (Nikiforidis и Kiosseoglou 2009). Најмањи степен екстракције уља (56,8%) добијен је једноступеном екстракцијом из целих клица на рН = 6, док је највећи степен екстракције (95,3%) остварен троступеном екстракцијом фино самлевених клица (>0,8 mm) на рН = 9.

За побољшање ефеката екстракције уља из кукурузних клица водом могу да се додају површински активне материје, тзв. сурфактанти (Kadioglu и сар. 2011) или пуфери (Dickey и сар. 2008; Moreau и сар. 2004).

Механизам екстракције уља у присуству површински активних материја заснива се на смањењу међуфазног напона између екстракционог средства и уља. Рекуперација уља из суво млевених кукурузних клица обављена је додатком анјонских површински активних материја, као што су натријумови линеарно-алкил-полипропоксиловани полиетоксиловани сулфати, у присуству натријум-хлорида (Kadioglu и сар. 2011). Екстракција уља из кукурузних клица у присуству површински активних материја је ефикасна на ниској температури



(око 25 °C) за релативно кратко време трајања екстракције (45 min). Степен екстракције уља изнад 80% од укупног садржаја уља у кукурузним клицама постигнут је при малим концентрацијама површински активне материје (0,4%) и соли (1%). Због ефикасности екстракције у присуству површински активних материја и њихове нешкодљивости по животну средину, ово је обећавајући метод екстракције уља из кукурузних клица.

Ради побољшања ефикасности водене екстракције уља, кукурузне клице добијене сувим млевењем најпре су третиране пуфером, затим млене и на крају куване у кључалој води 20 min (Moreau и сар. 2004). Смеша је мућкана на ротационој мућкалицы (160 o/min) на 65 °C током 20 h, охлађена до собне температуре и центрифугирана да би уље било издвојено на слободној површини смеше. Принос уља је био  $15,3 \pm 0,4\%$ , што одговара  $36,6 \pm 1,1\%$  од приноса уља добијеног из хомогенизованих кукурузних клица екстракцијом хексаном. Сличан процес је примењен при воденој екстракцији уља из кукурузних клица добијених мокрим млевењем (Dickey и сар. 2008). Главне разлике су виша температура кувања (101–122 °C), виша температура инкубације (72 °C) и дуже време инкубације (24 h), као и замрзавање у центрифуги ради ефикасног одвајања уља. Највећи постигнути принос уља био је око 40% од приноса уља екстрахованог хексаном.

#### **4.2.3 Добијање уља из кукурузних клица водено-ензимском екстракцијом**

Због мале ефикасности процеса водене екстракције, новија истраживања су усмерена на повећање степена екстракције уља из биљних сировина. Тако је од недавно почела примена претходне обраде кукурузних клица ензимима као нове и ефикасне методе за побољшање приноса уља методама хладног пресовања и водене екстракције. Ензими који се чешће користе су целулаза,  $\alpha$ -амилаза и пектиназа. Употреба ензима има за циљ хидролизу комплексних молекула липо-полисахарида, који формирају ћелијски зид уљарица, и липопотеина, који формирају ћелијску и липидну мембрану уљних органа, у једноставне молекуле. Уљне глобуле су повезане са протеинима и многим угљеним хидратима унутар биљних ћелија окружених дебелим ћелијским зидом који мора да се разори да би се уље и протеини ослободили у водени медијум. Одабрани ензими и њихова активност, заједно са условима претходне обраде, сматрају се главним факторима који утичу на максимизацију деградације ћелијских зидова богатих влакнима. Ова метода, позната као водено-ензимска екстракција, нуди многе предности у поређењу са конвенционалном екстракцијом (Rosenthal и сар. 1996), као што је двоструко већи принос уља у поређењу са воденом екстракцијом под сличним условима екстракције (Dickey и сар. 2008). Предности индустријске примене водено-ензимске екстракције уља су мали утицај на животну средину, значајно смањење потрошње енергије и углавном побољшање квалитета финалног производа (Barrera-Arellano и сар. 2019).

Водено-ензимска екстракција је развијена је да би се уље екстраховало из кукурузних клица без хексана или других органских растварача. У првој

половини деведесетих година прошлог века, интензивирани су истраживања водено-ензимске екстракције уља из кукурузних клица у присуству комерцијалних ензима целулазе, хемицелулазе, полигалцатуроназе, галактоманазе и разних пектинолитичких ензима (Bocevskа и сар. 1993; Karlovic и сар. 1994) Карловић (Karlovic) и сарадници су постигли принос уља из кукурузних клица од 80% користећи водено-ензимску екстракцију са целулазама (Karlovic и сар. 1994). Главна предност ове технологије је да добијено уље не садржи фосфолипиде и због тога има мање замућења. Она је еколошки прихватљива метода, без употребе органских растварача, што може смањити трошкове улагања (Barrios и сар. 1990; Lusas и сар. 1982) и енергетске потребе (Barrios и сар. 1990). Овом методом може да се елиминише операција дегумирања и могу да се уклоне нека токсична или антинутритивна једињења из уљних сировина (Caragay 1983). Поред многих предности, метода водено-ензимске екстракције има ограничења за комерцијалну примену која су повезана са типом, количином и ценом ензима, захтевом за различитим претходним обрадама и количином резидуалног емулгованог уља (Wilken и сар. 2016). Процеси водено-ензимске екстракције доступни су дуже време и већ су коришћени за производњу уља из неколико уљарица од комерцијалног значаја (Rosenthal и сар. 2001; Teixeira и сар. 2013). Пре свега, због високе цене комерцијалних ензима, индустријска примена овог процеса је и даље ограничена (Karlovic и сар. 1994; Shende и Sidhu 2014).

Водено-ензимска екстракција укључује следеће кораке: ситњење кукурузних клица у пуферском раствору, подешавање рН и загревања ради инактивације ендогених ензима. Смеша се затим преноси у реактор где се егзогени ензим додаје супстрату и одржава под оптималним условима инкубације, након чега следи центрифугирање и одвајање уља. У пракси се често користе мешавине различитих врста ензима, као што су целулазе, ксиланазе, амилазе, пектиназе и протеазе (Ghosh и сар. 2007; Karlovic и сар. 1994). На принос уља утичу састав уљне сировине, количина пуфера, врста и количина ензима и температура и време инкубације. Генерално, метода водено-ензимске екстракције је ефикаснија за добијање уља из кукурузних клица добијених мокрим млевењем него из клица добијених сувим млевењем. У случају кукурузних клица из мокрог млевења и коришћења комерцијалне целулазе, приноси уља били су од 80% до 90%, док су у одсуству ензима приноси уља значајно мањи (27–37%). Хемијски састав уља добијен овом методом сличан је саставу уља екстрахованог хексаном (Moreau и сар. 2004).

Боцевска (Bocevskа) и сарадници применили су поступак водено-ензимске екстракција за добијање уља из кукурузних клица које су претходно обрађене хидротермички, ради инактивације ензима природно присутних у клицама и „лабављењу“ њихове чврсте структуре (Bocevskа и сар. 1992, 1993). Принос уља зависи од времена трајања хидротермичког третмана клица и времена трајања млевења термички третираних клица (Bocevskа и сар. 1992). Продужењем времена трајања млевења са 2 min на 6 min смањује степен екстракције уља од 53,2% на 28,3%, док продужење хидротермичког третмана

повећава степен екстракције на 76% када се екстракција изводи у присуству ензима Целукласт 1,5Л (Celluclast 1.5L). Нешто касније, екстракција је изведена у присуству комерцијалног ензимског препарата Пектинекс Ултра СП-Л (Pectinex Ultra SP-L) на температури од 37 °C и рН вредности од 5,2 у трајању од 6 h (Bocevska и сар. 1993). Уље, ослобођено дејством ензима, одвојено је центрифугирањем. Добијено уље је светло жуте боје, садржи 1,5% слободних масних киселина, 0,022% фосфатида и укупне токофероле од 1350 mg/kg и има вредности укупног садржаја производа оксидације од 8,1 и оксидационе стабилности од 14,6 h.

Водено-ензимска екстракција сувих кукурузних клица добијених мокрым млевењем је слична воденој екстракцији осим што се различити комерцијални ензими додају дисперзији самлевених кукурузних клица у пуферу у масеном односу 1:10 (Moreau и сар. 2004). Коришћени ензими углавном припадају целулазама, ксиланазама, протеазама и пектиназама, а најефикаснији међу њима су ензими гљивице *Trichoderma*. Највећи степен екстракције уља (78,8 ± 0,7 до 81,7 ± 0,7%, у односу на принос постигнут екстракцијом хексаном) добијени су коришћењем три комерцијалне целулазе које продукује гљивица *Trichoderma reesei*: Мултифект ГЦ (Multifect GC), Целукласт 1,5Л и ГЦ 220 (GC 220). Степен екстракције уља се повећава на око 90% при четвороструком повећању капацитета процеса, што се приписује лакшем извлачењу уља у процесу већег капацитета (Moreau и сар. 2004). Водена и водено-ензимска екстракција уља из сувих кукурузних клица добијених мокрым млевењем коришћењем комерцијалне целулазе Мултифект ГЦ дала је највећи принос уља након кувања смеше клице-пуфер на 122 °C, након чега је уследила инкубација уз мућкање (160 o/min) на 70 °C током 22–24 h (Dickey и сар. 2008). Степен издвајања уља добијен методом водено-ензимске екстракције (72%) је двоструко већи од степена издвајања уља воденом екстракцијом. Предност процеса који укључује водено-ензимску екстракцију је употреба опреме за прераду већих количина кукурузних клица, која се може извести у типичном постројењу за суво млевење (Dickey и сар. 2008).

Водено-ензимска екстракција је прво коришћена за добијање уља из кукурузних клица добијених мокрым млевењем, које садрже 40–50% уља. Овај процес омогућава постизање високог приноса уља са трошковима издвајања уља који су конкурентни трошковима пресовања (Dickey и сар. 2009). С друге стране, метода водено-ензимске екстракције, развијена првенствено за кукурузне клице добијене мокрым млевењем, није била ефикасна за клице добијене сувим млевењем, које садрже само 15–20% уља. Примењени су различити приступи у циљу повећања приноса уља из кукурузних клица добијених сувим млевењем водено-ензимском екстракцијом (Dickey и сар. 2010; 2011; Moreau и сар. 2009b; Wilken и сар. 2016). Ефикасност издвајања уља из кукурузних клица добијених сувим млевењем може се побољшати млевењем клица и кувањем пре водено-ензимске екстракције (Dickey и сар. 2010). Због њихове сувоће, микроталасно зрачење је погодно за загревање ових клица. Након тога, оне се помешају са водом, кувају под притиском, мељу и

инкубирају са комерцијалном целулазом Ацелераза ТМ 1000 (Accellerase<sup>TM</sup> 1000) на 50 °C током 24 h. Пенаста фракција дисперзије, која садржи уље, је сакупљена и центрифугирана да би се одвојило уље. Највећи степен екстракције уља од 49% од укупног садржаја уља постигнут је након модификације поступка претходне обраде кукурузних клица која укључује млевење и сушење у вакууму пре загревања (Dickey и сар. 2010). Међутим, значајна количина уља (око 36% укупног садржаја уља), познатог као фино уље, остаје у воденој фракцији дисперзије и пене и не може да се одвоји центрифугирањем. У циљу даљег побољшања приноса уља, тестиране су различите методе претходне обраде кукурузних клица и дисперговања (Dickey и сар. 2011). Позитиван утицај на принос уља постигнут је третирањем дисперзије кукурузних клица комерцијалном  $\alpha$ -амилазом и глукоамилазом пре третирања целулазом Ацелераза ТМ 1000. Применом најбоље екстракционе методе добијен је принос уља од 61,5% од приноса који се може остварити екстракцијом хексаном.

Пошто је уље концентрисано у пенастој фракцији дисперзије кукурузних клица, већи принос уља се може постићи ако је пена стабилна. Многи протеини са хидрофобним секвенцама, присутни у кукурузним клицама, могу деловати као стабилизатори пене. За сада нема доказа да ензими који се користе у водено-ензимској екстракцији разграђују ове природне стабилизаторе (Dickey и сар. 2009).

Водено-ензимска екстракција је коришћена за добијање уља из комерцијалних кукурузних клица добијених сувим млевењем, које садрже приближно 15–20% уља (на основу суве масе клица) и кукурузних клица из новог, експерименталног ензимског процеса мокрог млевења, такозваног Е-Церм (E-Germ), које садрже приближно 40–50% уља (рачунато на суву масу клица) (Moreau и сар. 2009b). Ензими примењени у овом процесу су целулазе (ГЦ-220 и Мултифект ГЦ) и протеазе (ГЦ-106 и Мултифект Неутрал). Коришћене су три различите методе за рекуперацију уља: само целулаза, целулаза и протеаза са пуферима и целулаза и протеаза са подешавањем рН без пуфера. Поступком развијеним за кукурузне клице добијене мокрым млевењем (Moreau и сар. 2004) у коме су коришћене целулазе ГЦ-220 није добијено уље из кукурузних клица добијених сувим млевењем (Moreau и сар. 2010). Међутим, након претходног третмана кукурузних клица кувањем у пуферу 30 min или микроталасним зрачењем пре екстракције у присуству целулаза, степени екстракције уља су били значајни (до 56,6% и 42,6%, редом). Ради повећања приноса уља, развијен је, такође, нови двостепени процес који укључује третмане са киселим целулазама и алкалним протеазама. Остварени приноси уља из кукурузних клица добијених сувим млевењем и ензимски третираних кукурузних клица (процес Е-Церм) су 50–65%, односно 80–90%. Предност овог двостепеног процеса је елиминисање кувања или сушења клица, чиме се смањују трошкови енергије.

Водено-ензимска екстракција је коришћена и за рекуперацију уља након влажног млевења клица, тј. за повећање садржаја протеина и уља мочењем у

води и мокрим фракционисањем суво млевених кукурузних клица (Wilken и сар. 2016). Два типа кукурузних клица добијених мокрим млевењем у различитим условима квашења, означене као високопротеинске (око 35% уља) и нископротеинске (око 44% уља) клице, одабране су за рекуперацију уља. Водено-ензимска екстракција је изведена у присуству комерцијалних ензима, и то: смеше целулаза и ксиланаза Оптимаш КСЛ (Optimash XL<sup>®</sup>), киселе протеазе Фермген (Fermgen<sup>®</sup>) и базне протеазе Оптимаза (Optimase<sup>®</sup>). Највећи принос уља од 72% од почетног садржаја уља постигнут је у процесу двостепене инкубације.

#### 4.2.3 Добијање уља из кукурузних клица наткритичном екстракцијом

Екстракција наткритичним флуидима је техника издвајања уља из кукурузних клица заснована на коришћењу наткритичног флуида као растварача, чиме се избегава употреба запаљивих и токсичних органских растварача. Ови процеси одликују се великом брзином преноса масе уља у наткритичном флуиду због веће брзине дифузије, мање вискозности и нижег површинског напона у односу на течни органски растварач (Raventós и сар. 2002). То су еколошки прихватљиви процеси који се сматрају „зеленом“ технологијом. Угљеник(IV)-оксид, због својих одличних критичних параметара (31,1 °C и 7,38 МПа), најчешће је коришћени наткритични флуид за екстракцију термички осетљивих једињења (Sahena и сар. 2009). Овај гас није експлозиван и токсичан, безбедан је за руковање, лако доступан, високе чистоће, јефтин, лако се одваја од производа и рециклира без негативног утицаја на животну средину. Способност угљеник(IV)-оксида да екстрахује жељена једињења је резултат његових физичких својстава, као што су мала вискозност и велика густина, који омогућавају његово продирање у биљни материјал и лаку растворљивост (Dunford и сар. 2003). Штавише, угљеник(IV)-оксид је идеалан растварач за екстракцију уља са високо ефикасним издвајањем. Главна предност екстракције наткритичним угљеник(IV)-оксидом је висок квалитет екстрахованих уља која су бистра и са јединственом аромом и укусом. Поред тога, њена предност је у релативно краћем времену екстракције (од максимално 4 h, што зависи од степена исцрпљености уљане сировине), што смањује ризик од деградације уља. Предност је, такође, лако раздвајање растварача од уља променом услова притиска или температуре. Принос уља и ефикасност екстракције наткритичним угљеник(IV)-оксидом из неких уљаних сировина могу да се побољшају њеним хладним пресовањем пре екстракције (Willems и сар. 2008) или спајањем ултразвучне обраде и екстракције наткритичним угљеник(IV)-оксидом (Hu и сар. 2007). Додатно, остатке клица након екстракције наткритичним угљеник(IV)-оксидом, тзв. „брашно кукурузних клица“, карактерише мали садржај уља и смањена активност пероксидазе, што омогућава дуже складиштење и бољи укус и квалитет протеина (Christianson и сар. 1984; Friedrich и Pryde 1984). Због тога овај материјал може да се користи у прехранбеној индустрији као састојак здраве хране или као додатак у припреми разних врста хране, као што су

колачићи, супе, сладоледи и пића (Bebić и сар. 2000; Rebolleda и сар. 2012; Rónyai и сар. 1998). Штавише, својства емулговања, пенушања и способност адсорпције воде одмашћених кукурузних клица побољшани су коришћењем екстракције наткритичним угљеник(IV)-оксидом у присуству етанола као корастварача (Rónyai и сар. 1998). Главни недостатак екстракције наткритичним угљеник(IV)-оксидом су много веће капиталне инвестиције у поређењу са конвенционалним постројењима за екстракцију растварачем (Moreau 2005).

Први поступци екстракције уља из кукурузних клица наткритичним угљеник(IV)-оксидом развијени су средином осамдесетих година прошлог века (Christianson и сар. 1984; List и сар. 1984), када су и патентирани (Christianson и Friedrich 1985). Други истраживачи су показали да додавање етанола (0-10%) наткритичном угљеник(IV)-оксидом може да смањи време екстракције и побољша функционални квалитет екстрахованих протеина клица (Rónyai и сар. 1998).

У литератури има релативно мали број радова о екстракцији уља из кукурузних клица екстракцијом наткритичним угљеник(IV)-оксидом у одсуству корастварача или у њиховом присуству (Bebić и сар. 2000; Christianson и сар. 1984; List и Friedrich 1989; List и сар. 1984; Marinho и сар. 2019; Rebolleda и сар. 2012; Rónyai и сар. 1998; Vigh и сар. 1993; Wilp и Eggers 1991). Прва истраживања су извршена ради поређења квалитета сирових уља добијених екстракцијом сувих и мокро млевених кукурузних клица наткритичним угљеник(IV)-оксидом и конвенционалним методама екстракције (Christianson и сар. 1984; List и Friedrich 1989; List и сар. 1984). Екстракцијом наткритичним угљеник(IV)-оксидом добија се уље светле боје и смањује губитак при рафинацији. Услови наткритичне екстракције у опсегу температуре од 50 до 90 °C и притиска од 55 до 83 МПа уопште не утичу на квалитет сировог уља кукурузних клица (List и сар. 1984). Међутим, састав кукурузног уља зависи од примењене методе искицавања, тако да уље из клица добијених мокрым млевењем садржи мање слободних масних киселина и фосфора, а више токоферола од уља из клица добијених сувим млевењем (List и сар. 1984). Поред тога, примењена техника екстракције уља из кукурузних клица из мокрог млевења изгледа не утиче на њихов састав, јер су уља са сличним садржајима токоферола, слободних масних киселина и неутралног уља добијена наткритичном и конвенционалним методама екстракције (пресовање и двостепени процес претходно пресовање и екстракција хексаном), с тим што су фосфолипиди скоро одсутни у уљима добијеним наткритичном екстракцијом, што је предност са тачке гледишта прераде (List и Friedrich 1989; List и сар. 1984). Кристиансон и сарадници истраживали су екстракције уља из кукурузних клица наткритичним угљеник(IV)-оксидом у опсегу притиска од 34 до 55 МПа и на константној температура од 50 °C (Christianson и сар. 1984). Највећи принос уља кукурузних клица од 23,4% добијен је под притиском од 55 МПа. Због своје светле боје и укуса, добијено уље кукурузних клица је квалитетније и са бољим



карактеристикама складиштења од уља добијеног екстракцијом хексаном и комерцијалног уља кукурузних клица добијеног топлим пресовањем. Запажено је, међутим, да високи притисци изазивају денатурацију протеина, укључујући и оксидационе ензиме. Процес наткритичне екстракције праћен фракционисањем вишестепеном сепарацијом побољшавају квалитет уља пошто се слабо поларни триацилглицероли могу одвојити од јако поларних једињења, као што су вода и слободне масне киселине (Wilp и Eggers 1991). Услови притиска и температуре у сепараторима су одлучујући за фракциону сепарацију. Овим поступком могу да се добију скоро безводна уља са малим садржајем слободних масних киселина, као и уља са високим садржајем токоферола и стерола.

Истраживање екстракције уља из самлевених и просејаних кукурузних клица, добијених мокрим млевењем, наткритичним угљеник(IV)-оксидом под различитим условима екстракције (величина честица <0,8 mm или 0,8–1,4 mm, притисак: 27,0–33,0 МПа и температура: 42–78°C) показало је да клице треба да се мељу, да би се омогућио добар контакт између фаза, али не превише фино, да би се избегло агломерисање честица (Vigh и сар.1993). Ова истраживања показала су да притисак, температура и величина честица утичу на брзину екстракције и укупан принос уља кукурузних клица. Највећи степен екстракције уља (97–99% од укупног садржаја уља) постигнут је у опсегу притиска од 30 до 33 МПа и опсега температуре од 42 до 60 °C. За ситнију фракцију млева треба избегавати примену ниских притисака и високих температура. Бебић (Bebić) и сарадници проучавали су екстракцију уља из кукурузних клица, добијених мокрим млевењем у индустријској производњи скроба, наткритичним угљеник(IV)-оксидом у различитим условима екстракције (Bebić и сар. 2000). Запажено је одлично издвајање уља и мали садржај резидуалног уља у сачми од 0,9%. Сачма има горак укус и благ мирис због мале количине уља и смањене активности пероксидазе (испод 1 U). Штавише, добра функционална и нутритивна својства брашна кукурузних клица и протеинског изолата омогућавају њихову даљу примену.

Екстракција уља из кукурузних клица наткритичним угљеник(IV)-оксидом може да се побољша додавањем корастварача хексана, ацетона или етанола (Marinho и сар. 2019). При екстракцији наткритичним угљеник(IV)-оксидом који протиче константим протоком од 3 ml/min, принос уља из кукурузних клица повећава се са повећањем притиска у опсегу 15–25 МПа на свакој температури у опсегу 45–85 °C, али опада са повећањем температуре. Највећи принос уља од 6,83% постиже се наткритичном екстракцијом при температури од 52 °C и притиску од 23,5 МПа. У овој екстракцији уља из кукурузних клица приметан је утицај растворљивости и густине угљеник(IV)-оксида, јер су ова физичка својства директно повезане са ефектом укрштања (engl. *crossover effect*). У примењеном експерименталном опсегу запажа се линеарна зависност између приноса уља и густине угљеник(IV)-оксида. Додатак корастварача повећава принос уља из кукурузних клица у наткритичној екстракцији на температури од 60 °C и притиску од 25 МПа: максимални принос уља од

13,81% постиже се додавањем етанола, а нешто мањи додавањем ацетона (13,54%) и хексана (11,01%). Најбољи принос уља постигнут етанолом као корастварачем последица је, вероватно, повећане растворљивости уља и способности овог растварача да формира водоничне везе, за разлику од ацетона, који је апротични растварач (Andressa и сар. 2017). Осим тога, предност етанола је у његовој нешкодљивости за људско здравље и прихватљивости са аспекта заштите животне средине због чега је најчешће коришћени корастварач. Док се профили масних киселина уља кукурузних клица добијених наткритичном и Сокслетовом екстракцијом не разликују значајно, антиоксидациона активност екстракта добијених првом методом је већа. Због тога би употреба екстракција уља из кукурузних клица наткритичним угљеник(IV)-оксидом могла бити занимљив начин очувања антиоксидационих својстава овог уља које би се користило у фармацеутске сврхе.

И екстракција уља кукурузних клица, добијених мокрым млевењем, наткритичним угљеник(IV)-оксидом побољшава се у присуству етанола као корастварача. Роњаи (Rónyai) и сарадници су истраживали ову екстракцију на константној температури (42 °C) и притиску (30 MPa) и различитим количинама етанола у воденим растворима (у опсегу од 0–10% од масе угљеник(IV)-оксида) (Rónyai и сар. 1998). Са технолошке тачке гледишта, сврха процеса наткритичне екстракције је била да се одвоји уље од етанола подешавањем одговарајућих параметара сепаратора. Након екстракције, етанол присутан у екстрахованом уљу уклоњен је упаравањем у вакууму на 40 °C. Коришћењем растварача смеше угљеник(IV)-оксида и 7,5% етанола, 92,48% од укупно екстрахованог уља је издвојено у првом сепаратору на 85–90 bar и 30–40 °C, док је 89,16% укупне количине етанола сакупљено у другом сепаратору са мало уља на 20 bar и 20–30 °C. Пошто је количина уља у смеши са етанолом у другом сепаратору релативно мала, етанол може да се рециклира у процес. Повећање количине етанола смањује време екстракције и потрошњу угљеник(IV)-оксида због боље растворљивости уља у присуству етанола, али повећава садржај фосфолипида у уљу. Остварени степен екстракције уља у присуству оптималне количине етанола од 10% износи око 50%, рачунатио на масу сувих кукурузних клица, при потрошњи угљеник(IV)-оксида испод 20 kg/kg сувих клица кукуруза. Садржај етанола у растварачу има велики утицај на брзину екстракције. Повећање количине етанола у течности смањује време екстракције и количину потрошње угљеник(IV)-оксида. Додатак етанола као корастварача имао је позитиван утицај на функционална својства уља кукурузних клица, и то: сензорна својства, садржај емулгатора и састав масних киселина, због чега је оно погодно за примену у прехранбеној индустрији (Rónyai и сар. 1998).

Полуиндустријско постројење за екстракцију наткритичним угљеник(IV)-оксидом коришћено је за екстракцију уља из млевених клица кукуруза, без фракционисања или после фракционисања, како би се проучио утицај услова екстракције (притисак, температура и проток угљеник(IV)-оксида у опсезима



од 35–86 °C, 20–53 MPa и 4–9 kg/h) на принос, брзину екстракције, квалитет и стабилност уља (Rebolleda и сар. 2012). Притисак и температура екстракције имају значајан и позитиван утицај на брзину екстракције, док је утицај протока угљеник(IV)-оксида мање значајан. При притиску од 45,0 MPa и температури од 79 °C добијен је принос уља од 80%. Масени проток угљеник(IV)-оксида није утицао на принос уља у коришћеном опсегу. Добијено уље је доброг квалитета, са нижом киселошћу и повећаном антиоксидационом активношћу. Антиоксидациони капацитет је повезан са температурама екстракције, при чему се садржај токоферола у уљу повећава екстракцијом на вишим температурама. Највећу вредност антиоксидационог капацитета од 34 mol БХТ/kg (БХТ – бутиловани хидрокситолуен) има уље добијено на температури од 84 °C и при притиску од 44 MPa и протоку угљеник(IV)-оксида од 6 kg/h. Оксидациона стабилност уља се побољшава фракционисањем у два линијска сепаратора за одвајање уља у првом сепаратору и водене емулзије (која садржи углавном воду и слободне масне киселине) у другом (Rebolleda и сар. 2012).

Екстракција уља из кукурузних клица наткритичним угљеник(IV)-оксидом комерцијално се користи у компанији „MOR Суперкритикал ЛЛЦ“ (MOR Supercritical LLC Company), чије се полуиндустријско постројење налази у Алентауну (Сједињене Америчке Државе) (Smith и сар. 2013). Ова екстракција уља из кукурузних клица доприноси приходима процеса производње етанола.

#### **4.2.4 Добијање уља из кукурузних клица екстракцијом компримованим пропаном**

Добијање уља из кукурузних клица наткритичним угљеник(IV)-оксидом изводи се при релативно високим притисцима екстракције, што повлачи високе капиталне, оперативне и трошкове одржавања (Sparks и сар. 2006). Алтернатива екстракцији наткритичним угљеник(IV)-оксидом је употреба компримованих растварача, као што је пропан, који је јефтин и нетоксичан (Silva и сар. 2008), захтева нижи притисак екстракције (Sekhon и сар. 2015) и остварују се већи приноси уља при истом радном притиску (Santos и сар. 2015). Пропан спада у раствараче са ниским критичним притиском (4,25 MPa), док је његова критична температура 96,68 °C. Екстракција компримованим пропаном припада екстракцијама растварачем под притиском (Jesus и сар. 2013), које се одигравају при нешто вишим притисцима и температурама, да би растварач остао у течној фази у жељеном стању. У поређењу са гасном фазом, са растварачима у течној фази постижу се веће брзине екстракције, јер су растворљивост и пренос масе већи у течностима. Поред тога, повишене температуре снижавају радну вискозност и површински напон, па се постижу већи приноси у краћем времену екстракције. На крају, процеси екстракције растварачем под притиском сматрају се „зеленим“, јер захтевају много мање количине растварача од других конвенционалних метода (Castejón и сар. 2018; Saini и Keum 2016).

Употреба компримованог пропана за екстракцију биљних уља има неколико предности, као што су његова нетоксичаност, добра растворљивост

уља у њему и гасовито стање при стандардним условима температуре и притиска, што елиминише фазу уклањања заосталог растварача из екстрахованог уља која је присутна у процесу екстракције органским растварачем (Zanqui и сар. 2021). Употреба пропана под притиском као растварача за екстракцију липида је прилично распрострањена. Индустијски, пропан се користи у неколико процеса, као што су суперкритична екстракција резидуалног уља РОСЕ<sup>1</sup> и рафинација биљног уља Солексол (Solexol) (Brignole и Pereda 2013). Коришћење пропана за истовремену екстракцију липида и каротеноида је повољно, јер је добијени екстракт функционална храна богата биоактивним једињењима, као и каротеноидима диспергованим у погодном медијуму за њихову апсорпцију у људском организму.

Компримовани пропан је бољи растварач од наткритичног угљеник(IV)-оксида за екстракцију уља из семена многих уљарица, на пример, из семена конопље (Bear-McGuinness 2018). Процесом екстракције уља компримованим пропаном остварује се већа ефикасност процеса, тј. потребна је мања количина растварача у односу на наткритични угљеник(IV)-оксид, и већи приноси уља добијају се за краће време (Illés и сар. 2000; Nimet и сар. 2011), побољшава кинетика процеса екстракције (Freitas и сар. 2008) и добија се квалитетније биљно уље (Hamdan и сар. 2008). Ово се објашњава бољом растворљивошћу биљних уља у пропану него у угљеник(IV)-оксиду (Ndiaye и сар. 2006). Ови ефекти су примећени код екстракције уља из семена грожђа (Freitas и сар. 2008), сусама (Nimet и сар. 2011), сунцокрета (Pederssetti и сар. 2011), уљане репице (Corso и сар. 2010), конопље (Grijo и сар. 2019) и палме бару (*Dipteryx alata vogel*) (Fetzer и сар. 2018) компримованим пропаном. Међутим, у литератури недостају подаци о екстракцији уља из кукурузних клица компримованим пропаном и утицају параметара екстракције на добијање уља.

Азеведо (Azevedo) и сарадници су истраживали екстракцију уља из кукурузних клица компримованим пропаном у опсегу температуре (20–60 °C), притиска (20–100 bar), величине честица (0,95–2,21 mm) и времена задржавања (10–90 min) у полушаржном процесу као алтернатива традиционалној екстракцији органским растварачима (Azevedo и сар. 2021). Поред тога, анализирани су профили масних киселина, садржај слободних масних киселина, укупни садржај фенола, антиоксидативна активност и физичкохемијска својства добијеног уља. Температура и притисак нису имали утицаја на принос уља, па су истраживања спроведена при најнижој температури (20 °C) и најмањем притиску (20 bar). Повећање времена задржавања и смањење величине честица позитивно су утицали на принос уља. Највећи принос уља кукурузних клица компримованим пропаном 38,4% постигнут је из честица величине 0,95 mm за 30 min на 20 °C и 20 bar. Највећи принос укупних фенола од 29,89 mg ГАЕ/100 g уља добијен је екстракцијом кукурузних клица добијених мокрим млевењем на 60 °C и 100 bar. Генерално, притисак је позитивно утицао на физичкохемијска својства, укупни садржај

---

<sup>1</sup> Енгл. Residual Oils Supercritical Extraction (ROSE).

фенола и антиоксидациону активност уља екстрахованих пропаном, што указује да се повећањем притиска може побољшати квалитет уља кукурузних клица. Антиоксидациона активност овог уља је у корелацији са њиховим укупним садржајем фенола и ближа је активностима уља добијеним хексаном.

### 4.3 Добијање уља из кукурузних влакана

Кукурузна влакна су споредни производ мокрог млевења кукурузног зрна, обогаћена перикарпом (Moreau и сар. 1996). Садржај уља (које се може екстраховати хексаном) у кукурузном зрну, мекињама и влакнима зависи од тврдоће ендосперма и креће се у опсегу од 1,84% до 3,14% (Moreau и сар. 1999а). Познато је да кукурузна влакна садрже 2–3% уља, при чему се претпоставља да се ова мала количина уља може приписати контаминацији влакана малом количином кукурузних клица (Moreau и сар. 2009а). Уље од кукурузних влакана, добијених мокрым млевењем зрна, први пут је добијено у другој половини 1990-их екстракцијом хексаном или наткритичним угљеник(IV)-оксидом (Moreau и сар. 1996, 1998, 1999а).

Екстракција уља из немлевених и самлевених кукурузних влакана хексаном извршена је при односу растварача и влакана 10:1 ml/g на 25 °C за 1 h уз мућкање (Moreau и сар. 1996; 1998). Из немлевених кукурузних влакана екстраховано је врло мало уља (0,31%), док је из млевених кукурузних влакана са честицама величине од 20 меша остварен шест пута већи принос уља (1,69%). Што су кукурузна влакна финије млевена (30–80 меша), више је уља екстраховано; принос уља из најситнијих честица влакана, величине 80 меша, износио је 3,33%. Продужење времена екстракције уља из кукурузних влакана величине 20 меша на 18 h у Сокслетовом апарату (2,05%) или на 25 °C (1,78%) или повећање температуре екстракције на 65 °C (1,67%) није значајно повећало принос екстрахованог уља. Млевање кукурузних влакана повећава принос екстрахованих ферулатних естара хексаном за 33% и 89% у случају влакана од 20 и 80 меша, редом. Принос уља из немлевених влакана је веома мали (0,31%), али је садржај ферулатних естара у уљу око 29%. Сокслетова екстракција влакана од 20 меша повећава количину екстрахованог уља за 21%, али смањује концентрацију ферулатних естара у уљу за 24% у поређењу са екстракцијом на 25 °C за 1 h. У суштини, сво уље и сви ферулатни естри се екстрахују хексаном на 25 °C током 1 h.

Убрзаном екстракцијом уља из млевених кукурузних влакана етанолом на 50 °C и 6,9 МПа постигнут је принос уља од 27,2%, који је већи од приноса уља хексаном (2,36%), као и у случају млевених кукурузних зрна и већине биљних материјала (Moreau и сар. 2007).

Екстракција уља из немлевених и самлевених кукурузних влакана наткритичним угљеник(IV)-оксидом извршена је при протоку угљеник(IV)-оксида 2,5 ml/min на температури од 40 °C и притиску од 69 МПа током 25 min (Moreau и сар. 1996). Екстракцијом из немлевених кукурузних влакана добијено је око 50% више уља (0,48%) него екстракцијом хексаном, док је

наткритична екстракција млевених кукурузних влакана од 20 меша и 80 меша дала нешто мање приносе уља (1,47% и 2,91%, редом) од екстракције хексаном. Млевење повећава принос ферулатних естара из влакана од 20 меша и 80 меша за 33% и 300%, редом.

Главна компонента уља кукурузних влакана су триацилглицероли, а затим естри ферулата (6,70% рачунато на масу уља), фитостероли (1,92%), слободне масне киселине (2,86%) и стеролни естри (9,05%) (Moreau и сар. 1996). Међу различитим класама фитостерола у уљу кукурузног влакна, добијеном из алеуронског слоја, доминирају ферулат-фитостеролни естри (преко 95%), слободни фитостероли (60%) и фитостеролни естри масних киселина (90%) (Singh и сар. 2001). Од токоферола, откривена су само два, и то:  $\gamma$ -токоферол са малим садржајем (0,04%) и  $\alpha$ -токоферол у траговима.

Због малог садржаја уља у кукурузним влакнима, екстракција уља и његових фитостеролних једињења је неефикасна и може бити скупа (Singh и Moreau 2003). Много напора је учињено у прошлости да би се екстракција уља из кукурузних влакана побољшала и учинила економичном, као што су обогаћивање уља и фитостерола флотацијом (Singh и Moreau 2003) и различите физичке и хемијске претходне обраде кукурузних влакана, на пример, разблаженом киселином или ензимима (Singh и сар. 2003). Преглед различитих технологија добијања кукурузних влакана и њихов утицај на принос уља дат је у табели 4.3. Види се да се принос уља из кукурузних влакана може повећати применом неколико технологија. Преко 90% уља кукурузног влакна налази се у алеуронском слоју, што је 40% фракције грубих влакана перикарпа. Алеуронски слој у зрну већине хибрида жутог кукуруза зубана налази се директно испод ткива перикарпа. Током мокрог млевења зрна кукуруза, алеуронски слој завршава у фракцији кукурузних влакана. Ако би овај слој могао да се одвоји од фракције кукурузних влакана, добио би се обогаћени извор уља кукурузних влакана и фитостеролних једињења, што би могло да учини њихову екстракцију ефикаснијом и јефтинијом (Singh и Moreau 2003). Уље у алеуронском слоју налази се у појединачним уљним органима. При мокром млевењу, са смањењем величине честица и разарањем уљних органа, ослобођају се уљне капи, које због своје мале густине, плутају по површини водене фазе одакле могу да се покупе флотацијом. Синг и сарадници су потврдили да флоатација може да се користи за обогаћивање уља и фитостерола у фракцији кукурузних влакана (Singh и Moreau 2003). Међутим, да би се постигло обогаћивање и добар степен екстракције уља и фитостерола, величина честица влакана мора бити мања од 100  $\mu\text{m}$ , што може да буде ограничавајући фактор за овај концепт.

Претходном обрадом кукурузних влакана разблаженом сумпорном киселином или глукозидазама уклањају се нелипидне компоненте влакана, производећи фракције обогаћене уљем које би требало да буду подложније ефикасној и јефтиној екстракцији уља (Singh и сар. 2003). Киселина и ензими значајно повећавају садржај уља кукурузних влакана и његових фитостеролних једињења хидролизом (и уклањањем) скроба и полисахарида ћелијског

зида из кукурузних влакана добијених мокрым млевењем (табела 4.3). Двостепена обрада кукурузних влакана киселином и ензимом у великој мери концентрише уље кукурузних влакана и њихових фитостеролних компоненти, у поређењу са једноступеном обрадом само киселином или само ензимима. У зависности од третмана, концентрација уља у резидуалном чврстом материјалу повећава се са 0,3% на 10,8%, док је укупна концентрација фитостерола повећана са 19,8 mg/g на око 1256 mg/g влакана у поређењу са необрађеним влакнима. Потребно је урадити детаљну економску анализу процеса да би се проценила изводљивост употребе ензима, киселине или њихове комбинације за повећање садржаја уља у кукурузним влакнима.

Табела 4.3 Преглед различитих технологија добијања кукурузних влакана и њихов утицај на принос уља (Moreau 2005)

| Фракција                                       | Технологија                                                       | Принос уља, g/100g |
|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Бела влакна (перикарп и ендосперм)             | Конвенционално мокро млевење                                      | 1,72               |
| Влакна (перикарп)                              | Конвенционално мокро млевење                                      | 1,09               |
| Влакна (ендосперм)                             | Конвенционално мокро млевење                                      | 0,54               |
| Мекиње                                         | Конвенционално мокро млевење                                      | 1,32               |
| „Брза“ влакна (перикарп)                       | Брзи процес („Квик фајбер“) <sup>а</sup>                          | 1,24               |
| Алеуронски слој                                | Ручно одвојен                                                     | 5,93               |
| Алеуронски слој                                | Издавање алеуронског слоја флотацијом                             | 3,30               |
| Влакна (перикарп)                              | Лабораторијски процес мокрог млевења                              | 0,61               |
| Бела влакна (перикарп и ендосперм)             | Конвенционално мокро млевење у лабораторији                       | 2,09               |
| Бела влакна (перикарп и ендосперм)             | Лабораторијско мокро млевење са гасовитим SO <sub>2</sub>         | 1,98               |
| Бела влакна (перикарп и ендосперм)             | Лабораторијско алкално мокро млевење                              | 7,51               |
| Бела влакна (перикарп и ендосперм)             | Лабораторијско наизменично млевење и динамичко мочење             | 1,82               |
| Елузивна влакна                                | Елузивни процес за суво млевење у производњи етанола <sup>б</sup> | 4,40               |
| Влакна претходно термички обрађена             | Конвенционално мокро млевење                                      | 1,67               |
| Влакна претходно обрађена киселином и ензимима | Конвенционално мокро млевење у лабораторији                       | 7,90               |
| Бела влакна мочена амонијум-сулфатом           | Конвенционално мокро млевење у лабораторији                       | 1,73               |

<sup>а</sup> Брзи процес за уклањање перикарпних влакана (тзв. брза влакна) користећи флоатацију влакана у кашу пре ферментације у процесу сувог млевења кукурузних зрна (енгл. quick fiber process). <sup>б</sup> Процес одвајања влакана просејавањем и слутриацијом (у струји ваздуха).

Иако је екстракција уља из кукурузних влакана другим растварачима и наткритичним угљеник(IV)-оксидом изводљива, у већини досадашњих истраживања коришћена је екстракција хексаном. Након екстракције уља из млевених кукурузних влакана, мисцела се упарава загревањем под вакуумом, а резидуално одмашћено влакно је доступно за друге примене. Након што се хексан уклони десолвентизацијом, резидуално влакно може да се поново екстрахује алкалним водоник-пероксидом да би се добио гумаст производ од кукурузних влакана (Doner и сар. 1998), класа растворљивих, високо разгранатих арабиноксилана (Cai и сар. 2021), или да се намеша са другим компонентама (неекстрахована кукурузна влакна и вода од мочења кукурузне глутенске сточне хране, уобичајени копроизвод мокрог млевења кукуруза (Singh и сар. 2000b). Абас (Abbas) и сарадници регистровали су патент који описује „зелени“ процес за производњу уља из кукурузних влакана екстракцијом етанолом (Abbas и сар. 2008).

По хемијском саставу, уље кукурузних влакана разликује се од комерцијалног кукурузног уља. Док комерцијално кукурузно уље садржи око 1% фитостерола (биљних стерола), уље кукурузних влакана садржи 10-15% фитостерола (Moreau и сар. 1996). Уље кукурузних влакана садржи највиши ниво природних фитостерола и фитостанола од свих познатих биљних екстраката (Hicks и Moreau 2001), као и од кукурузних мекиња (Moreau и сар. 1996, 1999b). Иако су и кукурузна влакна и кукурузне мекиње фракције зрна обогаћене перикарпом, чини се да је највећи део ферулатно-фитостеролних естара само у кукурузним влакнима (фракција мокрог млевења) (Moreau и сар. 1999b). Стиче се утисак да су комерцијална кукурузна влакна најбоља индустријска сировина за производњу уља богатог ферулатно-фитостеролним естрима, као и да она имају већи садржај природног ситостанола од било ког другог биљног материјала (Moreau и Hicks 2006; Moreau и сар. 1999b). Уље кукурузних влакана има високе садржаје три потенцијалне фитостеролне компоненте за снижавање холестерола: ферулатно-фитостеролне естре (3–6%), слободне фитостероле (1–2%) и фитостеролно-маснокиселинске естре (7–9%) (Moreau и сар. 1999a).

Неколико клиничких студија показале су да дневно уношење 1–2 g фитостерола у људски организам може да смањи ниво холестерола липопротеина ниске густине у крви за 10–15% (Moreau и сар. 2009a). Показано је да додатак уља кукурузних влакана у исхрану групе испитаника смањује ниво укупног холестерола у плазми за 29% у поређењу са контролном групом, док су ферулат-фитостанил естри и ситостанол смањили ниво холестерол за 15%, односно 14% (Jain и сар. 2008). Ови резултати утицали су да у свету порасте интересовање за фитостероле током деведесетих година прошлог века и доведе до појаве комерцијалних производа обогаћених фитостеролима. Први фитостерол нутрацеутик, маргарин под називом Бенекол (Benecol), појавио се у Финској 1995. године. Америчка управа за храну и лекове (Food and Drug Administration) одобрила је продају маргарина обогаћених фитостеролом у Сједињеним Америчким Државама 2001. године, након чега је уследило

одобрење других врста функционалне хране обogaћене фитостеролом (Moreau 2003). Тих година, регистрован је релевантни патент који покрива процес екстракције уља из кукурузних влакана, састав екстракта и примена за снижавање холестерола (Moreau и сар. 1998), као и патенти који штите алтернативне процесе за добијање других производа од кукурузних влакана, као што су поступак екстракције моносахарида и њихове сепарације (Buchanan и сар. 2002a) и екстракције арабинооксилаана и добијање његових нових естара и етара (Buchanan и сар. 2002b).

## **4.4 Добијање уља из кукурузне цибре**

### **4.4.1 Методе издавања уља из кукурузне цибре**

Иако различите фракције кукурузне цибре могу да се користе као сировина за добијање уља, најчешће се користи сува кукурузна цибра са растворљивим материјама, док се влажна цибра и кондензоване растворене супстанце из процеса дестилације веома ретко користе. Садржај уља у сувој кукурузној цибри са растворљивим материјама креће се од 9,1% до 14,1%, зависно од поступка прераде и сорте кукуруза (Liu 2011). У производњи биоетанола која укључује поступак сувог млевења, из 100 kg кукурузног зрна добија се око 40,24 l етанола и 32,13 kg суве кукурузне цибре са растворљивим материјама (El-Hack и сар. 2015). У Сједињеним Америчким Државама у 2019. години, из 22,6 милиона тона цибре добијено је 1,85 милиона тона уља (USDA 2020).

Уље се обично добија из суве кукурузне цибре екстракцијом растварачем или наткритичним угљеник(IV)-оксидом. Иако су прва истраживања добијања уља из суве кукурузне цибре почела крајем XX века, постоји само неколико научних радова који се баве овом проблематиком. Синг и Черијан (Cheryan) проучавали су екстракцију уља етанолом из суве кукурузне цибре из фабрике етанола сувим поступком (Singh и Cheryan 1998). Као главни производ ове фабрике, етанол је коришћен као екстракционо средство. Екстракција је изведена на 50 °C током 30 min, уз мешање и у односу етанол/сува кукурузна цибра од 2 до 10 ml/g. Оптимална количина етанола била је 6 ml/g када је добијено 66,3 mg уља/g суве кукурузне цибре, што одговара 50% укупног садржаја уља у сувој кукурузној цибри. Хексан је коришћен у екстракцији уља из комерцијалне влажне кукурузне цибре и кондензованих растворених супстанци (Nouredдини и сар. 2009). Употреба етанола је била посебно корисна у случају влажне кукурузне цибре са малим садржајем уља (око 1–2% уља или 9–11% рачунато на суву масу). При оптималном односу растварач/супстрат од 0,20 g/g, приноси уља су  $12,0 \pm 0,8\%$  из кондензованих растворених супстанци и  $9,8 \pm 0,6\%$  из влажне кукурузне цибре. Поред тога, време екстракције има веома значајан утицај на принос уља. Принос уља из влажне кукурузне цибре после 30 min је 9,8%, док принос уља из кондензованих растворених супстанци после 50 min износи 12,7%.

Ефикасно издвајање уља из суве кукурузне цибре може се постићи екстракцијом наткритичним угљеник(IV)-оксидом (Ciftci и сар. 2012; Winkler и сар. 2007). Штавише, вредна липидна једињења могу да се издвоје из добијеног уља пре његове конверзије у биодизел, што повећава економску вредност суве кукурузне цибре. Кукурузно уље екстраховано наткритичним угљеник(IV)-оксидом садржи више фитостерола него уље екстраховано хексаном, док је растворљивост токола и каротеноида слична у оба растварача (Ciftci и сар. 2012). Екстракција уља из суве кукурузне цибре наткритичним угљеник(IV)-оксидом и добијање жељених компоненти истраживане су при протоку угљеник(IV)-оксида од 1 l/min при различитим притисцима и температурама. Највећи принос уља од 9,2% (82% приноса уља добијеног Сокслетовом екстракцијом петрол-стром за 5 h) добијен је на 49,6 МПа и 70 °С током 340 min. Количина фитостерола, токохроманола и каротеноида у екстрахованом уљу износила је 15,904 g/kg, 1,538 g/kg и 0,107 g/kg, редом. Винклер (Winkler) и сарадници су објавили да је укупан садржај уља у сувој кукурузној цибри добијен екстракцијом хексаном током 24 h био 12,7%, док је принос уља од 12,5% остварен екстракцијом наткритичним угљеник(IV)-оксидом на 55 МПа, 80 °С и протоку угљеник(IV)-оксида од 2 l/min током 60 min (Winkler и сар. 2007).

Уља екстрахована убрзаном екстракцијом хексаном из „танке“ течне, суве и цибре са додатим раствореним материјама садрже више слободних масних киселина (6,81–20,13%) од уља самлевоног кукурузног зрна (2,28%) (Moreau и сар 2011). Садржај фитостерола у уљима суве цибре (8,9–17,3 mg/g уља) (Winkler и сар. 2007) је већи од садржаја у већини комерцијалних биљних уља, као што су сојино (1–3,5 mg/g), сунцокретоно (3,5–4 mg/g) и репичино (5–7 mg/g) (Gunstone и сар. 1986). Уља екстрахована из суве цибре Сокслетовом и убрзаном екстракцијом етанолом садрже 0,73 mg/g и 0,76 mg/g укупних токоферола, редом (Winkler и сар. 2007), што је слично садржају у уљима екстрахованим хексаном и етанолом из млевеног зрна кукуруза, али је већи него у уљима екстрахованим из кукурузних мекиња и клица (Moreau и Hicks 2005). Садржај укупних стерола у сувој, „танкој“ течној и сувој цибри са додатим раствореним материјама прилично је константан у шест различитих постројења и налази се у опсегу од 1,78% до 2,58%, рачунато на масу екстрахованог уља (Moreau и сар 2011). Главни токофероли и токотриеноли у уљима екстрахованим из млевеног кукурузног зрна и цибри су  $\gamma$ -токоферол, са малим количинама  $\alpha$ - и  $\delta$ -токоферола и количинама у траговима  $\alpha$ - и  $\delta$ -токотриеноли (Moreau и сар 2011), што је већ раније показано за уља из млевеног кукурузног зрна (Moreau и Hicks 2006) и суве цибре са додатим раствореним материјама (Winkler и сар. 2007).



## 4.5 Поређење различитих метода екстракције уља

Квалитет и количина кукурузног уља зависи од примењене методе екстракције. Свака метода екстракције има предности и недостатке који су укратко сумирани у табели 4.4.

Табела 4.4 Поређење различитих метода екстракције кукурузног уља

| Метода                                       | Предности                                                                                                                                                                            | Недостаци                                                                                                                                                                   |
|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Пресовање                                    | Погодан за велики капацитет<br>Једноставна, сигурна и корисна за сировине са великим садржајем уља                                                                                   | Заостало уље у погачи<br>Мали принос уља<br>Често скидање и чишћење пужне пресе<br>Високи енергетски захтеви                                                                |
| Екстракција хексаном                         | Ефикасност<br>Високи приноси уља<br>Погодна за сировине са малим и средњим садржајем уља                                                                                             | Еколошки непогодан<br>Ниска безбедност<br>Потенцијални здравствени ризици<br>Значајне капиталне и оперативне инвестиције<br>Низак квалитет уља                              |
| Екстракција етанолом                         | Ефикасност<br>Веома добар квалитет уља и сачме<br><br>Погодна за добијање уља из споредних производа из производње етанола сувим поступком<br>Полу „зелени“ процес                   | Скупа и хазардна опрема<br>Непогодан за континуални процес<br>Висок притисак и висока температура (изнад температуре кључања етанола)<br>Скупо уклањање растварача из сачме |
| Водена екстракција                           | Економичан и еколошки повољан („зелени“ процес)                                                                                                                                      | Неефикасност<br>Низак квалитет уља<br>Непријатан мирис уља                                                                                                                  |
| Водено-ензимска екстракција                  | Благои услови реакције<br>Мали оперативни трошкови<br>Висок принос уља<br>Веома добар квалитет уља<br>Повољан за животну средину и без ризика по здравље („зелени“ процес)           | Висока цена ензима                                                                                                                                                          |
| Екстракција наткритичним угљеник(IV)-оксидом | Безбедан, није отрован и експлозиван<br>Висококвалитетна уља<br>Добар принос уља<br>Ниска цена и лака доступност CO <sub>2</sub><br>Једноставно уклањање из производа за екстракцију | Скупа опрема за рад под високим притиском<br>Високи капитални и оперативни трошкови                                                                                         |

Хладно и топло пресовање су традиционалне технике за издвајање уља из уљаних сировина, које су погодне за постројења великог капацитета. Ово је једноставан процес који не захтева употребу токсичних и опасних хемикалија. Међутим, овај процес има два озбиљна недостатка: значајна количина уља (око 4–6%) остаје у погачи и пужну пресу треба врло често расклапати и чистити због карбонизације скроба. Због тога, пресовање се замењује екстракцијом растварачем. Међутим, интересовање за пресовање је од недавна порасло за добијање нутрацеутских уља.

Екстракција уља растварачем је најефикаснија и економски најпогоднија метода за добијање уља из сировина са високим и средњим садржајем уља. Органски растварачи, као што су хексан и петрол-етар се обично користе као растварачи у процесу екстракције. Конвенционално, уља из различитих сировина током дужег времена екстрахована су хексаном. Иако ова метода омогућава постизање високих приноса уља, употреба органских растварача има неколико недостатака, као што су еколошки, безбедносни и здравствени ризици, високи капитални и оперативни трошкови и низак квалитет уља и сачме. Строги захтеви емисије хексана које је издала ЕПА 2001. године усмерили су истраживања алтернативних растварача за екстракцију уља као што су алкохоли, вода и суперкритични флуиди. Од алкохола, најчешће се користи етанол због високе ефикасности растварача и веома доброг квалитета добијеног уља и сачме. Међутим, етанол није ефикасан као растварач на атмосферском притиску, па се екстракција етанола врши под притиском и изнад температуре кључања етанола. Ови услови екстракције су неповољни јер је опрема скупља и опаснија у односу на рад под атмосферским притиском. Такође, компликовано је и увођење уљаних сировина у континуирани процес.

Коришћење воде као растварача за екстракцију (водена екстракција) је повољно са економског и еколошког становишта. Водена екстракција се заснива на разбијању ткива материјала топлотом како би се омогућило одвајање уља. У сувом процесу, материјал који садржи уље се загрева, па се липиди топе и одвајају. Мокри процес обухвата три фазе: млевење уљане сировине, кување у загрејаној води и одвајање уља помоћу пресе или центрифуге. Међутим, главни недостаци водене екстракције су неефикасност процеса и низак квалитет добијеног уља, јер висока температура доводи до деградације ароме уља, односно до загревања или чак мириса изгорелог.

Водена екстракција уља може да се побољша коришћењем ензима који хидролизују полисахариде и протеине, који формирају ћелијски зид или телесну мембрану ћелија и липида. Водено-ензимска екстракција уља се заснива на активности ензима који разграђује ћелијски зид уљарица и прекида липополисахариде и липопротеинске комплексе који смањују принос уља услед формирања емулзија. Овај процес представља симултану сепарацију уља и протеина, која укључује припрему дисперзије фино млевеног семена у води и његово раздвајање на водену фазу, уље и чврсте материје. То је нова и ефикасна техника за екстракцију уља. Повећање приноса уља је резултат присуства ензима који су изазвали поремећај ћелијских зидова и уљних органа.

Водено-ензимска екстракција уља има многе предности као што су благи услови процеса, ниски оперативни трошкови, висок принос уља и хемијски састав сличан уљу екстрахованог хексаном са малим садржајем слободних масних киселина. Количина токоферола, токотриенола и фитостерола је умерена, а лутеин и зеаксантин су присутни у великим количинама, што уље чини погодним за унапређење здравља. Уље је светло жуте боје и јачег пријатног мириса. Погодност за животну средину, безбедност и одсуство здравствених ризика допринели су да се водено-ензимска екстракција уља прогласи за „зелену” методу екстракције. Међутим, главни недостатак ове методе је висока цена ензима, тако да су потребна даља истраживања у смислу поновљене употребе ензима и оптимизације параметара процеса.

Наткритична екстракција је нова техника за екстракцију уља која користи наткритични угљеник(IV)-оксид као растварач уместо органских растварача. Угљеник(IV)-оксид је безбедан, нетоксичан, неексплозиван, јефтин, лако доступан и једноставно се издваја из производа екстракције. Главна предност угљеник(IV)-оксида је добијање висококвалитетних уља, али његов главни недостатак су велика капитална улагања у поређењу са конвенционалним процесом због скупе опреме за услове високог притиска.

Уље из суве кукурузне цибре екстраховано је Сокслетовом и убрзаном екстракцијом хексаном или етанолом и екстракцијом наткритичним угљеник(IV)-оксидом (Winkler и сар. 2007). Приноси уља Сокслетовом екстракцијом хексаном и екстракцијом наткритичним угљеник(IV)-оксидом су слични (12,67% и 12,50%, редом) (табела 4.1) и нешто већи од приноси уља убрзаном екстракцијом хексаном (11,15%), али због веће варијабилности приноса ове разлике нису статистички значајне. Принос уља убрзаном екстракцијом етанолом је 17,55%, али је много већи принос уља постигнут Сокслетовом екстракцијом етанолом (32,73%). Дуже време Сокслетове екстракције у односу на убрзану екстракцију растварачем објашњава уочену разлику у приносу. Независно од технике екстракције, значајно већи принос уља кукурузне цибре остварује се етанолом него хексаном, што је приписано високој поларности етанола, који, вероватно, екстрахује не само липидне него и неке нелипидне компоненте. Изгледа да се већи принос уља суве цибре постиже на вишој температури, мада он може да зависи и од порекла суве цибре. Екстракцијом уља из суве цибре при различитим односима етанола и цибре (ml/g) од 2:1 до 10:1 на 50 °C за 30 min постигнути су приноси уља од 4,2–6,9% (Singh и Cheryan 1998), који су значајно нижи од приноса уља убрзаном екстракцијом етанолом на 50 °C за само 5 min (Winkler и сар. 2007). Синг и сарадници су објавили веће приносе уља, у опсегу од 8% до 15%, из узорака суве цибре из шест различитих погона за производњу горива и пића, користећи убрзану екстракцију хексаном (Singh и сар. 2001).

Садржај фитостерола, токоферола и токотриенола у уљима кукурузног порекла зависи од технике екстракције, врсте растварача, као и од врсте сировине (цело зрно, мекиње или клице) и технике млевења зрна (Winkler и сар. 2007). Садржај фитостерола у уљима суве цибре је већи у уљима екстрахо-

ваним хексаном и наткритичним угљеник(IV)-оксидом (15,8–17,3 mg/g уља) него у уљима добијеним етанолом (8,9–11,4 mg/g уља). Узимајући у обзир принос уља, највећи принос фитостерола добија се Сокслетовом екстракцијом етанолом. Уље кукурузних влакана има приближно 10 пута већи садржај фитостерола од комерцијалног кукурузног уља (Moreau и сар. 1996). Садржај фитостерола у уљима суве цибре, добијеним различитим техникама, осим у уљу добијеном Сокслетовом екстракцијом етанолом (Winkler и сар. 2007), већи је од садржаја у сировом уљу екстрахованом хексаном из кукурузних клица (9,7 mg/g уља, 0,97%) (Moreau и Hicks 2005), као и у комерцијалним кукурузним уљима (Phillips и сар 2002; Verleyen и сар. 2002). Међутим, вредности приноса уља могу да варирају у зависности од фактора, као што су сорта кукуруза и услови раста и прераде (Winkler и сар. 2007). Уља суве цибре добијена хексаном и наткритичним угљеник(IV)-оксидом имају већу количину токоферола и токотриенола (1,6–1,8 mg/g уља) од уља екстрахованих етанолом (Winkler и сар. 2007). Узимајући у обзир принос уља, највећи принос токоферола и токотриенола из суве цибре добија се Сокслетовом екстракцијом хексаном или етанолом (0,23–0,24 mg/g), затим екстракцијом наткритичним угљеник(IV)-оксидом (0,21 mg/g) и убрзаном екстракцијом хексаном (0,18 mg/g) и етанолом (0,13 mg/g) (Winkler и сар. 2007).

Истраживање водене, водено-ензимске и екстракције уља кукурузних клица хексаном показало је да је хексан ефикаснији екстрагенс од воде у одсуству или присуству различитих ензима (Moreau и сар. 2004). Воденом екстракцијом постиже се принос уља од само 15,3% од приноса оствареног хексаном за значајно дуже време (20 h). Принос уља у водено-ензимској екстракцији износи од 32,3% до 81,7% од приноса оствареног хексаном у зависности од врсте ензима. Највећу активност показују ензими целулазе (Multifect GC и Celluclast 1.5L) са релативним приносом од преко 80%, док су ензими ксиланазе (54,0-65,6%), пектиназе (34,9%) и протезе (око 33%) мање активни. Принос уља водено-ензимском екстракцијом у присуству целулаза већи од 90% постигнут је при четвороструком повећању запремине центрифугалних епрувета, што је приписано мањим губицима уља. Уља добијена хексаном или водено-ензимском екстракцијом имају сличан маснокислини састав и мали садржај слободних масних киселина. Користећи ензим целулазу, постигнут је двоструко већи принос уља кукурузних клица водено-ензимском (степен екстракције 87%) него воденом (37%) екстракцијом под сличним оперативним условима (Dickey и сар. 2008).

Примењена техника екстракције утиче на квалитет уља кукурузне цибре. Након уклањања растварача, уља добијена Сокслетовом и убрзаном екстракцијом хексаном и наткритичним угљеник(IV)-оксидом су провидна и јарко жуте боје. Етанолни екстракти суве цибре су тамно браон боје, а вискозни и нехомогени након уклањања растварача. (Winkler и сар. 2007)

## 4.6 Оптимизација екстракције уља

Оптимизација параметара процеса за добијање кукурузног уља је од посебног значаја за повећање приноса уља, побољшање квалитета уља и смањење оперативних трошкова. У ту сврху, статистичке технике су веома корисне и ефикасне, јер одређују појединачне и комбиноване ефекте процесних фактора на жељени одговор извођењем релативно малог броја експеримената. Из добијене зависности одзива (најчешће приноса уља) од процесних фактора лако могу да се одреде оптимални услови за постизање највећег приноса уља. Други приступ за одређивање оптималних услова процеса је тзв. експериментална оптимизација, која се заснива на оптимизацији сваког процесног фактора, док остали остају непромењени. Генерално, оптимизација процеса екстракције кукурузног уља се ретко проучавала и само неколико истраживача је применило технике статистичке оптимизације. Тако, оптимизацију екстракције уља из млевеног зрна кукуруза радили су само Квиатковски (Kwiatkowski) и Черијан (Kwiatkowski и Cheryan 2002). Још неколико истраживања имало је за циљ оптимизацију издвајања уља из кукурузних клица (Bebić и сар. 2000; Li и сар. 2015; Rebolleda и сар. 2012; Stamenković и сар. 2020; Vigh и сар. 1993) и споредних производа из производње етанола (Ciftci и сар. 2012; Nouredдини и сар. 2009). Треба истаћи да је најчешће оптимизована екстракција уља наткритичним угљеник(IV)-оксидом (Bebić и сар. 2000; Ciftci и сар. 2012; Nouredдини и сар. 2009; Rebolleda и сар. 2012; Vigh и сар. 1993).

### 4.6.1 Оптимизација мацерације млевеног зрна кукуруза етанолом

Квиатковски и Черијан су користили ортогоналне полиномне контрасте значајних ефеката у комбинацији са експерименталном оптимизацијом екстракције уља из млевеног кукурузног зрна етанолом, да би одредили оптималне услове екстракције (Kwiatkowski и Cheryan 2002). Експерименти су изведени при следећим условима екстракције: температура 25–70 °C, концентрација етанола 70–100% в/в, однос етанола и чврсте материје 2–8 ml/g кукуруза и време екстракције 15–120 min. На основу анализе варијансе урађене само за концентрацију етанола и однос етанол/зрно, најзначајнији утицај на принос уља имала је концентрација етанола, а затим однос етанол/зрно и њихова линеарна интеракција. Установљени су оптимални услови екстракције: 50 °C, концентрација етанола 100% в/в, однос етанол/зрно 4 ml/g и време екстракције 30 min, када је добијени принос уља био 3,3 g/100 g што одговара степену екстракције уља од 70%. Исти принос уља је добијен коришћењем 95% етанола и односа етанол/зрно од 8 ml/g. Ови услови нису означени као оптимални иако је 95% етанол много јефтинији, јер је коришћена дупла количина етанола, што је изазвало веће нето трошкове рекулерације растварача. Унакрсном тростепеном екстракцијом, где је уље екстраховано из рециклисаног кукурузног зрна свежим етанолом, постигнут је принос уља од 4,5 g/100 g, што одговара степену екстракције уља од 93%. Када се

рециклисани етанол користи за вишестепену екстракцију уља из свежег кукурузног зрна, етанол апсорбује влагу из зрна у узастопним степенима, што заузврат смањује принос уља и повећава неуљне компоненте у екстракту.

#### 4.6.2 Оптимизација мацерације кукурузних клица хексаном

Стаменковић и сарадници оптимизовали су екстракцију уља из самлевених кукурузних клица хексаном поступком мацерације у опсегу температуре од 20–70 °C, односа растварач/клице од 3:1 ml/g до 10:1 ml/g и времена трајања мацерације од 1 min до 5 min, који обухвата периоде брзе и споре екстракције и фазу засићења (Stamenković и сар. 2020). Оптимизација је извршена применом комбинације методологије површине одзива и пуног факторијелног плана 3<sup>3</sup>. Софтвер Р-Проект (R-Project, <http://cran.us.r-project.org>) коришћен је за развој и тестирање квадратног модела, извођење анализе варијансе и оптимизацију фактора процеса. Адекватност квадратног модела и значај термина модела процењени су на нивоу поверења од 95% ( $p < 0,05$ ).

Прихватљивост модела је најпре процењена на основу секвенцијалног збира квадрата, одступања од модела и сумарне статистике, који су имали за циљ да се изаберу модел највишег реда, незначајно одступање од модела и максималне вредности коефицијената детерминације  $R_{adj}^2$  и  $R_{pred}^2$ , редом. На основу ових тестова, квадратни модел је прихваћен и даље оцењиван анализом варијансе. На значај квадратног модела указали су његова висока  $F$  вредност од 111,33, која је била већа од критичне (1,91), и његова мала  $p$ -вредност ( $< 0,0001$ ). Адекватност модела потврђена је, такође, незначајним одступањем од модела ( $p < 0,05$ ), вредношћу  $R^2$  (0,958) и слагањем вредности  $R_{pred}^2$  (0,938) и  $R_{adj}^2$  (0,949), малим коефицијентом варијације (1,04%), високом адекватном прецизношћу (36,38  $\gg$  4) и малим средњим релативним процентуалним одступањем од само  $\pm 0,74\%$  (на основу 54 података). Резултати анализе варијансе потврђени су нормалном расподелом експерименталних података и Куковом дистанцом која је била значајно испод граничне вредности (0,94).

Након израчунавања параметара квадратног модела, принос уља је повезан са процесним променљивима – температуром ( $X_1$ ), односом растварач/клице ( $X_2$ ) и временом ( $X_3$ ), у стварним и кодираним вредностима, помоћу следећих једначина (Stamenković и сар. 2020):

- стварни фактори

$$Y = 32,653 - 0,074 \cdot X_1 + 0,733 \cdot X_2 + 0,505 \cdot X_3 + 0,0056 \cdot X_1 X_2 - 0,0005 \cdot X_1 X_3 + 0,0009 \cdot X_2 X_3 + 0,001 \cdot X_1^2 - 0,046 \cdot X_2^2 - 0,023 \cdot X_3^2 \quad (4.1)$$

- кодирани фактори

$$Y = 38,29 + 1,35 \cdot X_1 + 1,41 \cdot X_2 + 0,34 \cdot X_3 + 0,52 \cdot X_1 X_2 - 0,032 \cdot X_1 X_3 + 0,008 \cdot X_2 X_3 + 0,65 \cdot X_1^2 - 0,57 \cdot X_2^2 - 0,15 \cdot X_3^2 \quad (4.2)$$

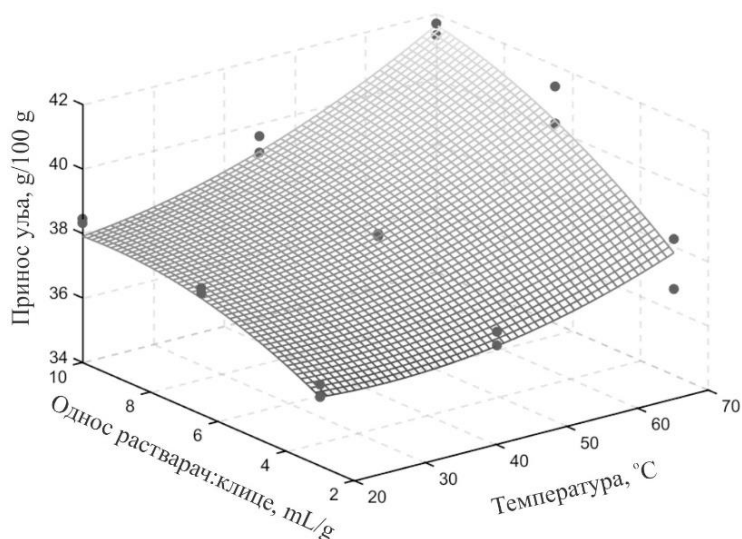
где је:  $b_0$ ,  $b_i$ ,  $b_{ii}$  и  $b_{ij}$  ( $i = 1, 2, 3$  and  $i < j \leq 3$ ) – регресиони коефицијенти (константа, линеарни, квадратни и двофакторске интеракције).

Сва три појединачна процесна фактора, интеракција температуре са односом растварач/клице и квадратни чланови температуре и однос растварач/клице имају статистички значајан утицај на принос кукурузног уља на нивоу поверења од 95%. Највећи и скоро једнак утицај на принос кукурузног уља имају однос растварач/клице и температура мацерације, док је утицај времена мацерације био доста мањи. Највећи утицај односа растварач/клице на принос уља забележен је и за екстракцију уља из семена *Croton gratissimus* (Јиуане и сар. 2018) и беле слачице (Stamenković и сар. 2020). У неким другим истраживањима, показано је да највећи утицај на принос уља имају температура екстракције (Kostiћ и сар. 2013; Sodeifian и сар. 2019; Stroescu и сар. 2013), време екстракције (Azmir и сар. 2014) и величина честица (Stanisavljević и сар. 2009; Uzoh и сар. 2014). Јасно је да утицај процесних фактора на принос уља варира у зависности од морфологије семена и примењених опсега процесних фактора.

3Д график површине одзива (слика 4.2) приказује комбиновани ефекат два најутицајнија појединачна процесна фактора – температуре мацерације и односа растварач/клице на принос уља из кукурузних клица за време мацерације хексаном од 10 min. Принос уља из кукурузних клица се повећава са повећањем температуре мацерације. Овај ефекат је био израженији при већој количини растварача и вишим температурама, што се може приписати повећаној растворљивости уља кукурузних клица, смањеној вискозности растварача и повећаном коефицијенту дифузије уља из честица клица. Повећање количине растварача, генерално, повећава принос уља кукурузних клица, посебно на вишим температурама мацерације, као резултат позитивног утицаја температуре на ефикасност екстракције и бољег растварања уља у већој количини растварача. Међутим, на нижим температурама, принос уља кукурузних клица се повећава при мањим количинама растварача и практично је остао константан због ограниченог преноса масе уља из честица клица.

Оптимални услови мацерације за постизање максималног приноса уља из кукурузних клица одређени су решавањем квадратне једначине са стварним процесним факторима, једначина (4.1). Коришћени софтвер је предложио десет комбинација услова мацерације са нивоом пожељности 1,0 које су омогућиле постизање приноса уља из кукурузних клица у уском опсегу од 41,71–41,82 g/100 g. Температура мацерације и однос растварач/клице у предложеним комбинацијама су скоро константни и веома близу 70 °C (опсег од 69,8–70 °C) и 10:1 ml/g (опсег од 9,8:1–10:1 ml/g), док је време мацерације у опсегу од 8,2 min до 10 min. Стога су оптимални услови мацерације кукурузних клица хексаном следећи: температура од 70 °C, однос растварач/клице од 10:1 ml/g и време мацерације 10 min. У овим условима процеса, предвиђени максимални принос уља из кукурузних клица од 41,82 g/100 g је веома близу експериментално утврђеном приносу уља из кукурузних клица од 41,34 g/100 g. Максимални принос уља из кукурузних клица одговара 91,2%

приноса уља постигнутог Сокслетовом екстракцијом. Нижу ефикасност мацерације уља из семена конопље хексаном у поређењу са Сокслетовом екстракцијом (86,7%) утврдили су Костић и сарадници (Kostić и сар. 2013).



Слика 4.2 График површине одзива за принос уља из кукурузних клица у зависности од температуре мацерације и односа растварач/клице за време мацерације хексаном од 10 min (адаптирано према Stamenković и сар. 2020)

Претходна обрада кукурузних клица екструдирањем је оптимизована ортогоналним ротационим комбинованим планом за четири фактора на пет нивоа: температура (70–110 °C), брзина обртања пужа (160–240 o/min), влажност материјала (8,5–20,5%) и пречник дизне (6–14 mm) (Li и сар. 2015). Према анализи варијансе, најзначајнији утицај на садржај резидуалног уља имали су линеарни чланови брзине обртања пужа и температуре, квадратни члан температуре и интеракција влажности материјала са пречником дизне и брзином обртања пужа. Оптимални параметри екструдирања су следећи: влажност материјала 12%, температура 105 °C, брзина обртања пужа 185 o/min и пречник дизне 9 mm, када је садржај заосталог уља био само 0,61–0,66%.

#### 4.6.3 Оптимизација мацерације влажне цибре и кондензованих растворених супстанци хексаном

Екстракција уља хексаном из влажне цибре и кондензованих растворених супстанци изведена је у односу растварач/супстрат у опсегу од 0,033–0,33 g/g у трајању од 10 min до 120 min како би се оптимизовали услови екстракције за постизање највећег приноса уља (Noureddini и сар. 2009). Повећање односа растварач/супстрат у опсегу од 0,03 g/g до 0,20 g/g довело је до повећања приноса екстрахованог уља, док даље повећање овог односа нема значајан утицај. Према томе, оптимални однос растварач/супстрат је 0,20 g/g, који обезбеђује принос уља од  $12,0 \pm 0,8\%$  из кондензованих растворених супстанци



и  $9,8 \pm 0,6\%$  из влажне цибре. Време екстракције има значајан утицај на принос уља, посебно на почетку екстракције. Принос уља из влажне цибре након 30 min износи 9,8%, док се након 240 min повећава само на 10,5%. Екстраховани приноси уља из кондензованих растворених супстанци су 12,7% после 50 min и 13,3% после 240 min.

#### **4.6.4 Оптимизација мацерације кукурузних клица наткритичним угљеник(IV)-оксидом**

Уље из кукурузних клица добијених мокрым млевењем наткритичним угљеник(IV)-оксидом екстраховано је под притиском од 210 МПа до 490 МПа и температуре од 35 °C до 55 °C (Bebić и сар. 2000). При константној температури екстракције, принос уља се повећава са повећањем притиска екстракције. Иако оптимизација екстракције кукурузног уља није у потпуности приказана, аутори су закључили да су оптимални услови екстракције 490 МПа и 50 °C, када је принос уља 50,1%, рачунато на масу сувих клица, а степен екстракције 97% од укупног садржаја уља.

Реболеда (Rebolleda) и сарадници су истраживали екстракцију уља из млевених кукурузних клица наткритичним угљеник(IV)-оксидом под различитим условима екстракције: притисак (20,0–53,0 МПа), температура (35–86 °C) и брзина протока растварача (4–9 kg/h), али нису утврђени оптимални услови (Rebolleda и сар. 2012). Повећање и притиска и температуре екстракције повећава брзину екстракције, али је ефекат температуре уочљивији. Повећани притисак паре на вишим температурама има значајнији утицај од смањења густине течности, док је већа густина наткритичног угљеник(IV)-оксида при вишем притиску изазвала повећање моћи растварача. Утицај брзине протока наткритичног угљеник(IV)-оксида има безначајан утицај на принос уља, што сугерише да спољни пренос масе не контролише процес екстракције.

У циљу процене утицаја оперативних услова и оптимизације екстракције уља из самлевених мокро млевених кукурузних клица наткритичним угљеник(IV)-оксидом, овај процес је истраживан при различитим условима екстракције: притисак од 27 МПа до 33 МПа, температура од 42–78 °C и величине честица мањих од 0,8 mm или у опсегу 0,8–1,4 mm (Vigh и сар. 1993). Показано је да мању величину честица не треба примењивати на високим температурама и ниским притисцима због велике специфичне потрошње растварача. Оптимални услови екстракције утврђени ортогоналним дизајном другог реда били су притисак у опсегу од 30 МПа до 33 МПа и температура између 42 °C и 60 °C, када је добијен највећи принос уља (97–99%, рачунато на укупни садржај уља).

Цифци (Ciftci) и сарадници су експериментално оптимизовали екстракцију уља из суве кукурузне цибре наткритичним угљеник(IV)-оксидом при протоку угљеник(IV)-оксид од 1 l/min, 34,5–49,6 МПа и 50–70 °C (Ciftci сар. 2012). Оптимални услови екстракције били су 49,6 МПа и 70 °C, када је добијен принос уља од 9,2% за 340 min.

## 4.7 Моделовање кинетике екстракције уља

Математичко моделовање је, до сада, веома ретко коришћено у истраживању кинетике екстракције кукурузног уља. Не постоје студије о моделовању кинетике екстракције уља из млевених кукурузних зрна и клица пресовањем, екстракцијом растварачем или водено-ензимском екстракцијом. Само неколико студија бави се моделовањем кинетике екстракције из кукурузних клица и суве цибре наткритичним угљеник(IV)-оксидам.

### 4.7.1 Кинетика мацерације кукурузних клица хексаном

За моделовање кинетике мацерације млевених кукурузних зрна хексаном коришћена су три модела: феноменолошки, тренутно испирање праћено дифузијом и дифузиони. Међу њима, феноменолошки модел је најсложенији, јер укључује растварање кукурузног уља са површина честица млевених клица (познато као испирање или брза екстракција) и пренос масе кукурузног уља из унутрашњости честица млевених клица у течну фазу (познат као дифузија или спора екстракција). Овај модел је дат следећом једначином (Stamenković и сар. 2020):

$$q = q_{\infty} \left[ 1 - f \cdot e^{-k_1 \cdot t} - (1 - f) \cdot e^{-k_2 \cdot t} \right] \quad (4.3)$$

где је:  $q$  и  $q_{\infty}$  – принос уља из млевених кукурузних клица (g/100 g) у неком тренутку мацерације  $t$  (min) и у стању равнотеже (засићења),  $f$  и  $(1-f)$  – фракције кукурузног уља издвојене испирањем, односно дифузијом и  $k_1$  и  $k_2$  – константе брзине испирања и дифузије ( $\text{min}^{-1}$ ), редом.

Друга два модела су поједностављени облици феноменолошког модела. Ако је испирање уља тренутно и праћено дифузијом уља из унутрашњости честица клице ка спољашњој површини, тј.  $k_1 \gg k_2$ , горња једначина постаје:

$$q = q_{\infty} \left[ 1 - (1 - f) \cdot e^{-k_2 \cdot t} \right] \quad (4.4)$$

Дифузиони модел описује мацерацију кукурузних клица без корака испирања уља ( $f = 0$ ) и представљен је следећом једначином:

$$q = q_{\infty} \left( 1 - e^{-k_2 \cdot t} \right) \quad (4.5)$$

Параметри једначина три кинетичка модела могу да се израчунају Левенберг-Маркуардтовим (Levenberg-Marquardt) алгоритмом нелинеарне регресије користећи експериментално добијене приносе уља из млевених кукурузних клица током мацерације.

Промене приноса уља у току мацерације млевених кукурузних клица хексаном при различитим односима растварач/клице и температурама мацерације приказане су на слици 4.3. У почетном периоду мацерације (око 1 min) принос кукурузног уља веома брзо расте, а затим успорава (до отприлике 3 min) и на крају достиже плато. Брзо издвајање („испирање“) уља је типично за мацерацију биљног материјала и последица је ефикасног разарања структура које садрже уље млевењем. Мања брзина мацерације у каснијем периоду

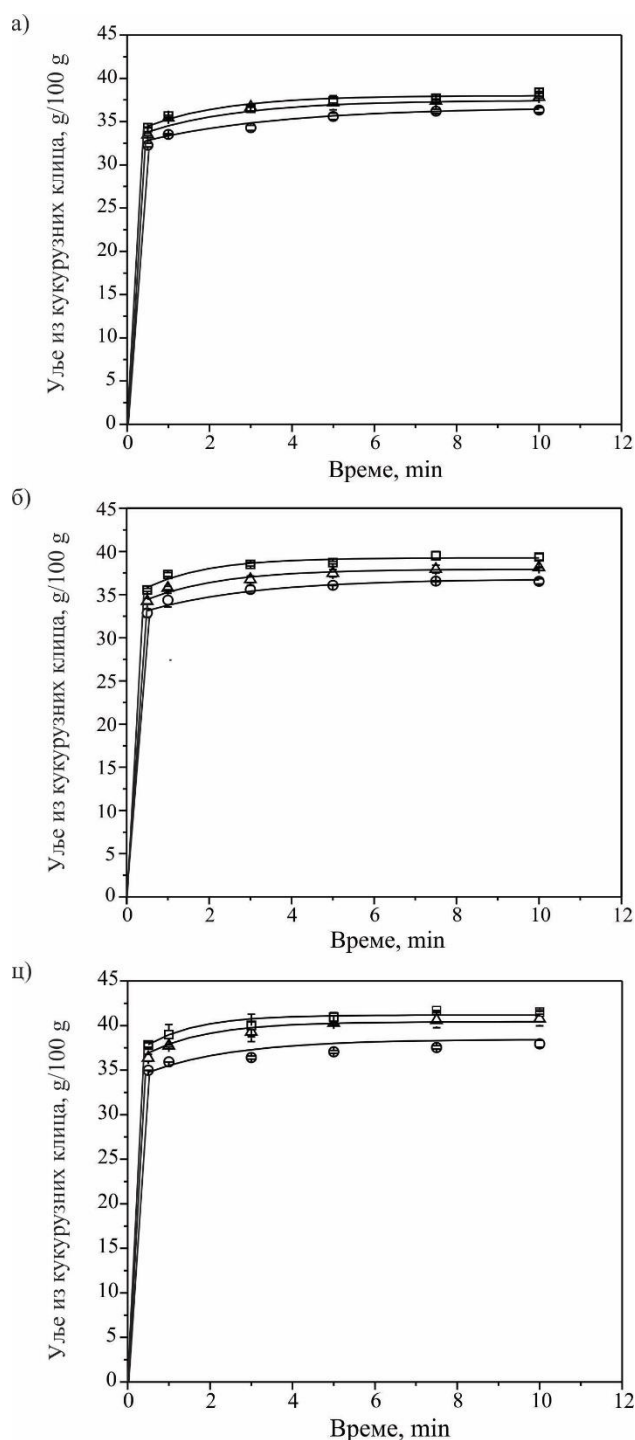
процеса (спора екстракција или дифузија) је лимитирана дифузијом уља из честица клица; на крају, процес достиже засићење (равнотежу). Већи приноси кукурузног уља добијају се при већим односима растварач/клице због тога што већа запремина растварача има већу способност растварања уља. При константној количини растварача, већи принос кукурузног уља се постиже на вишој температури мацерације због веће растворљивости уља у хексану.

Вредности кинетичких параметара  $q_{\infty}$ ,  $f$ ,  $k_1$  и  $k_2$  приказане су у табели 4.5. Тачност и значајност кинетичког модела верификована је помоћу вредности коефицијента детерминације  $R^2$ , које су блиске јединици, и  $p$ -вредности мањим од 0,0001 за све изведене експерименте. Ваљаност развијеног кинетичког модела потврђена је веома добрим слагањем између стварних и предвиђених вредности приноса кукурузног уља, о чему сведоче ниске вредности средњег релативног процентуалног одступања од  $\pm 0,6\%$  до  $\pm 1,4\%$ . Вредности приноса кукурузног уља при засићењу,  $q_{\infty}$ , константи брзине испирања и дифузије,  $k_1$  и  $k_2$ , већи су на вишим температурама мацерације и при већим односима растварач/клице због њиховог позитивног утицаја на растворљивост кукурузног уља и коефицијент преноса масе. Вредност параметра  $f$  не зависи од услова мацерације, тј. она је константна ( $0,875 \pm 0,012$ ). Сличан утицај температуре мацерације и количине растварача на параметре феноменолошког модела постоји код мацерације уља из семена конопље хексаном (Kostić и сар. 2014).

Зависности константи брзине испирања и дифузије од температуре мацерације и односа растварач/клице су у облику модификоване Аренијусове (Arrhenius) једначине (Stamenković и сар. 2020):

$$k = A' \cdot s^n \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.6)$$

где је:  $k$  – константа брзине,  $A'$  – модификовани пред-експоненцијални фактор ( $\text{ml}^n/\text{g}^n \text{ min}$ ),  $s$  – однос растварач/клице,  $n$  – константа,  $E_a$  – активациона енергија ( $\text{J/mol}$ ) и  $T$  – температура мацерације ( $\text{K}$ ). Вредности параметара модификоване Аренијусове једначине дате су у табели 4.6 док су вредности константи брзине испирања и дифузије,  $k_1$  и  $k_2$ , дате у табели 4.7. Вредности енергије активације  $E_a$  и константе  $n$  веће су за дифузију него за испирање, што указује да и температура мацерације и однос растварач/клице утичу значајније на дифузију уља. Добијене вредности енергије активације су у опсегу вредности за екстракцију уља из других биљних материјала (Kostić и сар. 2014; Stamenković и сар. 2018). Тачност модела је проверена поређењем експерименталног приноса кукурузног уља са приносом израчунатим помоћу једначина (4.3) и (4.6). У овим прорачунима, константе брзине  $k_1$  и  $k_2$  израчунате су са вредностима параметара из табеле 4.5 и вредношћу  $f = 0,875$ . Слика 4.3 илуструје добро слагање модела са експериментом, као и вредност средњег релативног процентуалног одступања од  $\pm 1,0\%$ , што доказује прихватљивост предложеног кинетичког модела.



Слика 4.3 Промена приноса уља у току мацерације млевених кукурузних клица хексаном при различитим односима растварач/клице (3:1 ml/g – o, 6,5:1 ml/g – Δ и 10:1 ml/g – □) и температурама: а) 20 °C, б) 45 °C и в) 70 °C (линије одговарају феноменолошком моделу) (адаптирано према Stamenković и сар. 2020)

Као што се може закључити из табеле 4.6, константа брзине испирања феноменолошког модела је много већа од константе брзине дифузије, тј.  $k_1/k_2 = 95\text{--}191$ , у зависности од услова мацерације. Према томе, феноменолошки модел може да се поједностави претпоставком о бесконачно брзом (тј. тренутном) испирању, што води тропараметарском кинетичком моделу, једначина (4.4). Израчунате вредности кинетичких параметара модела који укључује тренутно испирање и дифузију уља дате су у табели 4.7. Поузданост кинетичког модела потврђена је вредностима коефицијента детерминације  $R^2$  (0,79–0,96) и вредностима средњег релативног процентуалног одступања ( $\pm 0,7\text{--}2,0\%$ ) које су нешто веће у поређењу са феноменолошким моделом (табела 4.5). Утицај услова мацерације на кинетичке параметре (принос уља при засићењу  $q_\infty$  и константа брзине дифузије  $k_2$ ) је исти као у случају феноменолошког модела. У свим експериментима, удео кукурузног уља који се може издвојити испирањем,  $f$ , скоро је константан (просечна вредност:  $0,879 \pm 0,008$ ). Костић и сарадници су, такође, приказали константну вредност за мацерацију семена конопље (Kostić и сар. 2014). Константа брзине дифузије у корелацији приноса кукурузног уља са температуром мацерације и односом растварач/клице дефинисана је модификованом Аренијусовом једначином; вредности параметра модела су дате у табели 4.6. Адекватност овог поједностављеног кинетичког модела је скоро иста као и феноменолошког модела, што је потврђено његовом сличном вредношћу средњег релативног процентуалног одступања ( $\pm 1,1\%$ , 108 података).

Модел дифузије је једноставнији у поређењу са два претходна кинетичка модела, јер се он заснива на претпоставци да се испирање уља не дешава ( $f = 0$ ), што имплицира да се принос кукурузног уља експоненцијално повећава током времена због дифузије уља кроз честице клица, једначина 4.5. Параметри овог кинетичког модела су дати у табели 4.8. И у овом случају, кинетички параметри се повећавају са повећањем и температуре мацерације и односа растварач/клице. Израчунате вредности приноса кукурузног уља при засићењу (равнотежа) су као оне добијене за феноменолошки модел и модел који је укључивао тренутно испирање и дифузију и слажу се са експериментално добијеним вредностима. С друге стране, дифузионни модел предвиђа веће вредности константе брзине дифузије (6 до 17 пута веће) у поређењу са два сложенија кинетичка модела. Разлике у вредностима ове константе су мање изражене при вишим температурама мацерације и већим количинама растварача. Вредност средњег релативног процентуалног одступања за дифузионни модел ( $\pm 2,0\%$ ) указује на добро слагање модела са експерименталним подацима о приносу кукурузног уља, али су вредности коефицијента детерминације  $R^2$  много ниже (0,505–0,803) у поређењу са два сложенија кинетичка модела.

Табела 4.5 Вредности параметара феноменолошког модела за мацерацију кукурузних клица хексаном (Stamenković и сар. 2020)

| Температура,<br>°C | Однос<br>растварач/<br>клице, ml/g | $q_{\infty}^a$ , g/100 g |            | $f^a$       | $k_1^a$ , min <sup>-1</sup> | $k_2^a$ , min <sup>-1</sup> | $R^{2,a,b}$ | MRPD,<br>% |
|--------------------|------------------------------------|--------------------------|------------|-------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------|------------|
|                    |                                    | Израчунаг                | Експерим.  |             |                             |                             |             |            |
| 20                 | 3:1                                | 36,76±0,05               | 35,94±0,11 | 0,869±0,012 | 51,50±2,12                  | 0,269±0,067                 | 0,999±0,000 | ±0,7       |
|                    | 6,5:1                              | 37,97±0,40               | 36,63±0,06 | 0,877±0,001 | 70,50±2,12                  | 0,433±0,188                 | 0,999±0,001 | ±1,0       |
|                    | 10:1                               | 37,64±0,11               | 37,71±0,23 | 0,860±0,003 | 86,50±0,71                  | 0,910±0,014                 | 0,999±0,001 | ±0,9       |
| 45                 | 3:1                                | 37,24±0,66               | 36,63±0,17 | 0,872±0,010 | 58,50±0,71                  | 0,316±0,149                 | 0,999±0,001 | ±0,9       |
|                    | 6,5:1                              | 38,11±0,16               | 38,19±0,11 | 0,884±0,004 | 73,00±1,41                  | 0,440±0,097                 | 0,999±0,000 | ±0,6       |
|                    | 10:1                               | 39,16±0,29               | 39,35±0,37 | 0,859±0,009 | 92,50±2,12                  | 0,935±0,021                 | 0,999±0,000 | ±0,7       |
| 70                 | 3:1                                | 38,07±0,36               | 37,54±0,19 | 0,890±0,004 | 63,00±2,83                  | 0,345±0,064                 | 0,999±0,001 | ±1,0       |
|                    | 6,5:1                              | 40,25±0,11               | 40,26±0,23 | 0,884±0,008 | 75,00±1,41                  | 0,756±0,063                 | 0,998±0,002 | ±1,4       |
|                    | 10:1                               | 41,04±0,50               | 41,52±0,25 | 0,882±0,001 | 97,50±0,71                  | 0,937±0,028                 | 0,998±0,001 | ±1,1       |

<sup>a</sup> Вредност параметра ± стандарда девијација; <sup>b</sup>  $p < 0,0001$ .

Табела 4.6 Параметри модификоване Аренијусове једначине (Stamenković и сар. 2020)

| Кинетички модел         | Константа брзине, min <sup>-1</sup> | A', ml <sup>n</sup> /min g <sup>n</sup> | E <sub>a</sub> , kJ/mol | n     | R <sup>2,a</sup> | MRPD,% |
|-------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------|-------|------------------|--------|
| Феноменолошки           | k <sub>1</sub>                      | 83,85                                   | 2,14                    | 0,381 | 0,937            | 3,5    |
|                         | k <sub>2</sub>                      | 0,674                                   | 4,88                    | 0,909 | 0,798            | 12,5   |
| Упрошћени феноменолошки | k <sub>2</sub>                      | 3,785                                   | 7,47                    | 0,474 | 0,830            | 5,1    |
| Дифузиони               | k <sub>2</sub>                      | 8,093                                   | 1,51                    | 0,393 | 0,667            | 1,1    |

<sup>a</sup> p<0,001.

#### 4.7.2 Кинетика екстракције уља из кукурузних клица и суве цибре наткритичним угљеник(IV)-оксидом

Више математичких модела је коришћено за моделовање процеса наткритичне екстракције уља из кукурузних клица, али најчешће су коришћени феноменолошки модели. Сове засновани на претпоставкама о клипном протицању наткритичног растварача и непостојању интеракције уљематрица (тј. нерастворног дела уљне сировине) и концепту разорених и нетакнутих уљних органа (Sovová 1994, 2005). У ствари, Совева је најпре објавила приближни модел заснован на концепту разорених и нетакнутих органа који важи за екстракцију слободно раствореног уља (без интеракције уља и матрице) (Sovová 1994), а десетак година касније и групу много општијих модела заснованих на истом концепту (Sovová 2005). Кинетика екстракције уља из кукурузних клица наткритичним угљеник(IV)-оксидом у одсуству корастварача или њиховом присуству може да се, такође, опише сплајн и логистичким моделима (Marinho и сар. 2019).

Феноменолошки модели Сове (Sovová 1994; 2005) односе се на екстракцију уља из уљане сировине растварачем, обично угљеник(IV)-оксидом, у наткритичном стању, где се уље екстрахује из непокретног слоја самлевене уљане сировине у цилиндричном екстрактору. Слој уљане сировине је хомоген у погледу величине чврстих честица и почетне дистрибуције уља. Растварач под притиском непрекидно тече аксијално кроз слој чврстих честица и раствара уље. Растварач не садржи уље на улазу у екстрактор, а температура и притисак у екстрактору су константни. Уље се налази у органима уљане сировине, заштићено њиховим зидом. Међутим, зидови дела органа разарају се млевењем, тако да је део уља директно изложен растварачу. Због тога се маса уља која је првобитно садржана у чврстој фази, састоји од масе лако

Табела 4.7 Вредности параметара кинетичког модела који укључује тренутно испирање и дифузију за мацерацију кукурузних клица хексаном (Stamenković и сар. 2020)

| Температура,<br>°C | Однос растварач/<br>клице ml/g | $q_{\infty}^a$ , g/100 g | $f^a$       | $k_2^a$ , min <sup>-1</sup> | $R^{2,a,b}$ | MRPD,% |
|--------------------|--------------------------------|--------------------------|-------------|-----------------------------|-------------|--------|
| 20                 | 3:1                            | 36,67±0,07               | 0,875±0,005 | 0,270±0,069                 | 0,964±0,006 | ±0,7   |
|                    | 6,5:1                          | 37,47±0,11               | 0,884±0,008 | 0,463±0,072                 | 0,915±0,048 | ±1,3   |
|                    | 10:1                           | 38,01±0,02               | 0,879±0,011 | 0,516±0,134                 | 0,949±0,006 | ±0,9   |
| 45                 | 3:1                            | 36,83±0,08               | 0,872±0,011 | 0,427±0,007                 | 0,913±0,108 | ±0,7   |
|                    | 6,5:1                          | 37,94±0,38               | 0,879±0,001 | 0,561±0,046                 | 0,954±0,028 | ±0,7   |
|                    | 10:1                           | 39,26±0,45               | 0,882±0,008 | 0,668±0,143                 | 0,940±0,027 | ±0,7   |
| 70                 | 3:1                            | 38,45±0,59               | 0,887±0,008 | 0,451±0,001                 | 0,787±0,062 | ±2,0   |
|                    | 6,5:1                          | 40,42±0,36               | 0,878±0,004 | 0,625±0,105                 | 0,916±0,047 | ±0,9   |
|                    | 10:1                           | 41,27±0,33               | 0,876±0,015 | 0,840±0,042                 | 0,877±0,121 | ±1,1   |

<sup>a</sup> Вредност параметра ± стандардна девијација; <sup>b</sup>  $p < 0,001$ .



Табела 4.8 Вредности параметара дифузионог модела (Stamenković и сар. 2020)

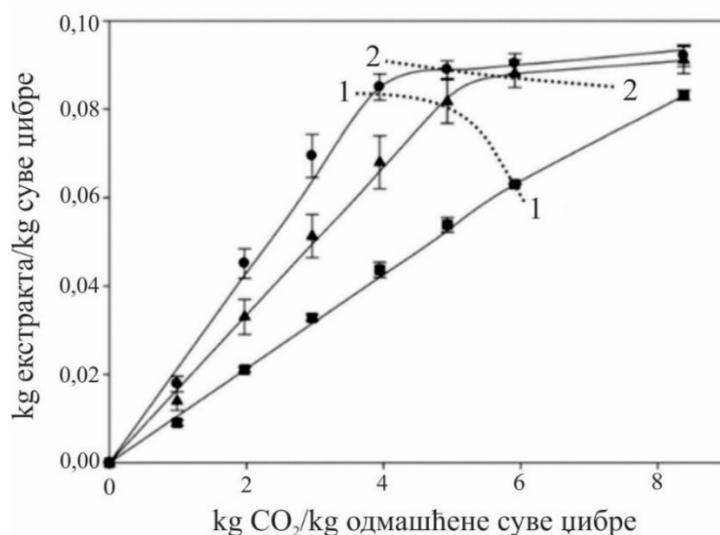
| Темпе-<br>ратура,<br>°C | Однос<br>растварач/<br>клице, ml/g | $q_{\infty}^a$ , g/100 g | $k_2^a$ , min <sup>-1</sup> | $R^2,^a$                 | $MRPD$ ,<br>% |
|-------------------------|------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|---------------|
| 20                      | 3:1                                | 35,37±0,28               | 4,545±0,346                 | 0,593±0,042 <sup>b</sup> | ±2,5          |
|                         | 6,5:1                              | 36,95±0,13               | 4,649±0,058                 | 0,803±0,010 <sup>c</sup> | ±1,5          |
|                         | 10:1                               | 37,29±0,18               | 4,907±0,150                 | 0,651±0,055 <sup>c</sup> | ±1,9          |
| 45                      | 3:1                                | 35,93±0,14               | 4,784±0,293                 | 0,765±0,134 <sup>c</sup> | ±1,5          |
|                         | 6,5:1                              | 37,32±0,31               | 4,850±0,005                 | 0,721±0,000 <sup>c</sup> | ±1,7          |
|                         | 10:1                               | 37,90±1,04               | 4,942±0,100                 | 0,741±0,182 <sup>c</sup> | ±2,7          |
| 70                      | 3:1                                | 37,17±0,03               | 5,060±0,014                 | 0,505±0,056 <sup>b</sup> | ±1,9          |
|                         | 6,5:1                              | 39,75±0,21               | 5,100±0,141                 | 0,614±0,176 <sup>c</sup> | ±2,3          |
|                         | 10:1                               | 40,68±0,46               | 5,270±0,113                 | 0,621±0,284 <sup>c</sup> | ±1,9          |

<sup>a</sup> Средња вредност параметра ± стандарда девијација. <sup>b</sup>  $p < 0,01$ . <sup>c</sup>  $p < 0,001$ .

доступног уља на површини честица и масе недоступног уља унутар честица. Прво се екстрахује лако доступно уље које савладава само отпор дифузији у растварачу, а затим недоступно уље које мора да савлада отпор дифузији унутар чврстих честица. Када се концентрација уља у чврстој фази довољно смањи, пренос масе уља дифузијом кроз раствор унутар чврсте фазе се успорава. Дакле, нагло смањење брзине екстракције након првог периода екстракције уља објашњено је увођењем концепта разорених и нетакнутих органа. Маса нерастворног дела чврсте фазе без уља, тј. матрице, остаје константна током екстракције. Иза екстрактора се смањује притисак раствора, растварач експандује из течног у гасовито стање и уље се издваја у сепаратору.

Процес се најлакше описује екстракционом кривом зависности кумулативног приноса уља у односу на време екстракције или количину растварача која је прошла кроз екстрактор. Ови феноменолошки кинетички модели наткритичне екстракције заснивају се на диференцијалним једначинама масеног биланса за уље у чврстој и течној фази. Интеграцијом ових диференцијалних једначина добијају се временски зависни профили концентрације уља у обе фазе и крива екстракције се израчунава из концентрације уља у течној фази на излазу из екстрактора. Типична крива екстракције уља из кукурузних клица или суве цибре приказана је на слици 4.4. Јасно се види да се „равнотежне“ криве екстракције при клипном протицању растварача састоје од линеарног дела, а затим следи закривљена линија, чији облик контролише унутрашња дифузија. Нагиб линеарног дела криве

екстракције одговара растворљивости уља у наткритичном растварачу само ако су испуњена два услова: 1) довољно мали проток растварача који обезбеђује довољно времена контакта за приближавање равнотежи и 2) довољна количина уља која ће да засити растварач. Неки истраживачи сматрају да закривљени део криве екстракције има само један регион, који је контролисан дифузијом уља из унутрашњости честица (Rebolleda и сар. 2012; Rónyai и сар. 1998), а неки да она има два региона која су контролисана дифузијом, с тим што у првом од њих пресудан утицај има слаба доступност уља, а у другом мала концентрација расположивог уља и дифузиона ограничења везана за нетакнуте уљне органе (Ciftci и сар. 2012; Marinho и сар. 2019).



Слика 4.4 Експерименталне и криве према моделу Совове за екстракцију уља из суве кукурузне цибре на 70 °C: ■ – 34,5 МПа, ▲ – 42,1 МПа и ● 49,6 МПа; регион константе брзине екстракције – до 1–1, регион опадајуће брзине екстракције – од 1–1 до 2–2 и регион дифузионих ограничења – после 2–2 (адаптирано према: Ciftci и сар. 2012)

**Моделовање кинетике екстракције.** Истраживањем екстракције уља из кукурузних клица и суве кукурузне цибре наткритичним угљеник(IV)-оксидом утврђено је да се криве екстракције састоје од три региона (слика 4.4). У првом региону, брзина екстракције је константна, лако доступно уље се брзо екстрахује и ограничења у течној фази контролишу пренос масе. Брзина екстракције нагло опада у другом региону због отежане доступности уља. У последњем, трећем региону, екстракција уља је веома спора због мање расположивог уља и дифузионих ограничења, а пренос масе је контролисан дифузијом уља кроз матрицу.

Приближни модел Совове (Sovová 1994) адекватно описује кинетику екстракције уља из суве кукурузне цибре наткритичним угљеник(IV)-оксидом (Ciftci и сар. 2012). У првом периоду, брзина екстракције је константна, лако

доступно уље се брзо екстрахује и ограничења у течної фази контролишу пренос масе (Ciftci и сар. 2012). Брзина екстракције нагло опада у другом периоду због отежане доступности уља. У последњем, трећем периоду, екстракција је веома спора због мање расположивог уља и дифузионих ограничења. Овај модел разматра отпор преносу масе и у течної и у чврстој фази, док се занемарује акумулација уља у течної фази. Такође, претпоставља се да су притисак, температура и брзина растварача константни током екстракције и да су величина честица и почетна расподела уља у слоју чврстих честица хомогене. Једначине модела, које описују промену количине уља екстрахованог током три горе описана региона, су следеће:

$$e = \begin{cases} qy_s [1 - \exp(-Z)] & q < q_m \\ y_s [q - q_m \exp(z_w - Z)] & q_m \leq q < q_n \\ x_0 - \frac{y_s}{W} \ln \left\{ 1 + \left[ \exp\left(\frac{Wx_0}{y_s}\right) - 1 \right] \right\} & q_n \leq q \\ \exp[W(q_m - q)] \frac{x_k}{x_0} & \end{cases} \quad (4.7)$$

при чему је:  $q_m = \frac{x_0 - x_k}{y_s Z}$ ,  $q_n = q_m + \frac{1}{W} \ln \left[ \frac{x_k + (x_0 - x_k) \exp\left(\frac{Wx_0}{y_s}\right)}{x_0 - x_k} \right]$ ,

$$\frac{z_w}{Z} = q_m + \frac{y_s}{Wx_0} \ln \left[ \frac{x_0 \exp(q - q_m) - x_k}{x_0 - x_k} \right], \quad Z = \frac{k_f a_0 \rho}{\dot{q}(1 - \varepsilon) \rho_s}, \quad W = \frac{k_s a_0}{\dot{q}(1 - \varepsilon)} \quad \text{и} \quad (1 - f_k) = \frac{x_k}{x_0}.$$

где је:  $e$  – принос уља (kg уља/kg матрице),  $q$  – специфична маса растварача која пролази кроз екстрактор (kg растварача/ kg матрице),  $y_s$  – растворљивост уља у растварачу (kg уља/kg растварача),  $q_m$  и  $q_n$  – вредности специфичне масе растварача на крају првог и другог региона, редом,  $x_0$  – почетни садржај уља у сувој цибри (kg уља/kg матрице),  $x_k$  – садржај тешко доступног уља у чврстим честицама (kg уља/kg матрице),  $Z$  и  $W$  – бездимензионални параметри преноса масе у течної и чврстој фази, редом, и  $k_s$  и  $k_f$  – коефицијенти преноса масе у течної и чврстој фази (m/s), редом,  $a_0$  – специфична међуфазна површина (m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>),  $\rho_s$  и  $\rho$  – густине чврстих честица и растварача (kg/m<sup>3</sup>),  $\varepsilon$  – порозност слоја чврстих честица,  $\dot{q}$  – масени проток растварача (kg растварача/s/kg матрице),  $z_w$  – бездимензионална аксијална координата између брзе и споре екстракције и  $f_k$  – удео лако доступног уља. Запремински коефицијенти преноса масе у течної и чврстој фази су  $K_f = k_f a_0$  и  $K_s = k_s a_0$ , редом. Параметри модела  $Z$ ,  $z_w$ ,  $W$  и  $x_k$  израчунавају се фитовањем експерименталних података приноса уља моделом Совове уз минимизирање средњег апсолутног релативног одступања.

Параметри модела Совове су представљени у табели 4.9. Вредности растворљивости уља у растварачу  $y_s$  повећавају се са повећањем густине угљеник(IV)-оксида при вишим притисцима због повећања његове моћи растварања уља. Због тога су вредности специфичне масе растварача на крају првог региона  $q_m$  мање при вишим притисцима услед брже екстракције слободног уља. Вредност овог параметра је директно пропорционална уделу разорених уљних органа, који зависи од степена млевења и величине честица суве кукурузне цибре. Вредности укупних коефицијената преноса масе у течnoj и чврстоj фази  $K_f$  и  $K_s$  израчунате су из бездимензионалних параметара преноса масе у течnoj и чврстоj фази  $Z$  и  $W$ . Чињеница да је  $K_f > K_s$  показује да је конвективни пренос масе ефикаснији од дифузије унутар честице. Вредност  $K_f$  зависи од притиска, температуре и хидродинамичких услова у непокретном слоју чврстих честица, док вредност  $K_s$  зависи од дифузије уља нетакнутим уљним органима унутар честица и својстава ових честица. Осим за 50 °C, вредност  $K_f$  се смањује са повећањем притиска услед смањења брзине струјања растварача, што повећава отпор преносу масе уља. Познато је да се коефицијенти дифузије неколико масних киселина, естара масних киселина и ацилглицерола у наткритичном угљеник(IV)-оксиду смањују са повећањем притиска. Вредност  $K_s$  се, међутим, повећава са повећањем притиска, што указује на смањење отпора преносу масе у чврстоj фази. Вредност удела лако доступног уља  $f_k$  је у опсегу 0,66–0,75, што значи да је овај удео сличан у свим примењеним условима. Ово се објашњава сличном величином честица и садржајем тешко доступног уља у честицама цибре у експериментима спроведеним под различитим условима (Rezaei и Temelli 2000).

Табела 4.9 Параметри модела Совове за криве наткритичне екстракције уља из суве кукурузне цибре (Ciftci и сар. 2012)

| $p$ ,<br>MPa | $T$ ,<br>°C | $y_s$ ,<br>kg/kg | $q_m$ ,<br>kg/kg | $K_f \cdot 10^4$ ,<br>s <sup>-1</sup> | $K_s \cdot 10^6$ ,<br>s <sup>-1</sup> | $f_k$ |
|--------------|-------------|------------------|------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------|
| 34,5         | 50          | 0,010            | 5,32             | 13,05                                 | 6,29                                  | 0,75  |
| 42,1         | 50          | 0,014            | 4,44             | 14,87                                 | 8,46                                  | 0,66  |
| 49,6         | 50          | 0,017            | 4,44             | 21,38                                 | 11,75                                 | 0,71  |
| 34,5         | 60          | 0,012            | 5,32             | 10,25                                 | 4,09                                  | 0,73  |
| 42,1         | 60          | 0,018            | 4,44             | 9,66                                  | 10,48                                 | 0,73  |
| 49,6         | 60          | 0,021            | 1,77             | 6,07                                  | 16,65                                 | 0,68  |
| 34,5         | 70          | 0,012            | 5,32             | 9,47                                  | 4,07                                  | 0,74  |
| 42,1         | 70          | 0,019            | 4,44             | 10,22                                 | 8,38                                  | 0,75  |
| 49,6         | 70          | 0,025            | 1,77             | 8,05                                  | 11,76                                 | 0,72  |

Роњаи и сарадници моделовали су брзину екстракције уља из сувих кукурузних клица наткритичним угљеник(IV)-оксидом у присуству етанола

као корастварача (Rónyai и сар. 1998). Повећање количине етанола у смеши са наткритичним угљеник(IV)-оксидом убрзава екстракцију уља, али не утиче на крајњи принос уља. Криве екстракције, које представљају зависност приноса уља од специфичне масе растварача, карактеришу два региона: почетни регион линеарног раста приноса уља и регион у коме се крива асимптотски приближава одређеном максималном крајњем приносу уља. Први регион представља квази равнотежне услове под којима се врши екстракција. У овом периоду екстракције, растворљивост уља може да се одреди из нагиба добијене линеарне зависности. У другом региону, растварач је засићен уљем, а дифузија уља у чврстој фази контролише брзину екстракције на крају процеса. Брзина екстракције се брзо смањује како се уље издваја из унутрашњих затворених уљних органа са напредовањем процеса у овом региону. За моделовање експерименталних података развијене су следеће једначине:

$$\text{- за } x \leq E_1/b \Rightarrow E = b \cdot x \quad (4.8)$$

$$\text{- за } x > E_1/b \Rightarrow E = E_1 + E_2 \left\{ 1 - \exp \left[ -\frac{b}{E_2} \left( x - \frac{E_1}{b} \right) \right] \right\} \quad (4.9)$$

где је:  $E$ ,  $E_1$  и  $E_2$  (у g уља/100 g) – принос екстрахованог уља, слободног уља испраног са површине честица клица и унутрашњег уља у честицама клица, редом,  $b$  – растворљивост уља (g уља/kg растварача), и  $x$  – специфична маса растварача (kg CO<sub>2</sub>/kg сувих кукурузних клица). Коришћени модел успешно корелише експерименталне податке (коэффициент корелације > 0,95 у свим случајевима). Генерално, принос слободног уља испраног са површине честица клица опада, а растворљивост уља расте са повећањем количине етанола у смеши са наткритичним угљеник(IV)-оксидом (табела 4.10).

Табела 4.10 Параметри модела  $E_1$ ,  $E_2$  и  $b$  (Rónyai и сар. 1998)

| Етанол,<br>% | $E_1$ ,<br>g уља/100 g | $E_2$ ,<br>g уља/100 g | $B$ ,<br>g уља/kg<br>растварача | $R$   |
|--------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|-------|
| 0            | 36,0                   | 15,3                   | 0,76                            | 0,999 |
| 2,5          | 24,9                   | 25,5                   | 1,10                            | 0,999 |
| 5            | 29,8                   | 17,9                   | 1,65                            | 0,994 |
| 7,5          | 0,0                    | 50,5                   | 6,01                            | 0,989 |
| 10           | 0,0                    | 47,5                   | 17,1                            | 0,946 |

Реболеда и сарадници проучавали су екстракцију уља из кукурузних клица наткритичним угљеник(IV)-оксидом на различитим притисцима, температури и протоку у циљу анализе њиховог утицаја на кинетику екстракције (Rebolleda и сар. 2012). За описивање екстракционих кривих користили су модел Совове који претпоставља да нема интеракције уље-матрица, па је први део криве екстракције апроксимиран правом линијом (Sovová 2005). Овај модел претпоставља да је уље једно псеудо-једињење, што може да доведе до неких

грешака пошто је већи број компонената укључен у екстракцију уља (Reverchon и Marrone 2001). Према овом моделу, криве екстракције, које представљају зависност приноса уља од специфичне масе растварача, састоје се из два региона: први одговара почетном периоду екстракције, када се лако доступно уље одмах преноси у флуидну фазу, док други одговара завршном периоду екстракције, када уље прво дифундује кроз чврсте честице и потом у флуидну фазу. Према усвојеном моделу, екстракционе криве у првом региону су линеарне са нагибом који је приближан вредности растворљивости уља у наткритичном угљеник(IV)-оксиду, док је концентрација уља у разореним уљним органима близу нуле у другом региону екстракције. Једначине модела су сличне једначинама (4.8) и (4.9), тј.:

$$\text{за } 0 \leq q \leq q_c \Rightarrow e = q \cdot y_s \quad (4.10)$$

$$\text{за } q > q_c \Rightarrow e = x_u \left[ 1 - C_1 \exp(-C_2 \cdot q) \right] \quad (4.11)$$

где је:  $e$  – принос уља дефинисан као однос количина уља ( $E$ ) и количине матрице у екстрактору ( $N_m$ ), тј.  $e = E/N_m$ ,  $y_s$  – експериментално одређена растворљивост уља у угљеник(IV)-оксиду,  $q$  – бездимензионална количина утрошеног растварача до времена  $t$  ( $q = v_o t / N_m$ , где је  $v_o$  – масени проток растварача и  $t$  – време екстракције),  $q_c$  – бездимензионална количина утрошеног растварача у тачки укрштања (прелаз из првог региона у други) и  $C_1$  и  $C_2$  – константе. Вредности параметара модела ( $C_1$ ,  $C_2$  и  $q_c$ ), запремински удео разорених уљних органа ( $r$ ) и коефицијент преноса масе у чврстој фази ( $k_{sas}$ ) дате су у табели 4.11. Добијене вредности коефицијента преноса масе у чврстој фази истог су реда као вредности које је Совова добила при корелисању података из наткритичне екстракције бадемовог уља (Sovová 2005). Процењена ефикасност млевења била је слична у свим експериментима, па може да се закључи да је запремински удео разорених уљних органа у честицама кукурузних клица близу 0,5. Утврђено је да тачка прелаза расте са смањењем вредности растворљивости, посебно означене при ниском радном притиску. Упоређивањем експерименталних екстракционих кривих са корелацијама модела уочено је њихово веома добро слагање (Rebolleda и сар. 2012).

Сплајн модел, тј. модел са глатко издељеним периодима, представља криву екстракције трима праволинијским зависностима (Meireles 2008) и може да се повеже са моделом разорених и нетакнутих ћелија (Sovová 1994, 2005), пошто се на експерименталним и кривама модела уочавају три области: са константном брзином екстракције, опадајућом брзином екстракције и брзином екстракције контролисаном дифузијом (Marinho и сар. 2019):

$$\text{- за } t \leq t_1 \rightarrow m_e = b_0 m_o + v_o b_1 t \quad (4.12)$$

$$\text{- за } t_1 < t \leq t_2 \Rightarrow m_e = b_0 m_o + v_o [b_1 t + b_2 (t - t_1)] \quad (4.13)$$

$$\text{- за } t > t_2 \Rightarrow m_e = b_0 m_o + v_o [b_1 t + b_2 (t - t_1) + b_3 (t - t_2)] \quad (4.14)$$

где је:  $t_1$ ,  $t_2$  и  $t_3$  – време трајања периода константне, опадајуће и брзине екстракције контролисане дифузијом,  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  и  $b_3$  – параметри модела,  $m_o$  –

почетна количина уљане сировине (клица) у екстрактору,  $v_0$  – масени проток растварача  $t$  – време. Параметар  $b_1$  је однос количине екстракта у наткритичној фази на излазу из слоја и почетне количине биљног материјала у периоду константне брзине, док производ  $v_0 b_1$  одговара вредности брзине екстракције у периоду константне брзине. Сагласно сплајн моделу, трајање прва два периода варира између 25–45 min и 75–135 min. Оптимални услови (температура од 60 °C и притисак од 25 МПа) обезбеђују највећу брзину екстракције у периоду константне брзине екстракције  $r_1$  и вредности масеног односа екстракта у наткритичној фази на излазу из слоја уљане сировине.

Логистички модел, који претпоставља да се уље посматра као једно псеудо једињење, може да се представи следећом једначином (Martinez и сар. 2003):

$$m_e = \frac{m_{ES0}}{e^{Ct_m}} \left[ \frac{1 + e^{Ct_m}}{1 + e^{C(t_m - t)}} - 1 \right] \quad (4.15)$$

где је:  $t_m$  – време када се постиже максимална брзина екстракције,  $m_{ES0}$  – почетна количина уља и  $C$  – параметар без физичког значења. Ако почетна количина уља није одређена експериментално, онда величина  $m_{ES0}$  може да се сматра подешавајућим параметром (Martinez и сар. 2003). Параметри сплајн модела могу да се израчунају програмом у МС Екселу (MS Excel) (Santana и сар. 2017), док се параметри логистичког модела израчунавају нелинеарном регресијом са одређеном вредношћу критеријума конвергенције. Процењене вредности параметра  $m_{ES0}$  су блиске вредностима масе екстраховане у периоду када је брзина екстракције контролисана дифузијом, што је и очекивано и указује на добар приказ физичког проблема. Вредности параметра  $t_m$  су мање од вредности трајања периода константне брзине екстракције  $t_1$ , што показује да је брзина преноса масе већа у овом периоду, другим речима, у периоду када крива екстракције има већи нагиб. Вредности параметара сплајн и логистичког модела дате су у табели 4.12.

**Моделовање растворљивости уља у наткритичном растварачу.** Криве наткритичне екстракције биљног уља, у почетку процеса су линеарне са нагибом близу вредности растворљивости уља у наткритичном угљеник(IV)-оксиду (Sovová 2005). Ово је потврђено поређењем почетног нагиба екстракционих кривих са експериментално утврђеним вредностима растворљивости уља у наткритичном угљеник(IV)-оксиду. Да би се проверило да ли је равнотежа постигнута на излазу екстрактора у првом региону наткритичне екстракције угљеник(IV)-оксидом, треба упоредити криве екстракције мерене на различитим вредностима бездимензионалног спољног отпора преносу масе  $\Theta_e$ :

$$\Theta_e = \frac{(1 - \varepsilon)\dot{V}}{\gamma k_f a_0 N_m} \quad (4.16)$$

Табела 4.11 Параметри модела ( $C_1$ ,  $C_2$  и  $q_c$ ), запремински удео разорених уљних органа ( $r$ ) и коефицијент преноса масе у чврстој фази ( $k_{sa}$ ) (Rebolledo и сар. 2012)

| Експери-<br>мент | $p$ ,<br>МПа | $T$ ,<br>°C | Масени проток<br>растварача,<br>kg CO <sub>2</sub> /h | $C_1$  | $C_2$  | $q_c$ | $r$  | $k_{sa} \times 10^5$ | Средње<br>квадратно<br>одступање $\times 10^5$ |
|------------------|--------------|-------------|-------------------------------------------------------|--------|--------|-------|------|----------------------|------------------------------------------------|
| E1               | 45,0         | 40          | 8,5                                                   | 0,6049 | 0,0054 | 25    | 0,43 | 1,9                  | 5,0                                            |
| E2               | 45,0         | 63          | 8,8                                                   | 0,6728 | 0,0144 | 26    | 0,44 | 5,0                  | 3,2                                            |
| E3               | 45,0         | 79          | 9,5                                                   | 0,6546 | 0,0188 | 23    | 0,47 | 6,6                  | 5,7                                            |
| E4               | 45,0         | 85          | 8,0                                                   | 0,6586 | 0,0214 | 22    | 0,48 | 6,2                  | 3,8                                            |
| E5               | 30,0         | 80          | 10,0                                                  | 0,6419 | 0,0050 | 55    | 0,44 | 2,0                  | 1,5                                            |
| E6               | 21,0         | 39          | 9,0                                                   | 0,7478 | 0,0023 | 75    | 0,32 | 1,0                  | 1,2                                            |
| E7               | 52,5         | 80          | 6,0                                                   | 0,7234 | 0,0297 | 17    | 0,44 | 7,1                  | 7,7                                            |
| E8               | 44,2         | 78          | 3,9                                                   | 0,6509 | 0,0158 | 28    | 0,48 | 2,3                  | 3,2                                            |



Табела 4.12 Параметри сплајн и логистичког модела (Marinho и сар. 2019)

| Модел      | Параметар                | 52 °C,<br>23,5 MPa     | 45 °C<br>20,0 MPa      | 65 °C<br>25,0 MPa      |
|------------|--------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Сплајн     | $b_0$                    | $1,014 \cdot 10^{-3}$  | $-1,190 \cdot 10^{-3}$ | $-9,372 \cdot 10^{-4}$ |
|            | $b_1$ (g/g)              | $1,192 \cdot 10^{-2}$  | $7,264 \cdot 10^{-3}$  | $1,070 \cdot 10^{-2}$  |
|            | $b_2$ (g/g)              | $-5,569 \cdot 10^{-3}$ | $-3,613 \cdot 10^{-3}$ | $-6,077 \cdot 10^{-3}$ |
|            | $b_3$ (g/g)              | $-5,596 \cdot 10^{-3}$ | $-2,994 \cdot 10^{-3}$ | $-3,900 \cdot 10^{-3}$ |
|            | $t_1$ (min)              | 25                     | 45                     | 34                     |
|            | $t_2$ (min)              | 75                     | 135                    | 102                    |
|            | $r_1$ (g/min)            | $2,896 \cdot 10^{-2}$  | $1,765 \cdot 10^{-2}$  | $2,439 \cdot 10^{-2}$  |
|            | $R^2$                    | 0,998                  | 0,999                  | 0,999                  |
| Логистички | $m_0$ (g)                | 1,672                  | 1,704                  | 1,617                  |
|            | $C$ (min <sup>-1</sup> ) | 0,0444                 | 0,0242                 | 0,0364                 |
|            | $t_m$ (min)              | 20,0                   | 30,9                   | 24,3                   |
|            | $R^2$                    | 0,989                  | 0,0995                 | 0,989                  |

где је:  $\varepsilon$  – порозност слоја чврстих честица у екстрактору,  $\dot{V}$  – запремински проток растварача,  $\gamma$  – однос растварач/матрица,  $k_f$  – коефицијенти преноса масе у течной фази,  $a_0$  – специфична међуфазна површина чврстих честица и  $N_m$  – маса матрице у слоју. Ако концентрација уља на излазу из екстрактора расте са смањењем бездимензионалног спољног отпора преносу масе, растварач није још увек засићен, па спољни отпор преносу масе мора да се смањи повећањем удела чврстих честица у слоју у екстрактору, тј. да се смањи порозност слоја, повећањем специфичне површине уситњавањем чврстих честица или смањењем протока растварача. При томе, утицај протока растварача је мање изражен, јер би се са његовим повећањем повећавао и коефицијент преноса масе у течной фази, што би смањило отпор преносу масе.

Фазна равнотежа при наткритичној екстракцији уља зависи од притиска и температуре екстракције, састава уља, растварача и матрице. Она контролише први регион процеса наткритичне екстракције уља када је течна фаза која напушта екстрактор или у равнотежи са чврстом фазом на излазу екстрактора или није далеко од равнотеже. Отуда, први део криве екстракције садржи информацију о врсти равнотеже између чврсте и течне фазе. Када је концентрација раствора у чврстој фази висока, као код уља у семену, равнотежна концентрација уља у течной фази је независна од матрице и једнака је растворљивости уља у растварачу. Јасно је да је познавање растворљивости уља у растварачу и могућност њеног израчунавања одговарајућим моделима од значаја за пројектовање и вођење процеса наткритичне екстракције уља. Растворљивост уља у наткритичном растварачу може да се израчуна помоћу

Крастилове (Chrastil) једначине, која се заснива на претпоставци о формирању комплекса између молекула уља и растварача. Ова једначина повезује растворљивост уља са његовом густином и апсолутном температуром на којој се изводи процес (Chrastil 1982):

$$S = \rho^k \exp\left(\frac{a}{T} + b\right) \quad (4.17)$$

где је:  $S$  – растворљивост уља у наткритичном растварачу,  $\rho$  – густина растварача,  $T$  – радна апсолутна температура и  $k$  – средњи број молекула растварача у комплексу, познат као број асоцијације; параметар  $a$  зависи од топлоте реакције, а параметер  $b$  од молских маса уља и растварача и константе асоцијације.

Недавно је предложена општа једначина за предвиђање растворљивости уља у наткритичном угљеник(IV)-оксиду под високим притиском (унутар  $\pm 40\%$  експерименталних вредности), која се заснива на Крастиловој једначини (Del Valle и сар. 2012):

$$S = 8,07 \bar{\rho}^{[9,59-8,45(\bar{\rho}-1)-23,0(\bar{\rho}-1)^2]} \exp\left\{-4182\left[1-259\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{313}\right)\right]\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{313}\right)\right\} \quad (4.18)$$

где је:  $S$  – растворљивост уља у растварачу (g/kg),  $\bar{\rho}$  – нормализована густина ( $= \rho/910$ ) и  $T$  – апсолутна температура. Ова једначина може да се примени за системе уље-наткритични угљеник(IV)-оксид, као и на различите уљане сировине, пошто је почетни период процеса екстракције контролисан растворљивошћу уља.

#### 4.8 Термодинамичка анализа екстракције уља

Промене енталпије ( $\Delta H^\circ$ ), ентропије ( $\Delta S^\circ$ ) и Гибсове (Gibbs) слободне енергије ( $\Delta G^\circ$ ) израчунавају се помоћу следећих једначина:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (4.19)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (4.20)$$

где је:  $K$  – коефицијент расподеле (или константа равнотеже),  $T$  – апсолутна температура и  $R$  – универзална гасна константа. Коефицијент расподеле се израчунава на основу приноса уља кукурузних клица у равнотежи ( $q_\infty$ ) и укупног садржаја уља у самлевеним клицама ( $q_0$ ) (g/100 g) помоћу следеће једначине:

$$K = \frac{q_\infty}{q_0 - q_\infty} \quad (4.21)$$

Вредности приноса уља у равнотежи ( $q_\infty$ ), садржај уља у кукурузним клицама у равнотежи ( $q_s$ ) и коефицијент расподеле ( $K$ ) дате су у табели 4.13.

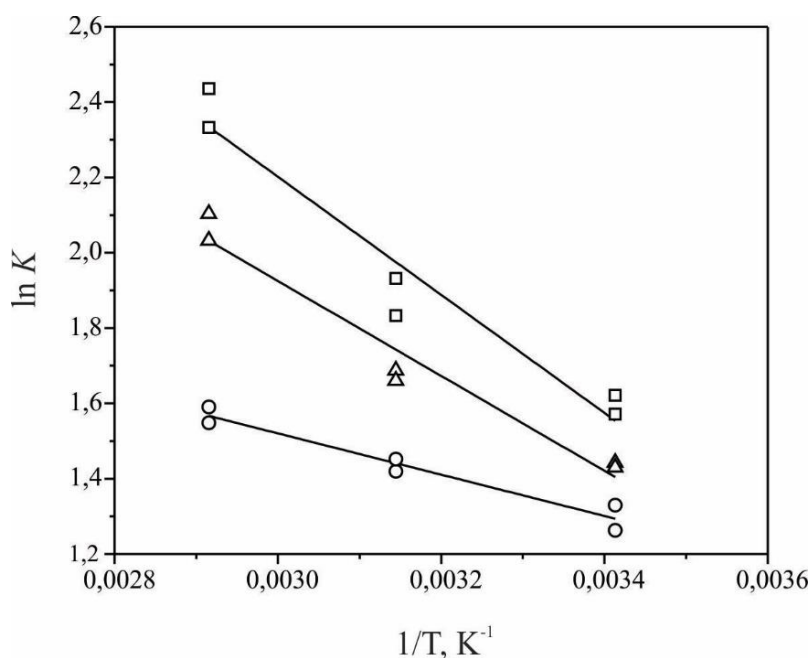
Најпре се израчунавају вредности енталпије  $\Delta H^0$  и ентропије  $\Delta S^0$  из нагиба и пресека на ординати линеарне зависности  $\ln K$  од  $1/T$ , редом (слика 4.5), а затим вредности Гибсове слободне енергије  $\Delta G^0$  помоћу једначине (4.20). Израчунате вредности енталпије, ентропије и Гибсове слободне енергије дате су у табели 4.14. Вредности енталпије и ентропије за мацерацију кукурзних клица хексаном су позитивне у примењеним екстракционим условима, што указује да је процес ендотерман и иреверзибилан. Овај резултат је у складу са резултатима других аутора за екстракцију уља из различитих уљаних сировина (Amarante и сар. 2014; Kostić и сар. 2014; Nwabanne 2012; Stamenković и сар. 2018; Sulaiman и сар. 2013). Вредност енталпије  $\Delta H^0$  за мацерацију кукурзних клица хексаном повећава се са повећањем односа растварач/клице, што указује да је за екстракцију уља са већом количином растварача потребно више енергије.

Вредности ентропије  $\Delta S^0$  за мацерацију кукурзних клица хексаном слажу се са вредностима објављеним за екстракцију уља из погаче рицинусовог семена након пресовања (Amarante и сар. 2014), семена конопље (Kostić и сар. 2014) и беле слачице (Stamenković и сар. 2018), али су мање од вредности за екстракцију уља из семена бундеве (Nwabanne 2012) и *Terminalia catappa* (Menkiti и сар. 2015). Вредности Гибсове слободне енергије за мацерацију кукурзних клица су негативне, што указује да је процес био спонтан и изводљив. Поред тога, вредности Гибсове слободне енергије опадају са повећањем и температуре мацерације и односа растварач/клице, тако да је фаворизована спонтаност овог процеса.

Табела 4.13 Принос уља у равнотежи, садржај уља у кукурузним клицама у равнотежи и коефицијент расподеле (Stamenković и сар. 2020)

| Однос<br>растварач/клице, ml/g | $T$ , °C | $q_{\infty}^a$ , g/100 g | $q_s^a$ , g/100 g | $K^a$      |
|--------------------------------|----------|--------------------------|-------------------|------------|
| 3:1                            | 20       | 35,61±0,36               | 9,75±0,36         | 3,66±0,17  |
|                                | 45       | 36,64±0,16               | 8,72±0,16         | 4,20±0,10  |
|                                | 70       | 37,54±0,19               | 7,82±0,19         | 4,80±0,14  |
| 6,5:1                          | 20       | 36,64±0,06               | 8,72±0,06         | 4,20±0,04  |
|                                | 45       | 38,19±0,11               | 7,16±0,11         | 5,33±0,10  |
|                                | 70       | 40,26±0,23               | 5,09±0,23         | 7,92±0,40  |
| 10:1                           | 20       | 37,71±0,23               | 7,64±0,23         | 4,94±0,18  |
|                                | 45       | 39,36±0,36               | 6,00±0,36         | 6,58±0,46  |
|                                | 70       | 41,52±0,25               | 3,83±0,25         | 10,87±0,79 |

<sup>a</sup> Вредност параметра ± стандардна девијација



Слика 4.5 Зависност  $\ln K$  од  $1/T$  при различитим односима растварач/клице (ml/g): 3:1 (o), 6,5:1 ( $\Delta$ ) и 10:1 ( $\square$ ) (адаптирано према Stamenković и сар. 2020)

Табела 4.14 Термодинамички параметри мацерације кукурзних клица хексаном (Stamenković и сар. 2020)

| Однос<br>растварач/клице,<br>ml/g | $T$ ,<br>°C | $\Delta H^\circ$ ,<br>kJ/mol | $\Delta S^\circ$ ,<br>J/mol K | $\Delta G^\circ$ ,<br>kJ/mol | $R^{2,a}$ |
|-----------------------------------|-------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------|
| 3:1                               | 20          | 4,56                         | 26,27                         | -3,14                        | 0,953     |
|                                   | 45          |                              |                               | -3,79                        |           |
|                                   | 70          |                              |                               | -4,45                        |           |
| 6,5:1                             | 20          | 10,48                        | 47,47                         | -3,43                        | 0,958     |
|                                   | 45          |                              |                               | -4,61                        |           |
|                                   | 70          |                              |                               | -5,80                        |           |
| 10:1                              | 20          | 13,04                        | 57,43                         | -3,79                        | 0,943     |
|                                   | 45          |                              |                               | -5,22                        |           |
|                                   | 70          |                              |                               | -6,66                        |           |

<sup>a</sup>  $p < 0,001$ .

Температурни коефицијент екстракције ( $\gamma$ ) се израчунава помоћу следеће једначине:

$$q_T = q_{T_0} \cdot \gamma^{T/10} \quad (4.22)$$

где је:  $q_T$  и  $q_{T_0}$  – приноси уља кукурузних клица (g/100 g) добијени на температурама  $T$  и  $T_0$  (у °C), редом.

Вредности коефицијента расподеле израчунате за различите температуре мацерације и односе растварач/клице, дате у табели 4.15, указују на повећање коефицијента расподеле са повећањем оба процесна фактора.

Табела 4.15 Принос уља у равнотежи, садржај уља у кукурузним клицама и коефицијент расподеле (Stamenković и сар. 2020)

| Однос<br>растварач/клице, ml/g | $T$ ,<br>°C | $q_{\infty}^a$ , g/100 g | $q_s^a$ , g/100 g | $K^a$      |
|--------------------------------|-------------|--------------------------|-------------------|------------|
| 3:1                            | 20          | 35,61±0,36               | 9,75±0,36         | 3,66±0,17  |
|                                | 45          | 36,64±0,16               | 8,72±0,16         | 4,20±0,10  |
|                                | 70          | 37,54±0,19               | 7,82±0,19         | 4,80±0,14  |
| 6,5:1                          | 20          | 36,64±0,06               | 8,72±0,06         | 4,20±0,04  |
|                                | 45          | 38,19±0,11               | 7,16±0,11         | 5,33±0,10  |
|                                | 70          | 40,26±0,23               | 5,09±0,23         | 7,92±0,40  |
| 10:1                           | 20          | 37,71±0,23               | 7,64±0,23         | 4,94±0,18  |
|                                | 45          | 39,36±0,36               | 6,00±0,36         | 6,58±0,46  |
|                                | 70          | 41,52±0,25               | 3,83±0,25         | 10,87±0,79 |

<sup>a</sup> Вредност параметра ± стандардна девијација

## 4.9 Рафинација уља кукурузних клица

Рафинација омогућава да се одређеним физичким операцијама и хемијским процесима сировим уљима побољша квалитет до таквог нивоа да она могу да се користе као јестива уља. Поред триацилглицерола, који су главна компонента, сирово уље кукурузних клица садржи и друге минорне неполарне и поларне липидне компоненте. Међу њима, главне непожељне компоненте су слободне масне киселине, пигменти, испарљиве супстанце, фосфолипиди и воскови.

Постоје две врсте рафинације – хемијска и физичка, при чему се прва више примењује у индустрији (Gupta 2008; O'Brien 2008), али се другом постижу већи приноси уља (Leibovitz и Ruckenstein 1983). За рафинацију сировог уља кукурузних клица, најважнији параметри контроле његовог квалитета су садржаји слободних масних киселина и фосфолипида. У хемијској рафинацији, сирово или дегумирано кукурузно уље се подвргава неутрализацији,

обезбојавању, винтеризацији и деодоризацији, ради уклањања слободних масних киселина, пигмената, воскова и мирисних једињења, редом. Физичка рафинација не укључује неутрализацију, али се слободне масне киселине уклањају дестилацијом. Преглед главних фаза индустријске рафинације кукурузног уља дат је у табели 4.16.

Ако се кукурузно уље прерађује алкалном рафинацијом, дегумирање често није укључено. Већина фабрика јестивог кукурузног уља уклања слободне масне киселине алкалном рафинацијом, што укључује додавање базе и неутрализацију (и секвестрацију) слободних масних киселина (и фосфолипида) у споредни производ који се зове сапунска смеша. Ова сапунска смеша има висок садржај фитостерола (скоро 7%) и фосфора, као и умерени садржај слободних масних киселина (Dowd 1998). Алтернативно, слободне масне киселине се могу уклонити поступком вакуум-дестилације воденом паром. Ова рафинација се препоручује само ако је уље високог квалитета, јер некавалитетно уље постаје тамно и има лошу стабилност (Moreau 2005).

Табела 4.16 Фазе комерцијалне рафинације кукурузног уља (Moreau 2005)

| Врста рафинације | Фаза                                      | Циљ                                                        | Споредни производ                          |
|------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Хемијска         | Дегумирање                                | Уклањање гума                                              | Лецитин                                    |
|                  | Алкална неутрализација                    | Уклањање слободних масних киселина                         | Сапунска смеша                             |
|                  | Бељење                                    | Уклањање пигмената и оксидационих производа                | Отпадна земља за бељење                    |
|                  | Винтеризација                             | Уклањање воскова                                           | Воскови и засићени триацил глицероли       |
|                  | Деодоризација                             | Уклањање испарљивих компоненти и нежељеног мириса          | Деодорисани дестилат                       |
| Физичка          | Дегумирање                                | Уклањање преципитата на ниској температури                 | Лецитин – извор фитостерола и токоферола   |
|                  | Бељење                                    | Уклањање пигмената и оксидационих производа                | Отпадна земља за бељење                    |
|                  | Винтеризација                             | Уклањање воскова                                           | Воскови и засићени триацил глицероли       |
|                  | Дестилација воденом паром (деодоризација) | Уклањање слободних масних киселина и испарљивих компоненти | Дестилат – извор слободних масних киселина |

Губици уља током хемијске рафинације сировог кукурузног уља са садржајем слободних масних киселина 8–14%, могу достићи 15–25%, што даје предност употреби физичке рафинације (Dijkstra и Segers 2007; Hamm и

Hamilton 2000). Пигменти се обично уклањају третирањем уља киселински активираним земљом за бељење (Strecker и сар. 1996). Стабилност уља на ниским температурама постиже се винтеризацијом, која укључује хлађење уља на 5–10 °C и уклањање насталог талога филтрацијом (Leibovitz и Ruckenstein 1983). Споредни производ деодоризације, тзв. деодорисани дестилат, значајан је индустријски извор фитостерола, састојака функционалне хране и сапментима и прекурсора у синтези неких стероидних лекова, и токоферола, главног извора природног витамина Е (Moreau и сар. 2005).

Физичко пречишћавање почиње уклањањем фосфолипида дегумирањем водом (Antoniassi и сар. 1998). Ако се фосфолипиди не уклоне на адекватан начин, добија се кукурузно уље тамне боје и непријатног укуса када се загреје (Moreau 2005). После бељења, уље се подвргава вакуум-дестилацији воденом паром на високој температури ради уклањања слободних масних киселина. Запажено је да уља која садрже фитостеролне естре (посебно ферулат-фитостеролне естре), као што је уље кукурузних влакана, значајно хидролизују током алкалне рафинације, али остају релативно нетакнута током физичке рафинације (Moreau 2005). Дезодорација кукурузног уља подразумева третман на високој температури (>200 °C) и вакууму (2–10 mm Hg), којим се уклањају компоненте непожељних мириса и укуса (Orthofer и Sinram 1987). Процесом деодоризације уклањају се, такође, неки фитостероли и токофероли.

Остаци и споредни производи из процеса рафинације чине 8–10% сировог кукурузног уља које уђе у процес (Barrera-Arellano и сар. 2019). Већи део отпада на сапунску смешу, споредни производ неутрализације, која садржи соли масних киселина и резидуалне фосфолипиде, са важном индустријском употребом у олеохемији. Важан споредни производ је лецитин (мешавина фосфолипида која углавном садржи фосфатидилхолин, фосфатидил-етаноламин и фосфатидилинозитол, као и неутрално уље, слободне масне киселине и угљене хидрате), који се добија дегумирањем сировог кукурузног уља. Емулгаторска својства омогућавају употребу лецитина као адитива у прехранбеној индустрији. Деодорисани дестилат је извор фитостерола, токоферола и токотриенола. Воскови добијени у процесу винтеризације користе се индустријски или за сточну храну.

#### **4.10 Састав уља кукурузних зрна, клица, влакана и цибре**

Иако се комерцијално кукурузно уље производи од уља кукурузних клица, могуће је произвести уља из самлевоног целог кукурузног зрна, кукурузног влакана (споредни производа мокрог млевења) и кукурузне цибре (споредни производ алкохолне ферментације). Састав свих врста кукурузног уља, с акцентом на поларне и неполарне врсте липида, дат је у табели 4.17, док је њихов маснокиселински састав дат у табели 4.18.

Хемијски, све врсте кукурузног уља састоје се од смеше триацилглицерола у којима су растворени ди- и моноацилглицероли, слободне масне киселине, фосфолипиди, гликолипиди, пигменти, токофероли, воскови и стероли.

Сапуњиви део уља, који чине ацилглицероли, слободне масне киселине, фосфолипиди и воскови, представљају сапонификовану фракцију кукурузног уља, док несапуњиви део укључује једињења која не могу да се сапонификују уобичајеним третманом калијум-хидроксидом, али су растворљива у уљима и мастима. Кукурузно уље садржи 1,3–2,3% несапуњивих састојака, углавном фитостерола, токоферола, токотриенола и сквалена (Moreau 2005; O'Brien 2008).

#### 4.10.1 Масне киселине и триацилглицероли

Кукурузно уље спада у групу биљних уља са високим садржајем линолне и олеинске киселине. Оно садржи полинезасићене (око 60%) мононезасићене (око 25%) и засићене (око 15%) масне киселине (Barrera-Arellano и сар. 2019). Међу незасићеним масним киселинама, кукурузно уље у просеку има 30,5% олеинске киселине (C18:1  $\omega$ -9), 52,0% линолне киселине (C18:2  $\omega$ -6) и свега 1,0% линолеинске киселине (C18:3  $\omega$ -3) (Gunstone 2005; Scrimgeour 2005). Очекује се да кукурузно уље садржи 24–42% олеинске киселине и 34–62% линолне киселине (Codex Alimentarius 1999). Табела 4.19 приказује типичан детаљан састав масних киселина кукурузног уља. Маснокиселински састав кукурузног уља, као и других биљних уља, зависи од неколико фактора, као што су генотип, климатски услови и сезона гајења (Barrera-Arellano и сар. 2019). Као резултат климатских и услова гајења, кукурузно уље произведено у Сједињеним Америчким Државама има већи удео полинезасићених масних киселина, док кукурузно уље произведено у другим регионима има, генерално, мањи садржај линолне киселине (Moreau 2005). Међу произвођачима различитих производа са становишта побољшања њихових функционалних и нутритивних својстава влада велико интересовање за генетски модификоване генотипове кукуруза са различитим садржајем уља, протеина и влакна, као и различитог маснокиселинског састава уља. Тако је развијен низ генотипова кукуруза са високим садржајем уља и незасићених масних киселина за умерена и суптропска подручја, са процентима олеинске и линолне киселине близу 65% и 22%, редом (O'Brien, 2008).

Што се тиче триацилглицерола, кукурузно уље садржи око 0,3% тризасићених, 3,7% дизасићених, 33,3% монозасићених и 63% тринезасићених триацилглицерола (O'Brien 2008). Идентификовано је 19 до 27 триацилглицерола, при чему су олеат–линолеат–линолеат и линолеат–линолеат–линолеат две најзаступљеније врсте (око 20% од укупног састава) (Moreau 2005).



Табела 4.17 Састав уља из кукурузног зрна, клице, влакна и цибре

| Врста уља                             | Укупни липиди, % |                      |           |                        |             |             |    | Референца |
|---------------------------------------|------------------|----------------------|-----------|------------------------|-------------|-------------|----|-----------|
|                                       | ТАГ              | СМК                  | ФСЕМК     | СФС                    | ФСФЕ        | Токоли      | ГЛ | ФЛ        |
| Уље кукурузне клице, сирово           | 95,6             | 1,7                  | нп        | 1,2 <sup>б</sup>       | нп          | 0,06        | нп | 1,2       |
| Уље кукурузне клице, сирово           | 96,8             | 0,31                 | 0,47      | 0,48                   | 0,01        | 0,17        | -  | -         |
| Уље кукурузне клице, рафинисано       | 98,9             | 0,03                 | -         | 1,1 <sup>б</sup>       | -           | 0,05        | 0  | 0         |
| Уље кукурузног зрна, сирово           | -                | -                    | 0,76–3,09 | 0,54–1,28              | 0,047–0,839 | 0,023–0,127 | -  | -         |
| Уље кукурузног влакна, сирово         | 84,5             | 2,11                 | 5,61      | 1,17                   | 4,11        | 0,76        | -  | -         |
| Уље кукурузног влакна, сирово         | -                | -                    | 2,9–9,2   | 1,9–4,3                | 6,5–9,5     | -           | -  | -         |
| Уље суве цибре                        | -                | -                    | 0,12–0,23 | 0,044–0,077            | 0,035–0,055 | -           | -  | -         |
| Уље укупне течне цибра                | 91,3             | 1,7+5,9 <sup>в</sup> | -         | -                      | -           | -           | -  | -         |
| Уље упареног течног дела укупне цибре | 91,1             | 1,5+5,9              | -         | -                      | -           | -           | -  | -         |
| Уље суве цибре                        | 91,1             | 1,8+5,6 <sup>в</sup> | -         | -                      | -           | -           | -  | -         |
| Уље суве цибре                        | -                | -                    | -         | 1,58–1,73 <sup>б</sup> | 0,375–0,399 | 0,17–0,18   | -  | -         |

<sup>а</sup> ГЛ – кликолипиди, СМК – слободне масне киселине, СФС – слободни фитостероли, ТАГ – триацилглицероли, ФЛ – фосфолипиди, ФСЕМК – фитостеролни естри масних киселина, ФСФЕ – фитостеролни ферулат естри. <sup>б</sup> После сапонификације. <sup>в</sup> Засићени + незасићени

Табела 4.18 Маснокиселински састав уља кукурзног зрна. клице, влакна и цибре<sup>а</sup>

| Врста уља                           | % од укупних масних киселина |         |         |           |           | Референца |
|-------------------------------------|------------------------------|---------|---------|-----------|-----------|-----------|
|                                     | 16:0                         | 18:0    | 20:0    | 18:1      | 18:2      | 18:3      |
| Уље клица, рафинисано <sup>б</sup>  | 11,0                         | 1,8     | 0,2     | 25,3      | 60,1      | 1,1       |
| Уље клица, рафинисано <sup>б</sup>  | 8–16,5                       | 0–4,5   | 0–0,7   | 20–42,2   | 34–65,6   | 0–1,5     |
| Уље клица, рафинисано <sup>б</sup>  | 10,9                         | 1,80    | -       | 24,20     | 58,0      | 0,70      |
| Уље клица, рафинисано <sup>б</sup>  | 11,0                         | 1,7     | -       | 25,8      | 59,8      | 0,70      |
| Уље клица, рафинисано <sup>б</sup>  | 12,9                         | 2,6     | -       | 33,1      | 48,8      | 1,4       |
| Уље клица, хладно пресовано, сирово | 11,8                         | 2,0     | -       | 29,9      | 53,9      | 1,1       |
| Уље зрна, сирово                    | 9,2–11,8                     | 1,1–1,7 | 0,3–0,5 | 19,5–30,4 | 53,0–65,3 | 1,2–2,1   |
| Уље влакна, сирово                  | 13,8                         | 1,7     | 0,3     | 23,8      | 56,4      | 2,4       |
| Уље суве цибре                      | 13,3–16,4                    | 1,8–2,, |         | 25,3–27,3 | 54,0–56,5 | 1,2–1,4   |

<sup>а</sup> Адаптирано према Moreau и сар. (2005). <sup>б</sup> Порекло – САД.

Табела 4.19 Типичан маснокиселински састав кукурузног уља (Codex Alimentarius 1999)

| Масна киселина |                 | %         |
|----------------|-----------------|-----------|
| C12:0          | Лауринска       | 0,0–0,3   |
| C14:0          | Миристинска     | 0,0–0,3   |
| C16:0          | Палмитинска     | 8,6–16,5  |
| C16:1          | Палмитолеинска  | 0,0–0,5   |
| C17:0          | Маргаринска     | 0,0–0,1   |
| C17:1          | Маргароолеинска | 0,01–0,1  |
| C18:0          | Стеаринска      | 0,0–3,3   |
| C18:1          | Олеинска        | 20,0–42,2 |
| C18:2          | Линолна         | 34,0–65,6 |
| C18:3          | Линоленска      | 0,0–2,0   |
| C20:0          | Арахидинска     | 0,3–1,0   |
| C20:1          | Еикосенска      | 0,2–0,6   |
| C20:2          | Еикодиенска     | 0,0–0,1   |
| C22:0          | Бехенска        | 0,0–0,5   |
| C22:1          | Ерука           | 0,0–0,3   |
| C24:0          | Лигноцеринска   | 0,0–0,5   |

#### 4.10.2 Минорни липиди: воскови, фосфолипиди, фитостероли, токофероли, токотриеноли и каротеноиди

Воскови су део површинских липида који имају важну улогу у заштити биљака. По саставу, воскови имају дуголанчану масну киселину естерификовану дуголанчаним алкохолом. Кукурузно уље садржи око 0,05% воскова, посебно мирицилних естара, који су водоотпорни и чврсти у широком температурном опсегу (Pokorný и Schmidt 2011).

Фосфолипиди, функционални састојци ћелијских мембрана, састоје се од глицерола, масних киселина, фосфата и органске базе (серин, холин, инозитол или етаноламин). Примарну структуру фосфолипида чини фосфатидна киселина, са фосфатном групом на *sn*-3 позицији глицерола. Сирово кукурузно уље садржи око 0,7–2,0% фосфолипида, при чему доминирају фосфатидилхолин и фосфатидилинозитол, односно 250 и 800 mg P/kg (Barrera-Arellano и сар. 2019).

Фитостероли су део несапуњиве фракције кукурузног уља, која садржи приближно 1% ових компоненти, што представља релативно висок садржај у поређењу са другим биљним уљима (Barrera-Arellano и сар. 2019). Они су најчешће присутни у уљима у слободном облику (око 58%) или естерификовани са масним киселинама (фитостеролни естри масних киселина) или ферулном киселином (фитостеролни ферулатни естри) (око 42%). Главни фитостероли су  $\beta$ -ситостерол (55–67%), кампестерол (19–24%), стигмастерол

(4–8%) и  $\Delta$ -5-авенастерол (4–8%) (Moreau 2005; Winkler-Moser и Breyer, 2011). Садржај фитостерола у сировом кукурузном уљу је око 850 mg/100 g, а у хемијски рафинисаном уљу око 730 mg/100 g (Guderjan и сар. 2005). Табела 4.20 приказује фитостеролни састав уља кукурузног зрна, клице, влакана и цибре. Састав фитостерола уља суве цибре прилично се разликује од састава обичног кукурузног уља по томе што оно, као и уље кукурузних влакана, има много већи удео засићених фитостанола (7% кампестанола и 16,7% ситостанола). Ови засићени фитостаноли естерификовани су првенствено са ферулном киселином, при чему се формирају фитостеролни ферулатни естри.

Токофероли, метил-супституисани деривати токол групе, имају 6-хидроксихромански прстен везан на C-2 за засићени бочни ланац изопреноида. Токотриеноли су структуре аналогне токоферолима, чији бочни ланци садрже три транс-двоструке везе. Према броју и положају метил супституената на хроманолном прстену, они се називају алфа ( $\alpha$ ), бета ( $\beta$ ), гама ( $\gamma$ ) и делта ( $\delta$ ) (Wanasundara и Shahidi 2005). Табела 4.21 приказује садржаје главних токоферола и токотриенола уља кукурузног зрна, клице, влакана и цибре. Кукурузна уља садрже  $\alpha$ - и  $\gamma$ -токофероле и  $\alpha$ - и  $\gamma$ -токотриеноле, као и мале количине  $\beta$  и  $\delta$ -токоферола и  $\delta$ -токотриенола. Најистакнутије компоненте су  $\gamma$ -токоферол, затим  $\alpha$ -токоферол и  $\gamma$ -токотриенол. Кукурузно уље садржи највише  $\gamma$ -токоферол, а затим  $\alpha$ - и  $\delta$ -токоферол (O'Brien 2008; Winkler-Moser и Breyer 2011). Рафинисано кукурузно уље садржи 0,08–0,12% укупних токоферола, и то: 70–80%  $\gamma$ -токоферол, 20–25%  $\alpha$ -токоферол и 3–5%  $\delta$ -токоферол. Апсолутне количине су:  $\alpha$ -токоферол 150 mg/kg,  $\beta$ -токоферол 10 mg/kg,  $\gamma$ -токоферол 400–900 mg/kg и  $\delta$ -токоферол 60 mg/kg (Gunstone 2005). Кукурузно уље има и висок садржај токотриенола и ферулне киселине, повезан са саставом масних киселина, који доприноси његовој већој оксидационој стабилности (Moreau 2005).

Каротеноиди су липофилна биоактивна једињења са доказаним повољним утицајем на здравље људи (Kamal-Eldin 2005). Концентрација каротеноида, посебно лутеин ксантофила и зеаксантина, у кукурузном уљу је велика. Међутим, концентрација каротеноида у комерцијалном рафинисаном кукурузном уљу је релативно мала због њиховог малог садржаја у кукурузним клицама (2–4%) и губитака у процесу рафинације (Moreau и сар. 2007).

## **4.11 Својства уља кукурузних зрна, клица, влакана и цибре**

### **4.11.1 Физичкохемијска својства**

Кукурузно уље одликује се пријатним укусом, високим садржајем полинезасићених (есенцијалних) масних киселина и малим садржајем засићених масних киселина (Moreau 2005). Физичка својства овог уља повезана су углавном са његовим маснокиселинским саставом и регио-специфичном дистрибуцијом масних киселина у молекулу триацилглицерола

Табела 4.20 Фитостероли уља кукурзног зрна, клице, влакна и цибре<sup>a</sup>

| Врста уља                          | % од укупних фитостерола |              |              |            |                |                 |                | Референца                      |
|------------------------------------|--------------------------|--------------|--------------|------------|----------------|-----------------|----------------|--------------------------------|
|                                    | Кампестерол              | Стигмастерол | β-ситостерол | Ситостанол | Δ5-авенастерол | Δ7-стигмастерол | Δ7-авенастерол |                                |
| Уље клица, рафинисано              | 18,6–24,1                | 4,3–7,7      | 54,8–66,6    | -          | 4,2–8,2        | 1,0–4,2         | 0,7–2,7        | Kamal-Eldin и Anderson (1997)  |
| Уље клица, рафинисано              | 24,3                     | 7,7          | 61,6         | -          | 3,8            | 0,7             | 0,8            | Ham и сар. (2000)              |
| Уље клица, рафинисано <sup>б</sup> | 22,1                     | 5,7          | 69,8         | -          | 2,4            | -               | -              | Worthington и Hitchcock (1984) |
| Уље клица, рафинисано <sup>в</sup> | 16,7                     | 6,8          | 66,9         | -          | 8,0            | -               | -              |                                |
| Уље влакна, сирово                 | 4,9                      | 1,4          | 34,3         | 43,1       | 1,8            | -               | -              | Moreau и сар. (2000)           |
| Алеуронско уље, сирово             | 4,7                      | трагови      | 20,8         | 50,6       | 3,5            | -               | -              | Moreau и сар. (2000)           |
| Уље суве цибре                     | 15,3–15,6                | 5,0–5,6      | 48,3–49,7    | 16,3–17,8  | 4,3–4,6        | 1,6–2,5         | -              | Winkler и сар. (2007)          |
| Уље суве цибре                     | 17,9 18,4                | 4,1 4,2      | 40,8 41,9    | 12,8 14,1  | -              | -               | -              | Moreau и сар. (2011)           |

<sup>a</sup> Адаптирано према Moreau и сар. (2005). <sup>в</sup> Слободни фитостероли. <sup>б</sup> Естерификовани фитостероли.

Табела 4.21 Токофероли и токотриеноли уља кукурзног зрна, клице, влакна и цибре<sup>а</sup>

| Врста уља                            | mg/kg уља        |                  |                  |                  |                    |                    |                    | Референца                        |
|--------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------------------|
|                                      | α-токо-<br>ферол | β-токо-<br>ферол | γ-токо-<br>ферол | δ-токо-<br>ферол | α-токо-<br>триенол | γ-токо-<br>триенол | δ-токо-<br>триенол |                                  |
| Уље клице,<br>сирово                 | 191              | 0                | 493              | 118              | -                  | 23                 | -                  | Strecker и сар.<br>(1996)        |
| Уље клице,<br>рафинисано             | 134              | 18               | 412              | 39               | -                  | -                  | -                  | Strecker и сар.<br>(1996)        |
| Уље клице,<br>рафинисано             | 23–573           | 0–356            | 268–2468         | 23–75            | 0–239              | 0–450              | 0–20               | Kamal-Eldin и<br>Anderson (1997) |
| Уље зрна,<br>сирово                  | 67–276           | 0–20             | 583–1048         | 12–71            | 48–90              | 60–133             | -                  | USDA (2003)                      |
| Уље зрна,<br>сирово <sup>б</sup>     | 23               | -                | 240              | -                | 53                 | 97                 | -                  | Wang и сар.<br>(1998)            |
| Уље зрна,<br>сирово <sup>в</sup>     | 48               | -                | 532              | -                | 124                | 197                | -                  | Wang и сар.<br>(1998)            |
| Уље влакна,<br>сирово                | -                | -                | 3600             | -                | -                  | -                  | -                  | Moreau и сар.<br>(1999b)         |
| Уље влакна,<br>термички<br>третирано | -                | -                | 34933            | -                | -                  | -                  | -                  | Moreau и сар.<br>(1999b)         |
| Уље суве<br>цибре                    | 90–260           | -                | 320–950          | 21–58            | 70–170             | 210–460            | 5–18               | Winkler и сар.<br>(2007)         |

<sup>а</sup> Адаптирано према Moreau и сар. (2005). <sup>б</sup> Без несaponификованих. <sup>в</sup> Са сапонификованим.

(Barrera-Arellano и сар. 2019). Триацилглицероли кукурузног уља, због мале варијабилности врста, имају преференцијалну способност  $\beta$  полиморфизма, тј. паковања у сабијене триклиничне кристале. Преглед осталих главних физичкохемијских својстава кукурузног уља дат је у табели 4.22.

Табела 4.22 Физичкохемијска својства кукурузног уља (Moreau 2005)

| Својство                                 | Јединица                                           | Вредност               |
|------------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------|
| Јодни број                               | mg J <sub>2</sub> /100 g                           | 127–133                |
| Сапонификациони број                     | mg KOH/g                                           | 187–193                |
| Слободне масне киселине после рафинације | %                                                  | 0,05 макс.             |
| Боја                                     | -                                                  | 3,0 црвена, макс.      |
| Индекс рефракције (20 °C)                | -                                                  | 1,4753                 |
| Релативна густина (25 °C)                | -                                                  | 0,91875                |
| Вискозност (40 °C)                       | mPa·s                                              | 30,80                  |
| Диелектрична константа (26 °C)           | -                                                  | 3,954                  |
| Површински напон (25 °C)                 | N/m                                                | 0,0348                 |
| Међуфазни напон                          | N/m                                                | 0,0186                 |
| Коефицијент топлотне проводљивости       | J s <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> | 4,202·10 <sup>-5</sup> |
| Несапуњиве материје                      | %                                                  | 1–3                    |
| Тачка топљења                            | °C                                                 | -11 до -8              |
| Тачка димљења <sup>1</sup>               | °C                                                 | 230–238                |
| Тачка паљења <sup>2</sup>                | °C                                                 | 368–371                |
| Тачка запаљивости <sup>3</sup>           | °C                                                 | 332–338                |
| Тачка замућења <sup>4</sup>              | °C                                                 | -14 до -11             |

#### 4.11.2 Оксидациона стабилност

Стабилност биљних уља зависи од њихове отпорности на оксидацију током производње, складиштења и употребе. Кукурузно уље одликује се високом оксидационом стабилношћу у различитим применама, укључујући и када се користи као уље за пржење (Gertz и сар. 2000; Strecker и сар. 1996), због присуства природних антиоксиданата, као што су токофероли, токотриеноли, ферулна киселина и убихинони, посебног маснокиселинског састава,

<sup>1</sup> Тачка димљења (енгл. smoke point) – најнижа температура загрејаног уља на којој се на површини видљиво развија дим.

<sup>2</sup> Тачка паљења (енгл. fire point) – температура уља при којој се изнад њене површине образује довољна количина пара да се после извршеног паљења настави процес сагоревања течности.

<sup>3</sup> Тачка запаљивости (енгл. flash point) – најнижа температура уља код које се створе паре у довољној количини да се могу запалити у присуству спољашњег извора паљења.

<sup>4</sup> Тачка замућења (енгл. cloud point) – најнижа температура уља на којој формирани кристали очврслих молекула постану видљиви људском оку.

региоспецифичне дистрибуције триацилглицерола и одсуства хлорофила (O'Brien 2008). Упркос високом степену незасићености, кукурузно уље показује добру оксидациону стабилност, као последица малог садржаја  $\alpha$ -линоленске киселине, која је веома подложна оксидацији, као и нерандомизованој дистрибуцији масних киселина у молекулима триацилглицерола (Wang и сар. 2005). Већина масних киселина естерификованих на *sn*-2 положају триацил-глицерола кукурузног уља је незасићено (98%), док су спољашњи положаји *sn*-1 и *sn*-3 заузети преосталим засићеним и незасићеним масним киселинама. Пошто су спољашњи положаји триацилглицерола реактивнији, полинезасићене масне киселине у положају *sn*-2 имају релативну заштиту од оксидације. Ова теорија је потврђена када је утврђено да се интерестерификовано кукурузно уље, са рандомизованим масним киселинама, оксидује три до четири пута брже од обичног кукурузног уља (Wang и сар. 2005).

#### 4.11.3 Нутритивна својства

Кукурузно уље је јако полинезасићено и богато линолном киселином (2,9% рачунато на суву масу целог зрна кукуруза). Због тога је зрно кукуруза добар извор ове есенцијалне масне киселине у исхрани људи и животиња. Састави уља у клици и ендосперму су веома слични саставу уља у зрну, с тим што клица садржи 83% укупног уља у зрну (Barrera-Arellano и сар. 2019). Кукурузно уље доприноси са око 10–12% укупној метаболичкој енергији које зрно кукуруза даје.

Сорте кукуруза са високим садржајем уља производе 3–4% већу количину уља (Lambert и сар. 1998) и имају већу концентрацију енергије од нормалног кукуруза када се њиме хране живина (Lee и сар. 2001) и свиње (Adeola и Bajjalieh 1997) и повољнији профил аминокиселина са сличним сировим протеинима као нормални кукуруз (Thomison и сар. 2003). Резултати студија у којима се пореди кукуруз са високим садржајем уља са нормалним кукурузом код преживара, међутим, били су варијабилнији (Andrae и сар. 2000; Elliot и сар. 1993).





## 5. Производња биодизела од кукурузног уља

За конверзију триацилглицерола из кукурузних уљаних сировина, као што су чисто кукурузно уље, отпадно, коришћено кукурузно уље и уље екстраховано из кукурузне цибре, у биодизел најчешће се користи реакција трансестерификације. Преглед оптималних реакционих услова катализоване и некатализоване реакције трансестерификације уља из различитих кукурузних уљаних сировина дат је у табелама 5.1–5.3. У већини истраживања коришћено је чисто кукурузно уље, али је употреба друге две сировине последњих година у порасту. За добијање биодизела углавном се користе шаржни реактори са мешањем под атмосферским притиском. Континуална производња биодизела из кукурузног уља изведена је у реактору са пакованим слојем који садржи имобилисане ензиме липазе и кроз који протиче наткритични угљеник(IV)-оксид, као и у цевном реактору у присуству сумпорне киeline и калијум-етоксида при субкритичним условима етанола. Нови процеси који укључују употребу ултразвучног и микроталасног зрачења и технологије мембранске сепарације су, такође, коришћени у производњи биодизела из кукурузних уљних сировина. Као и у случају било које уљане сировине, на брзину реакције трансестерификације и степен конверзије триацилглицерола у производњи биодизела од кукурузних уљаних сировина, утиче неколико процесних фактора, као што су врста алкохола и сировине, молски однос алкохола и уља, врста и концентрација катализатора, температура, притисак, време реакције, брзина мешања и садржај слободних масних киселина и воде у почетном уљу. У зависности од присуства и врсте коришћеног катализатора, реакције трансестерификације се деле у четири групе: хомогено катализоване, хетерогено катализоване, ензимски катализоване и некатализоване.

### 5.1. Трансестерификација кукурузног уља

#### 5.1.1. Хомогено катализована трансестерификација

Хомогено катализована трансестерификација кукурузних уљаних сировина обично се изводи као процес у једном кораку у присуству базних катализатора (алкални хидроксиди или алкоксиди), док се кисели катализатори (сумпорна киселина и киселе јонске течности) ретко користе (табела 5.1). Натријум-метоксид је бољи катализатор трансестерификације кукурузног уља метанолом или етанолом на 60 °C од натријум-хидоксида, јер он обезбеђује већи степен конверзије триацилглицерола (> 90%) (Velázquez 2007). Такође, најмањи степен конверзије кукурузног уља је постигнут метанолом и

трансестерификацијом применом натријум-хидроксида као катализатора. Повећање количине натријум-хидроксида до 0,5% и молског односа метанола и уља до 6:1 линеарно повећава степен конверзије чистог кукурузног уља у метил-естре масних киселина, док промена температуре у опсегу 50–65 °C има мали утицај на принос метил-естара (Khan и Dessouky 2009). Под оптималним реакционим условима, највећи принос метил-естара од 95% постигнут је за 15 min реакције. Демирбаш (Demirbas) је утврдио да су молски однос метанола и уља, температура и количина катализатора важни фактори који утичу на принос биодизела у трансестерификацији кукурузног уља катализованог калијум-хидроксидом (Demirbas 2016). Са количином калијум-хидроксида од 5%, принос биодизела од 97% добијен је за 2 h.

Независно од типа катализатора, метанол и етанол се обично користе у реакцијама трансестерификације кукурузног уља на температури испод или близу температуре кључања алкохола, осим за производњу биодизела катализованог киселином под притиском (Liu и сар. 2016; 2017) и у ултразвучном пољу (Bi и Wu 2013), где је температура реакције била много виша (175 оC и 90 оC, редом). Генерално, мањи молски однос метанола и уља се користи са базним (3:1 до 14:1, најчешће 6:1) него са киселим (3:1 до 24:1) катализаторима. Већи степен конверзије кукурузног уља се постиже метанолом него етанолом и калијум-хидроксидом (Mata и сар. 2012) или натријум-метоксидом (Velázquez 2007) под истим реакционим условима, док је супротан резултат добијен са натријум-хидроксидом (Velázquez 2007). Према томе, може да се закључи да би употреба мешавине алкохола (метанола и етанола) уместо чистог алкохола могла да побољша конверзију кукурузног уља.

Имајући у виду да брзина реакције трансестерификације зависи од међуфазне површине две немешљиве течне фазе, неопходно је добро мешање како би се створила развијена међуфазна површина, односно фина емулзија алкохола у биљном уљу и тиме повећала брзина реакције (Stamenković и сар. 2007). Због тога је Санчез-Канту (Sánchez-Cantú) са сарадницима испитивао трансестерификацију различитих биљних уља, укључујући и кукурузно уље, применом мешалице која узрокује велико смицање у реакционој смеши. На атмосферском притиску и температури 25 °C, при молском односу метанола и уља од 5:1 и колични базних катализатора (натријум- и калијум-хидроксид) од 0,6% остварен је принос метил-естара већи од 97% за време трајања реакције од 40 s и при брзини мешања реакционе смеше од 4000 min<sup>-1</sup> (Sánchez-Cantú и сар. 2019). Енергетска исплативост поменутог процеса потврђена је поређењем потрошње енергије са конвенционалним процесом на температури од 60 °C у реактору са механичком мешалицом, при чему је показано да је потрошња енергије у овом процесу (23 kJ/l) 44 пута мања у односу на конвенционални процес (1010 kJ/l). Такође, потрошња енергије је мања и у поређењу са процесом производње биодизела који комбинује високо смицање и микроталасно зрачење (1200 kJ/l) (Sánchez-Cantú и сар. 2019).

Табела 5.1 Преглед хомогено катализованих реакција трансестерификације различитих кукурузних уљаних сировина

| Врста катализатора | Уљна сировина                                         | Тип, запремина реактора, cm <sup>3</sup> / Врста мешалице, брзина мешања, rpm | Врста ацил-акцептора | Молски однос алкохол:уље, mol/mol | Катализатор / количина, % у односу на уље            | Температура, °C | Оптимални реакциони услови |                                   | Референца          |
|--------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------|----------------------------|-----------------------------------|--------------------|
|                    |                                                       |                                                                               |                      |                                   |                                                      |                 | Реакциони услови           | Принос (Конверзија), % / Време, h |                    |
| Базни              | Кукурузно уље                                         | Цилиндар, 10 / ротациона муфкалица, 156                                       | Метанол              | 6:1                               | KOH / 0,1–1                                          | 25              | 1%                         | (100) <sup>a</sup> / 0,33         | Guan и сар. (2007) |
|                    | Кукурузно уље                                         | Аутоклав, 100 / механичка / 800                                               | Метанол              | 14:1                              | NaOH / 0,3<br>NaOCH <sub>3</sub> / 0,3               | 60              |                            | (79,8) / 1<br>(96) / 1            | Velázquez (2007)   |
|                    | Уље из кукурузне цибре, без претходне обраде          |                                                                               | Етанол               |                                   | NaOH / 0,3<br>NaOCH <sub>3</sub> / 0,3               |                 |                            | (84,7) / 1<br>(93,6) / 1          |                    |
|                    |                                                       |                                                                               | Метанол              |                                   | NaOH / 0,3<br>NaOCH <sub>3</sub> / 0,3               |                 |                            | (3,7) / 1<br>(72,4) / 1           |                    |
|                    |                                                       |                                                                               | Етанол               |                                   | NaOH / 0,3<br>NaOCH <sub>3</sub> / 0,3               |                 |                            | (16,4) / 1<br>(83,6) / 1,67       |                    |
|                    |                                                       |                                                                               | Етанол               |                                   | NaOCH <sub>3</sub> / 0,3<br>NaOCH <sub>3</sub> / 0,3 |                 |                            | (84,1) / 1,67                     |                    |
|                    |                                                       |                                                                               | Метанол              |                                   | NaOCH <sub>3</sub> / 0,3<br>NaOCH <sub>3</sub> / 0,3 |                 |                            | (93,8) / 1<br>(94,4) / 1,5        |                    |
|                    | Уље из кукурузне цибре, третирано у погледу нечистоћа |                                                                               | Метанол              |                                   | NaOCH <sub>3</sub> / 0,3<br>NaOCH <sub>3</sub> / 0,3 |                 |                            |                                   |                    |
|                    | Уље из кукурузне цибре, тетрирано у погледу СМК       |                                                                               | Етанол               |                                   | NaOCH <sub>3</sub> / 0,3<br>NaOCH <sub>3</sub> / 0,3 |                 |                            |                                   |                    |

Табела 5.1 Наставак

| Врста катализатора | Уљна сировина                        | Тип, запремина реактора, $\text{cm}^3$ / Врста мешалице, брзина мешања, $\text{rpm}$ | Врста ацил-акцептора | Молеки однос алкохол:уље, $\text{mol/mol}$ | Катализатор / количина, % у односу на уље | Температура, $^{\circ}\text{C}$ | Оптимални реакциони услови    |                                   | Референца                  |
|--------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|
|                    |                                      |                                                                                      |                      |                                            |                                           |                                 | Реакциони услови              | Принос (Конверзија), % / Време, h |                            |
| Базни              | Уље из кукурузне цибре               |                                                                                      | Метанол              | 6:1                                        | $\text{NaOCH}_3$ / 0,5                    | 60                              | -/1                           | -/1                               | Moser и Vaughn (2012)      |
|                    | Кукурузно уље, рафинисано            |                                                                                      | Етанол               | 9:1                                        | $\text{KOC}_2\text{H}_5$ / 0,5            | 75                              | -/2                           | -/2                               |                            |
|                    | Кукурузно уље                        | -/155                                                                                | Метанол              | 3:1 – 6:1                                  | $\text{NaOH}$ / 0,3–0,6                   | 50–65                           | 6:1, 0,5%                     | 95 / 0,25                         | Khan и Dessouky (2009)     |
|                    | Кукурузно уље, загревано 9 h         |                                                                                      |                      |                                            |                                           |                                 | 6:1, 0,7%                     | 85 / 0,25                         |                            |
|                    | Уље из кукурузне цибре (са 1–6% СМК) | Балон, 500 / -                                                                       | Метанол              | 8:1                                        | $\text{NaOH}$ / 0,5–1,25                  | 68–69                           | 0,75% $\text{NaOH}$ , 1% СМК  | 97 / 1,5                          | Noureddini и сар. (2009)   |
|                    | Кукурузно уље                        | Балон, 500 / магнетна, 600                                                           | Метанол              | 6:1                                        | $\text{KOH}$ / 0,8–1,2                    | 30–63                           | 1,1%, 55 $^{\circ}\text{C}$   | 98,75 / 1                         | El Boulifi и сар. (2010)   |
|                    | Кукурузно уље                        | -/ ултразвук (150–450 W)                                                             | Метанол              | 6:1                                        | $\text{KOH}$ / 1                          | 30–70                           | 55 $^{\circ}\text{C}$ , 450 W | 91,2 / 1                          | Lee и сар. (2011)          |
|                    | Кукурузно уље                        | Мембрански реактор, 480, 630, 740 / -                                                | Метанол              | -                                          | $\text{NaOH}$ / 0,5                       | 65                              | -                             | -                                 | Falahati и Tremblay (2012) |

Табела 5.1 Наставак

| Врста катализатора | Уљна сировина | Тип, запремина реактора, cm <sup>3</sup> / Врста мешалице, брзина мешања, грп | Врста ацил-акцептора | Мољски однос алкохол:уље, mol/mol | Катализатор / количина, % у односу на уље      | Температура, °C      | Оптимални реакциони услови                              |                                   | Референца                   |
|--------------------|---------------|-------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------|----------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|
|                    |               |                                                                               |                      |                                   |                                                |                      | Реакциони услови                                        | Принос (Конверзија), % / Време, h |                             |
| Базни              | Кукурузно уље | Стаклени суд, 500 / магнетна, 60                                              | Метанол              | 6:1                               | KOH / 1                                        | 60                   |                                                         | 83,5 / 2                          | Mata и сар. (2012)          |
|                    |               |                                                                               | Етанол               |                                   |                                                | 75                   |                                                         | 71,1 / 2                          |                             |
|                    | Кукурузно уље | Суд, 250 / ултразвук (40 kHz, 100 W)                                          | Етанол               | 4:1–5:1                           | NaOH / 0,007 - 0,013 <sup>6</sup>              | 28                   | 4,5:1, 0,01%                                            | 62,9 / 0,5                        | Fernandes и сар. (2012)     |
|                    | Кукурузно уље | -                                                                             | Етанол               | 10:1–12,4:1                       | KOH, NaOH / 1,4–1,88                           | 35–55                | 11:1, KOH, 1,6%                                         | 93,14/                            | De Lima и сар. (2013)       |
|                    | Кукурузно уље | -                                                                             | Метанол              | 3:1–12:1                          | KOH / 0,25–1,5                                 | 40–70                | 9:1, KOH, 1,1%, 60 °C                                   | -                                 | Gülüm и сар. (2015)         |
| Кисели             |               |                                                                               |                      |                                   | NaOH / 0,25–1,5                                |                      | 9:1, NaOH, 0,9%, 50 °C                                  | -                                 |                             |
|                    | Кукурузно уље | Стаклена посуда са омотачем / мешалица са високим смицањем, 4000              | Метанол              | 5:1                               | NaOH / 0,6                                     | 25                   |                                                         | 95 / 0,01                         | Sanchez-Cantú и сар. (2019) |
| Некисели           |               |                                                                               |                      |                                   |                                                |                      |                                                         |                                   |                             |
|                    | Кукурузно уље | Спирално намотан цевни реактор, 1,753 mm x 10 m / -                           | Етанол               | 18:1                              | KOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> / 0,05 и 0,1 | 175–225 (80–200 bar) | 0,1% KOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , 175 °C, 80 bar | 97 / 0,02                         | Liu и сар. (2017)           |

Табела 5.1 Наставак

| Врста катализатора | Уљна сировина | Тип, запремина реактора, cm <sup>3</sup> / Врста мешалице, брзина мешања, rpm | Врста ацил-акцептора | Молекула алкохол:уље, mol/mol | Катализатор / количина, % у односу на уље             | Температура, °C | Оптимални реакциони услови  |                                   | Референца              |
|--------------------|---------------|-------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------------------------|------------------------|
|                    |               |                                                                               |                      |                               |                                                       |                 | Реакциони услови            | Принос (Конверзија), % / Време, h |                        |
| Базни              | Кукурузно уље | Континуални реактор са ручним блендером, 50–250 ml, 12–50 ml/min / 10 640     | Метанол              | 6:1                           | NaOH / 0,5–1                                          | 50–65           | 200 ml, 12 ml/min, 1%, 60°C | 78 / 0,28                         | Kamjam и сар. (2021)   |
| Кисели             | Кукурузно уље | -                                                                             | Метанол              |                               | KOH / 4–6                                             | 30–60           | 5%                          | 97 / 2                            | Demirbas (2016)        |
|                    | Кукурузно уље | -/ултразвук (240–360 W)                                                       | Метанол              | 5:1–11:1                      | Јонска течност / 5–11                                 | 70–100          | 11:1, 11%, 90 °C, 360 W     | (91,85) / 0,83                    | Bi и Wu (2013)         |
|                    | Кукурузно уље | Микроталасно поље                                                             | Метанол              | 2,5:1 <sup>b</sup>            | DPAM <sup>r</sup> /5–20 <sup>a</sup>                  | 150             | 20 <sup>a</sup>             | 100 / 0,33                        | Majewski и сар. (2009) |
|                    |               | Под рефлуксом                                                                 |                      |                               | DPABS/5–10 <sup>a</sup>                               |                 | 10 <sup>a</sup>             | 96 / 0,33                         |                        |
|                    |               |                                                                               |                      |                               | DPAT/2–10 <sup>a</sup>                                |                 | 5 <sup>a</sup>              | 100 / 0,33                        |                        |
|                    |               |                                                                               |                      |                               | DPAM/ 5–20 <sup>a</sup>                               | 65              | 20 <sup>a</sup>             | 100 / 24,5                        |                        |
|                    |               |                                                                               |                      |                               | DPAT/1 <sup>a</sup>                                   |                 |                             | 10 / 24                           |                        |
|                    | Кукурузно уље | Стаклени суд                                                                  | Метанол              | 30:5 <sup>b</sup>             | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> конц./0,3 <sup>e</sup> | 65              | -                           | (70,9) / 12                       | Shi и сар. (2013a)     |

Табела 5.1 Наставак

| Врста катализатора                                      | Уљна сировина                        | Тип, запремина реактора, $\text{cm}^3$ / Врста мешалице, брзина мешања, $\text{rpm}$ | Врста ацил-акцептора | Молеки однос алкохол:уље, $\text{mol/mol}$ | Катализатор / количина, % у односу на уље        | Температура, $^{\circ}\text{C}$ | Оптимални реакциони услови          |                                   | Референца                |
|---------------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
|                                                         |                                      |                                                                                      |                      |                                            |                                                  |                                 | Реакциони услови                    | Принос (Конверзија), % / Време, h |                          |
| Кисели                                                  | Кукурузно уље                        | Аутоклав, 400 / пропелерска, 300                                                     | Етанол               | 3:1–24:1                                   | $\text{H}_2\text{SO}_4$ / 0,02–0,1               | 155–195                         | 24:1, 0,06%, 175 $^{\circ}\text{C}$ | (100) / 4                         | Liu и сар. (2016)        |
|                                                         | Уље из кукурузне цибре (са 1-6% СМК) | Балон, 500 / -                                                                       | Метанол              | 8:1                                        | $\text{H}_2\text{SO}_4$ / 0,5–1,25               | 68–69                           |                                     | 20 / 4                            | Noureddini и сар. (2009) |
|                                                         | Кукурузно уље                        | Спирално намотан цевни реактор, 1,753 mm x 10 m / -                                  | Етанол               | 18:1                                       | $\text{H}_2\text{SO}_4$ / 0,1 и 0,2              | 175–225                         | 0,1%, 225 $^{\circ}\text{C}$        | 95 / 0,5                          | Liu и сар. (2017)        |
| <i>In situ</i> кисело катализована трансестерификација* | Кукурузно зрно (М-Ф-Т)               | Стаклени суд                                                                         | Метанол              | 30:5 <sup>f</sup>                          | $\text{H}_2\text{SO}_4$ , сопс./0,3 <sup>b</sup> | 65                              |                                     | (50,1) / 12                       | Shi и сар. (2013a)       |
|                                                         | Кукурузно зрно (М-Т-Ф)               |                                                                                      |                      |                                            |                                                  |                                 |                                     | (67,0) / 12                       |                          |
|                                                         | Кукурузно зрно (С-Т/Ф)               |                                                                                      |                      |                                            |                                                  |                                 |                                     | (70,9) / 12                       |                          |



Табела 5.1 Наставак

| Врста катализатора                                              | Уље из сировина                      | Тип, запремина реактора, cm <sup>3</sup> / Врста мешалице, брзина мешања, грп | Врста ацил-акцептора | Молеки однос алкохол:уље, mol/mol | Катализатор / количина, % у односу на уље                                         | Температура, °C | Оптимални реакциони услови |                                   | Референца                |
|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------|----------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
|                                                                 |                                      |                                                                               |                      |                                   |                                                                                   |                 | Реакциони услови           | Принос (Конверзија), % / Време, h |                          |
| Двостепени кисело/базни процес са међу-степеном неутрализацијом | Уље из кукурузне цибре (са 1–7% СМК) | Балон, 500 / -                                                                | Метанол              | 8:1                               | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,5)/ неутрализација базом/ NaOH (0,25–1%)        | 68–69           | 1% NaOH, 1% СМК            | 95 / 1,5                          | Noureddini и сар. (2009) |
|                                                                 |                                      |                                                                               |                      |                                   | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,5)/ неутрализација јонском изменом / NaOH (0,5) |                 | 0% СМК                     | 98 / 1                            |                          |
|                                                                 |                                      |                                                                               |                      |                                   |                                                                                   |                 | 7% СМК                     | 98 / 1,5                          |                          |
|                                                                 |                                      |                                                                               |                      |                                   |                                                                                   |                 |                            |                                   |                          |

<sup>a</sup> У присуству диетил-етра као косолвента. <sup>b</sup> Молеки однос. <sup>в</sup>%, <sup>г</sup> ДРАМ – дифениламонијум мезилат, ДРАВС – дифениламонијум бензенсулфонат и ДРАТ – дифениламонијум тозилат. <sup>д</sup> mol.%, <sup>б</sup> ml/g. <sup>е</sup> ml. <sup>ж</sup> ЈЛЛ сорта кукуруза; М-Ф-Т – млевење, ферментација и трансестерификација, М-Т-Ф – млевење, трансестерификација и ферментација и С-Т/Ф – сепарација праћена трансестерификацијом и ферментацијом. СМК – слободне масне киселине.

Континуални поступак синтезе етил-естара масних киселина испитиван је и у спирално увијеном цевном реактору пречника 1,753 mm и дужине 10 m (Liu и сар. 2017). Поступак је изведен у субкритичним условима за етанол (температура 175–225 °C и притисак 80–200 bar) у присуству веома малих количина сумпорне киселине (0,1 и 0,2%, према маси уља) и калијум-етоксида (0,05 и 0,1%, према маси уља) као катализатора. Значајно већа каталитичка активност калијум-етоксида у поређењу са сумпорном киселином, потврђена је великим приносом етил-естара (95% и 25%, редом) при температури реакције од 225 °C, молском односу етанол:уље 18:1 и за време трајања реакције од 5 min. Ефекат притиска на принос реакције истраживан је на температури реакције 225 °C и у интервалу притиска 80–200 bar. Како је у свим случајевима реакциона смеша била хомогени систем, није забележен значајан утицај притиска на принос естара, који је био у интервалу 94–96%. И у овим истраживањима потврђена је ефикасност киселог катализатора у катализи уља са већим садржајем воде и слободних масних киселина. Наиме, додатком воде (10% в/в) и олеинске киселине (30%) кукурузном уљу, принос естара у реакцији катализованој калијум-етоксидом се смањио са 96,8% на 15,3% и 2,6%, редом, док је у реакцији катализованој сумпорном киселином забележено повећање приноса етил-естара, које је било највеће у случају додавања и воде и олеинске киселине.

Ефикасан континуални поступак за добијање биодизела развијен је на технологији ручног блендера (Камјам и сар. 2021). Експериментално постројење је јако једноставно и састоји се од суда укупне запремине 700 ml у коме је постављен ручни блендер снаге 700 W, два резервоара и две перисталтичке пумпе за довод уља и метанола са раствореним натријум-хидроксидом. При оптималним условима реакције (реакциона запремина 200 ml, укупни проток кроз реактор 12 ml/min, температура 60 °C, молски однос метанол:уље 6:1 и количина натријум-хидроксида 1%, према маси уља) принос метил-естара масних киселина кукурузног уља је био 78%, што је незнатно мање од највећег приноса метил-естара (82%) који је постигнут у случају палминог уља. Предност овог поступка огледа се у већој енергетској ефикасности у односу на континуални реактор са мешањем, ултразвучни реактор и хидродинамички кавитациони реактор.

У истраживањима процеса добијања биодизела као ацил-акцептор коришћен је диметил-карбонат у присуству базних катализатора (Borton и сар. 2019; Sun и сар. 2014). Диметил-карбонат је мање токсичан од метанола и може да се произведе индустријским поступцима који нису штетни по животну средину. Реакција трансестерификације диметил-карбонатом се, такође, одиграва на релативно ниским температурама и притисцима, а као споредни производ се, уместо глицерола, добија маснокиселински глицерол-карбонат. Наиме, диметил-карбонат ефикасно прекомпонује „кичму“ глицерола у 2-оксо-1,3-диоксолански петоциклични прстен који остаје везан за једну од масних киселина, па отуда и његово име (Borton и сар. 2019). Реакцијом триацилглицерола и диметил-карбоната добијају се метил-естри масних

киселина и маснокиселински глицерол-карбонат, при чему први растварају други производ, што доводи до повећања масеног приноса биогорива из процеса. Добијена мешавина се сматра новом врстом биогорива које има лошија физичка својства на нижим температурама од биодизела произведеног само са метанолом, али је утврђено да има одлична својства као адитив дизелу фосилног порекла и то до удела од 20%. Осим тога, маснокиселински глицерол-карбонати и бикарбонати су слабо токсични и могу да се користе за производњу других хемикалија (Ilham и Saka 2009).

За синтезу метил-естара из кукурузног уља са садржајем слободних масних киселина од 4,5% и 14%, применом метанола и диметил-карбоната као ацил-акцептора, као катализатор је коришћена нејонска, гуанидинска база триазабициклодецен (Borton и сар. 2019). За 2 h реакције на температури 70 °C, принос метил-естара масних киселина је био већи при већем молском односу метанол(диметил-карбонат):уље, али је у свим случајевим највећи принос естара осварен коришћењем метанола као ацил-акцептора. При томе, утврђено је да је триазабициклодецен ефикасан катализатор реакције естерификације слободних масних киселина, али не и конверзије триацилглицерола, али прави разлог није одређен.

Као кисели катализатори трансестерификације кукурузног уља су, до сада, коришћени само сумпорна киселина и неколико јонских течности. Иако употреба киселих катализатора у реакцији трансестерификације има извесне недостатке, као што су већи молски однос алкохола и уља, виша температура реакције и дуже време трајања реакције у поређењу са употребом базних катализатора, њиховом применом може да се оствари висок степен конверзије кукурузног уља. На пример, Лиу (Liu) и сарадници постигли су потпуну конверзију кукурузног уља са етанолом током 4 h у присуству сумпорне киселине у траговима као катализатора на високој температури (175 °C) и високом молском односу етанол:уље (24:1) (Liu и сар. 2016). Они су, такође, открили значајан ефекат количине етанола и минималан ефекат брзине мешања на конверзију кукурузног уља. Вода (< 3%) у реакционој смеси разблажује сумпорну киселину, која је ионако присутна у траговима, и мало смањује брзину реакције. Када је већа количина слободних масних киселина присутна у реакционом систему, постиже се мањи принос естра. Киселе јонске течности се појављују као нови еколошки прихватљиви катализатори за производњу биодизела из кукурузног уља (Bi и Wu 2013; Majewski и сар. 2009), јер се са њима може остварити висок принос биодизела (до 100%) на вишој температури од оне која се обично користи са традиционалним катализаторима.

### 5.1.2. Хетерогено катализована трансестерификација

Оксиди и хидроксиди земноалкалних метала су највише коришћени базни хетерогени (чврсти) катализатори у трансестерификацији кукурузног уља, док је кисели чврсти катализатор коришћен само у једном истраживању (табела 5.2). Каталитичка активност базних чврстих катализатора зависи од њихове

природе и начина припреме, а принос алкил-естара у хетерогено катализованом алкохолизису, генерално, зависи од активности катализатора и примењених реакционих услова. По правилу, за реакцију у присуству чврстих катализатора потребни су велики молски однос алкохола и уља, висока температура реакције и велика количина катализатора, као и дуго време реакције. Метанол и диметил-карбонат су коришћени као ацил-акцептори у широком опсегу молског односа према уљу (од 3:1 до 12:1 за чврсте базне катализаторе и од 4:1 до 40:1 за чврсте киселе катализаторе). Реакциона температура је близу температуре кључања ацил-акцептора или нижа, са изузетком реакције која се одвија на високом притиску и на високој температури (150–200 °C) (Velázquez 2007). Обично је принос естара мањи и време трајања реакције дужи у поређењу са реакцијама у присуству хомогених катализатора. Највећи принос естара (>96%) од чистог и отпадног коришћеног кукурузног уља постигнут је применом баријум-хидроксида као катализатора за 2 h (Mustata и Bicu 2014), калцијум-оксида добијеног од шкољки пужева за 1 h (El-Gendy и сар. 2014) и пепела курделке кукуруза за 0,5 h (Kostić и сар. 2018).

Када се магнезијум- и цинк-оксид користе као катализатори у трансестерификацији кукурузног уља, степен конверзије уља почиње да опада изнад високог критичног молског односа метанола и уља (20:1 и 15:1, редом) (Hatefi и сар. 2014). Независно од типа катализатора, принос естара се повећава са повећањем количине катализатора, али је магнезијум-оксид ефикаснији од цинк-оксида због мањих и униформнијих честица са већом ефективном реакционом површином. Цинк-алуминат ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) је коришћен као чврст катализатор у реакцији кукурузног уља метанолом на 150 °C и етанолом на 200 °C под високим притиском од 500 kPa (Velázquez 2007). Много мањи степен конверзије (између 22% и 33%) постигнут је у оба случаја, у поређењу са степеном конверзије добијеним у присуству хомогених катализатора (натријум-хидроксид и метоксид), вероватно због масенопреносних ограничења у трофазном реакционом систему. У трансестерификацији кукурузног уља, катализованом баријум-хидроксидом у присуству диетил етра као корастварача, постигнут је максимални принос биодизела од 99,15% за 2 h (Mustata и Bicu 2014). Међутим, касније је показано да у овој реакцији постоји значајан допринос хомогене катализе (Stamenković и сар. 2014). Само су Сун (Sun) и сарадници проучавали трансестерификацију кукурузног уља са диметил-карбонатом као ацил-акцептором и чврстим калијум-хидроксидом као катализатором на температури кључања реакционе смеше када је постигнут максимални принос естара од 90,9% за 9 h реакције (Sun и сар. 2014).

Последњих година, значајна пажња посвећена је примени катализатора имобилизованих на носаче. Носачи доприносе повећању активне површине катализатора, али могу имати утицај и на каталитичку активност самог катализатора и дају основу за развој континуалних поступака хетерогено катализоване метанолизе (Miladinović и сар. 2010). Мореди (Moradi) и сарадници користили су сол-гел методу за синтезу катализатора калцијум-

Табела 5.2 Преглед хетерогено катализованих реакција трансестерификације различитих кукурузних уљаних сировина

| Врста катализатора | Уљна сировина                   | Врста ацил-акцептора | Молекулски однос алкохол:уље, mol/mol | Катализатор количина, % односу на уље                         | Температура, °C | Оптимални реакциони услови |                                   | Референца              |
|--------------------|---------------------------------|----------------------|---------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-----------------|----------------------------|-----------------------------------|------------------------|
|                    |                                 |                      |                                       |                                                               |                 | Реакциони услови           | Принос (Конверзија), % / Време, h |                        |
| Базни катализатори | Кукурузно уље                   | Метанол              | 12:1                                  | ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / -                          | 150–200         | 150 °C                     | (22,7) / 2                        | Velázquez (2007)       |
|                    | Етанол                          |                      |                                       |                                                               |                 | 200 °C                     | (32,5) / 2                        |                        |
|                    | Кукурузно уље                   | Метанол              | 10:1–30:1                             | MgO / 2–9                                                     | 65              | 20:1, 5%                   | 62,61 / 10                        | Hatefi и сар. (2014)   |
|                    |                                 |                      |                                       | ZnO / 2–11                                                    |                 | 15:1, 9%                   | 53,1 / 10                         |                        |
|                    | Кукурузно уље                   | Диметил карбонат     | 3:1–9:1                               | KOH, чврст / 10–20                                            | 65–75           | 9:1, 16,3%, 60 °C          | 90,9 / 9                          | Sun и сар. (2014)      |
|                    | Кукурузно уље                   | Метанол              | 16:1                                  | CaO/SiO <sub>2</sub> / 6                                      | 50–65           | 60 °C                      | (85,6) / 8                        | Moradi и сар. (2014)   |
|                    | Кукурузно уље                   | Метанол              | 12:1                                  | CaO/SiO <sub>2</sub> CaO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 6 | 65              |                            | 79,1 / 5                          | Moradi и сар. (2015)   |
|                    | Кукурузно уље                   | Метанол              | 6:1–12:1                              | CaO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 1–5                    | 20–65           | 12:1, 5%, 65 °C            | (91,58) / 6                       | Waisi и сар. (2016)    |
|                    | Коришћено отпадно кукурузно уље | Метанол              | 6:1–12:1                              | CaO од шкољки пужева / 3–9                                    | 60              | 6:1, 3%                    | 96 / 1                            | El-Gendy и сар. (2014) |
|                    |                                 |                      | 6:1                                   | CaO / 3%                                                      |                 | -                          | 95 / 1                            |                        |
|                    | Кукурузно уље                   | Метанол              | 9:1–15:1                              | Петео курдџеке кукуруза / 10–20                               | 60              | 9,4:1, 19,8%               | 98,1 / 0,5                        | Kostić и сар. (2018)   |
|                    | Кукурузно уље                   | Метанол              | 5,4:1 – 12,6:1                        | Ba(OH) <sub>2</sub> / 1.76–4.24                               | 33              | 11,32:1, 3,6%              | 99,15 <sup>1</sup> / 2            | Mustata и Bicu (2014)  |
|                    | Коришћено отпадно кукурузно уље | Метанол              | 3:1 и 6:1                             | KOH/AC <sup>a</sup> / 0,2 – 1,5                               | 60              | 6:1; 0,2% KOH/AC           | 96,5 / 1                          | Narowska и сар. (2019) |

Табела 5.2 Наставак

| Врста катализатора  | Уљна сировина                   | Врста ацил-акцептора | Молски однос алкохол:уље, mol/mol | Катализатор количина, % односу на уље                                           | Температура, °C | Оптимални реакциони услови                                                    |                                   | Референца                      |
|---------------------|---------------------------------|----------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
|                     |                                 |                      |                                   |                                                                                 |                 | Реакциони услови                                                              | Принос (Конверзија), % / Време, h |                                |
| Базни катализатори  | Кукурузно уље                   | Метанол              | 15:1                              | Na/γ-алумина (са 25% Na) / 5                                                    | 0–65            | 15%Na/γ-алумина, 65 °C                                                        | 98,15 / 3                         | Bello и Yacoub (2021)          |
|                     | Кукурузно уље                   | Метанол              | 5:1–25:1                          | La <sub>x</sub> Ce <sub>1-x</sub> O <sub>2-0.5x</sub> -ZrO <sub>2</sub> / 120   | 120             | La <sub>0.2</sub> Ce <sub>0.8</sub> O <sub>1.9</sub> -ZrO <sub>2</sub> , 15:1 | 91 / 3                            | Afsharizadeh и Mohsenia (2021) |
|                     | Кукурузно уље                   | Етанол               | 4:1–15:1                          | SrO-ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Sr/Zn молски однос 2,6, 1 и 0,4 / 5–15 | 50–70           | 10:1, SrO-ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> са Sr/Zn=2,6, 10%, 70 °C         | (95,1) / 3                        | Al-Saadi и сар. (2020)         |
|                     | Коришћено отпадно кукурузно уље | Метанол              | 10:1–16:1                         | SrO@ GO–CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / 3–8                                  | 65              | 13:1; 8%                                                                      | 93,55 / 7                         | Tamoradi и сар. (2021b)        |
| Кисели катализатори | Коришћено отпадно кукурузно уље | Метанол              | 10:1–16:1                         | MgO@ GO–CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / 3–8                                  | 65              | 13:1; 8%                                                                      | 100 / 7                           | Tamoradi и сар. (2021a)        |
|                     | Кукурузно уље                   | Метанол              | 10:1–20:1                         | CD-X <sup>6</sup> , / 1–5                                                       | 30–100          | 16:1, CD-48, 4%, 70 °C                                                        | 95,4 / 2                          | Abukhadra и сар. (2021)        |
|                     | Кукурузно уље                   | Метанол              | 4:1–40:1                          | Калај(IV)-карбоксилат / 0,01–0,05 <sup>в</sup>                                  | 65              | 32:1, 0,05                                                                    | (83) / 48                         | Sirajuddin и сар. (2015)       |
|                     | Олеинска киселина               | Етанол               | 4:1–15:1                          | SrO-ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Sr/Zn молски однос 2,6, 1 и 0,4 / 5–15 | 50–70           | 5:1, SrO-ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> са Sr/Zn=2,6, 10%, 70 °C          | (71,4) / 6                        | Al-Saadi и сар. (2020)         |

<sup>а</sup> КОН импрегниран на активном уљу. <sup>в</sup> Мусковит импрегниран Na<sup>+</sup> јонима, испиран и сушен (80 °C) у трајању од X h (X = 24, 48 и 72 h); <sup>в</sup> Масени однос.

оксид/силика (70% калцијум-оксида у односу на силику) са циљем његове примене за трансестерификацију кукурузног уља метанолом (Moradi и сар. 2014). Реакција је изведена при молском односу метанола и уља од 16:1 и количини катализатора од 6% (рачунато на масу уља) на 60 °C, уз мешање реакционе смеше (600 o/min). Овај катализатор је показао добру активност, пошто је степен конверзије уља од 85,6% постигнут за 8 h (табела 5.2). Предност овог катализатора је могућност његове вишеструке употребе (пет пута). Конверзија уља се смањила на 62,6% на крају пете реакције услед лужења калцијум-оксида метанолом. У синтези метил-естара из кукурузног уља коришћен је катализатор на носачу типа калцијум-оксид/алумина (40% калцијум-оксида у односу на алумину) и за 5 h реакције постигнут је принос метил-естара од 79,1% (Moradi и сар. 2015). Поређења ради, треба напоменути да су оба катализатора (синтетисана сол-гел методом и методом импрегнације) могла да се користе у пет узаступних реакција. Принос метил-естара се смањивао током сваке поновне употребе катализатора, али је губитак ефикасности већи у случају катализатора добијеног методом импрегнације. Губитак каталитичке активности објашњен је лужењем калцијум-оксида метанолом, што је било израженије у случају катализатора припремљеног импрегнацијом. Сличан катализатор калцијум-оксид/алумина са 25% активне врсте, припремљен сол-гел методом, коришћен је, такође, у конверзији кукурузног уља (Waisi и сар. 2016). Утврђено је да се са повећањем количине калцијум-оксида нанешене на алумини као носачу, молског односа метанола и уља, концентрације катализатора, температуре реакције и брзине мешања повећава и степен конверзије уља.

Калијум-хидроксид имобилисан на активном угљу добијеном из дрвета букве (KOH/AC) коришћен је за катализу трансестерификације различитих биљних уља (Narowska и сар. 2019; 2020). Активни угаљ је имао порозну површину чија структура је подсећала на пчелиње саће. Иако је специфична површина активног угља била мала (72 m<sup>2</sup>/g) у поређењу са другим носачима катализатора, активни угаљ је био јако ефикасан као носач због високог садржаја атома кисеоника на његовој површини (12,4%). Катализатор KOH/AC је ефикасан у катализи трансестерификације чистог (Narowska и сар. 2020) и отпадног (Narowska и сар. 2019) кукурузног уља. Предности примене KOH/AC као катализатора су у томе што се не одиграва реакција сапонификације (због чега нема потребе за додатним пречишћавањем глицеролне и естарске фазе) и могућности вишеструког коришћења катализатора (Narowska и сар. 2019). У случају кукурузног уља долази до малог смањења приноса естара (око 2%) при употреби катализатора KOH/AC у три узастопна циклуса, али је овај проценат знатно већи (10%) у случају маслиновог уља (Narowska и сар. 2020). Ефикасан катализатор реакције трансестерификације је Na/γ-алумина, који је добијен наношењем NaOH на γ-алумини мокром импрегнацијом. Активност катализатора зависи од садржаја натријума и највећу активност има катализатор са 15% натријума при количини од 5% према маси уља, молском односу метанол:уље 15:1 и на температури од 65 °C (Bello и Yacob 2021).

За производњу биодизела коришћени су бифункционални чврсти катализатори типа  $\text{SrO-ZnO/Al}_2\text{O}_3$  са различитим молским односом  $\text{Sr:Zn}$  (Al-Saadi и сар. 2020). Каталитичка активност катализатора, а тиме и ефикасност реакције трансестерификације кукурузног уља и естерификације олеинске киселине, зависи од садржаја оксида метала и температуре калцинације катализатора. Највећи степени конверзије кукурузног уља и олеинске киселине добијени су применом катализатора са молским односом  $\text{Sr:Zn}$  од 2,6, који је калцинисан на  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . У присуству овог катализатора, реакције трансестерификације и естерификације су изведене на атмосферском притиску и умереној температури од  $70\text{ }^\circ\text{C}$  (Al-Saadi и сар. 2020). Имајући у виду велики каталитички потенцијал  $\text{ZrO}_2$ , у катализи реакције трансестерификације примењени су и нанокатализатори типа оксида лантаноида имобилисини на  $\text{ZrO}_2$ , тј.  $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-0.5x}\text{-ZrO}_2$  различитог састава ( $x=0, 0,2, 0,5, 0,8$  и  $1$ ) (Afsharizadeh и Mohsennia, 2021). Највећи принос естара кукурузног уља добијен је применом нанокатализатора  $\text{La}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}\text{-ZrO}_2$  ( $x=0,2$ ), након калцинације на  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Значај овог катализатора огледа се у његовој великој стабилности. Принос биодизела након четири узастопне реакције је и даље био већи од 90%, што указује на ефикасност узастопне употребе и оперативну стабилност овог нанокатализатора.

Још једна нова група хетерогених катализатора реакције трансестерификације су магнетни нанокатализатори, који се добијају nanoшењем  $\text{SrO}$  (Tamoradi и сар. 2021b) и  $\text{MgO}$  (Tamoradi и сар. 2021a) на графен-оксид на коме је имобилисан магнетни бакар ферит  $\text{GO-CuFe}_2\text{O}_4$ . Потенцијал ових катализатора се огледа у једноставном издвајању из реакционе смеше помоћу магнета, након чега се реакциона смеша гравитационо раздваја. Међутим, за детаљнију процену економске исплативости примене ових катализатора у већим размерама неопходна су детаљнија лабораторијска и техноекономска истраживања.

Као природни носач катализатора коришћен је мусковит (бели лискун). Након термичке активације, он је импрегниран јонима  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  мешањем са растворима натријум- и калијум-хидроксида, након чега је катализатор осушен и термички активиран на  $80\text{ }^\circ\text{C}$  у трајању од 24 h, 48 h и 72 h (Abukhadra и сар. 2021). Узорак који је термички активиран у трајању од 48 h је имао највећу каталитичку активност у трансестерификацији кукурузног уља, што је приписано његовој великој специфичној површини и великој укупној базности. Узорци сушени у трајању од 24 h и 72 h имају висок капацитет измене јона, који доприноси интензивирању реакције сапонификације у присуству високе концентрације  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  јона, што за последицу има смањење приноса естара. Поред тога, оптимални катализатор је коришћен у пет узастопних реакција без значајног смањења каталитичке активности (принос естара  $>90\%$ ), при чему је, након сваке реакције, катализатор испиран метанолом и термички активиран на  $80\text{ }^\circ\text{C}$  у трајању од 6 h (Abukhadra и сар. 2021).



Органски комплекси калај(IV)-карбоксилата, синтетисани на бази амидних деривата 2-(4-метокси-2-нитрофенилкарбамоил)бензоеве киселине, коришћени су, такође, као чврсти катализатор за производњу биодизела (Sirajuddin и сар. 2015). Међутим, за постизање степена конверзије кукурузног уља од 83% била је неопходна велика количина метанола (молски однос метанола и уља од 32:1) и дуго време реакције (48 h).

### 5.1.3. Ензимски катализована трансестерификација

Липазе гљивице *Thermomices lanuginosa* (Mata и сар. 2012) и квасца *Candida antractica*, познате под комерцијалним именом Новозим 435 (Novozym 435) (Ciftci и Temelli 2011, 2013, 2014; Gu и сар. 2015), имобилисане на силики или смоли, коришћене су последњих година у трансестерификацији кукурузног уља (табела 5.3). Генерално, ензимски катализована трансестерификација кукурузног уља је извођена на температурама у опсегу 35–65 °C са метанолом, етанолом, диметил-карбонатом или фузелним алкохолима (изобутанол, 2-метил-1-бутанол и 3-метил-1-бутанол) и њиховим смешама као ацил-акцептором (молски однос алкохол:уље у интервалу од 2:1 до 20:1) и са количином липазе од 3% до 20%. Обично су коришћени шаржни биореактори са мешањем, а изузетак је континуални биореактор са пакованим слојем кроз који протиче наткритични угљеник(IV)-оксид. Главни недостаци ензимских процеса су висока цена ензима и дуго време трајања реакције (до 24 h). Међутим, последњих година цена липазе је смањена, а оперативна стабилност липазе побољшана коришћењем имобилисане липазе у континуалним биореакторима и под оптимизованим реакционим условима.

Мата (Mata) и сарадници спровели су трансестерификацију кукурузног уља етанолом (апсолутни, 96% и 70% в/в) у присуству липазе гљивице *Th. lanuginosa* на 35 °C (Mata и сар. 2012). Највећи принос етил-естара (98,9%) постигнут је апсолутним етанолом за 12 h. Продужавање реакције на 24 h смањило је принос естара због реверзибилности реакције. Присуство воде у етанолу је, такође, смањило принос етил-естара, при чему се ово смањење повећава са повећањем концентрације воде. Трансестерификација апсолутним етанолом је оптимизована методологијом површине одзива. Утврђено је да су већи приноси етил-естара добијени за краће време (12 h) и на нижој температури (35 °C уместо 45 °C). Мања количина катализатора (2,8% уместо 3,3%) повећала је принос етил-естара, што указује да вишак ензима није подстакао реакцију трансестерификације. Међутим, при већем молском односу етанола и уља (6:1 уместо 3:1) постигнут је већи принос етил-естара. Под оптималним реакционим условима, ензим је поново коришћен четири пута, али је принос етил-естара смањен на 70,8% услед губитка катализатора током филтрације, прања и сушења. Показано је да је ензим бољи катализатор од калијум-хидроксида, независно од врсте и концентрације алкохола.

Табела 5.3 Преглед реакција трансестерификације различитих кукурузних уљаних сировина

| Уљна сировина                   | Тип, запремина реактора, cm <sup>3</sup> / Врста мешалице, брзина мешања, rpm | Ацил-акцептор         | Молеки однос алкохол:уље, mol/mol | Катализатор / количина, % према уљу                                   | Температура, °C | Оптимални реакциони услови |                                   | Референца               |
|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------|----------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
|                                 |                                                                               |                       |                                   |                                                                       |                 | Реакциони услови           | Принос (Конверзија), % / Време, h |                         |
| Кукурузно уље                   | Стаклени суд, 500 / магнетна, 60                                              | Етанол,               | 3:1                               | Липаза из <i>Th. lapuginosa</i> на силици / 2,8                       | 35              |                            | 91 / 24                           | Mata и сар. (2012)      |
|                                 |                                                                               | апсолутни Етанол,     | 6:1                               |                                                                       |                 |                            | 98,9 / 12                         |                         |
|                                 |                                                                               | апсолутни Етанол, 96% |                                   |                                                                       |                 |                            | 94 / 24                           |                         |
|                                 |                                                                               | Етанол, 70%           |                                   |                                                                       |                 |                            | 74,8 / 24                         |                         |
| Кукурузно уље                   | Шаржни реактор (SC-CO <sub>2</sub> <sup>a</sup> ), 10 / магнетна              | Метанол               | 3:1–9:1                           | Липаза из <i>C. antarctica</i> (Novozym 435) на акрилној смоли / 5–15 | 40–60           | 6:1, 15%, 60 °C, 10 MPa    | 81,3 / 4                          | Ciftci и Temelli (2013) |
| Отпадно коришћено кукурузно уље | Балон, 250 / магнетна, 200                                                    | Метанол               | 6:1                               | Липаза из <i>C. antarctica</i> (Novozym 435) / 3                      | 60              | -                          | 87 / 1                            | El-Gendy и сар. (2014)  |
|                                 |                                                                               |                       |                                   |                                                                       |                 |                            |                                   |                         |
| Уље из кукурузне цибре          | Балон, - / ротациона мућкалица, 150                                           | Диметил карбонат      | 2:1–20:1                          | Липазе из <i>C. antarctica</i> (Novozym 435) на смоли / 10–30         | 45–65           | 15:1, 20%, 60 °C           | 91,0 / 18                         | Gu и сар. (2015)        |

Табела 5.3 Наставак

| Уљна сировина              | Тип, запремина реактора, cm <sup>3</sup> / Врста мешалице, брзина мешања, rpm | Ацил-акцептор                                                                                                 | Молеки однос алкохол:уље, mol/mol | Катализатор / количина, % према уљу                                                                                         | Температура, °C | Оптимални реакциони услови                                                          |                                   | Референца               |
|----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
|                            |                                                                               |                                                                                                               |                                   |                                                                                                                             |                 | Реакциони услови                                                                    | Принос (Конверзија), % / Време, h |                         |
| Кукурузно уље              | Континуални SC-CO <sub>2</sub> реактор са пакованим слојем, 11–35 MPa         | Метанол                                                                                                       | 1:1–9:1                           | Липаза из <i>C. antarctica</i> (Novozym 435) на акрилној смоли / 0,4–3,6 L/min                                              | 35–63           | 7:1, 62,9 °C, 19,4 MPa, 0,72 mL/min SC-CO <sub>2</sub>                              | 93,3                              | Ciftci и Temelli (2011) |
| Кукурузно уље <sup>б</sup> | Епрувете, - / ротациона мућкалица, 120                                        | Метанол                                                                                                       | 6:1 <sup>в,г</sup>                | Липаза из <i>C. rugosa</i> на органосиликатним наночестицама са бензенским групама у дендритичним порима / 5:3 <sup>д</sup> | 40              | -                                                                                   | 93 / 24                           | Kalantari и сар (2018)  |
| Кукурузно уље <sup>б</sup> | Епрувете, 5 / ротациона мућкалица, 250                                        | Компоненте фузелног алкохола, изобутанол, 2-метил-1-бутанол и 3-метил-1-бутанол и њихова смеша (2:1:1, редом) | 3:1–9:1                           | Липаза из <i>A. oryzae</i> / 2                                                                                              | 35              | Смеша изобутанол, 2-метил-1-бутанол и 3-метил-1-бутанол у молском односу 2:1:1; 5:1 | 97 / 24                           | Monroe и сар. (2020)    |

Табела 5.3 Наставак

| Уљна сировина              | Тип, запремина реактора, cm <sup>3</sup> / Врста мешалице, брзина мешања, rpm | Ацил-акцептор | Молеки однос алкохол:уље, mol/mol | Катализатор / количина, % према уљу              | Температура, °C | Оптимални реакциони услови                            |                                   | Референца              |
|----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|---------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------|
|                            |                                                                               |               |                                   |                                                  |                 | Реакциони услови                                      | Принос (Конверзија), % / Време, h |                        |
| Кукурузно уље              | Балон, 250 / магнетна,                                                        | Метанол       | 4:1                               | EvTr/AC <sup>b</sup> / 5                         | 40              | 6:1; 1,5% KOH/AC                                      | 99,9 / 24                         | Narowska и сар. (2020) |
| Кукурузно уље <sup>6</sup> | Балон, 25 / ротациона мућкалица, 220                                          | Метанол       | 1:3–4:1                           | Липаза из <i>P. expansum</i> <sup>c</sup> / 5-40 | 35-55           | 2:1; 20%; 40°C; 1,5 ml/g [BMIm][PF <sub>6</sub> ]/уље | (86)/25                           | Zhang и сар. (2011)    |

<sup>a</sup> Суперкритични CO<sub>2</sub>. <sup>6</sup> У присуству воде. <sup>b</sup> Запремински однос. <sup>c</sup> Двостепено додавање; <sup>d</sup> mg/ml. <sup>b</sup> Комерцијална течна липаза из генетски модификованог *A. oryzae* (EvTr) имобилисана на активном угљу (AC). <sup>e</sup> У присуству јонске течности 1-бутил-3-метилимидазолијум хексафлуорофосфат [BMIm][PF<sub>6</sub>] и *tert*-бутанола у количини 0,5–3 ml/g уља.

Применом фузелних алкохола (изобутанол, 2-метил-1-бутанол и 3-метил-1-бутанол) и њихових смеша као ацил-акцептора добијен је биодизел – смеша фузелних естара масних киселина, који се одликује значајно бољим горивим карактеристикама и бољим нискотемпературним својствима (Monroe и сар. 2020). Наиме, трансестерификацијом кукурузног уља применом фузелних алкохола у присуству липазе из гљивице *Aspergillus oryzae*, изведеној при молском односу фузелни алкохол:уље 5:1, количини ензима од 2% и на температури 35 °C, остварен је принос фузелних естара масних киселина већи од 97% за 24 h. Добијена смеша фузелних естара имала је већи цетански број (за 4,8), топлоту сагоревања (за 2,1%) и нижу температуру замућења (за 6 °C) у односу на одговарајуће метил-естре, што омогућава ширу примену овог „типа“ биодизела.

Гу (Gu) и сарадници користили су комерцијалну липазу Новозим 435 као катализатор и различите сорбенте, као што су акрилна смола, 4А-молекулско сито, плави силика-гел и *tert*-бутанол, као средства за уклањање воде (Gu и сар. 2015). Само акрилна смола је била добар апсорбент за издвајање и воде из коришћеног уља и воде која настаје током естерификације слободних масних киселина и диметил-карбоната. Када је повећан молски однос диметил-карбоната и уља, принос естара се брзо повећао, а затим мало смањено, због тога што вишак диметил-карбоната разблажује уље и смањује контакт између уља и ензима. Повећањем температуре са 45 °C на 60 °C, принос естара се најпре повећао до максималне вредности, али је на 65 °C дошло до пада приноса естара због денатурације липазе. Такође, принос естара се повећава са повећањем концентрације липазе само до 20%, док при већим количинама катализатора није примећено повећање приноса естара. Коначно, Новозим 435, у комбинацији са полимерном смолом, показује одличну оперативну стабилност без губитка било какве каталитичке активности након осам поновљених циклуса.

Позитиван утицај носача имобилисаног ензима на његову каталитичку активност, стабилност и могућност вишеструког коришћења потврђено је у случају липаза из *Candida rugosa* имобилисаних на органосиликатним мезопорозним наночестицама са бензенским групама у дендритичним порама (Kalantari и сар. 2018). Липаза имобилисана на овом нано-носачу је била стабилнија на промену температуре и рН, имала је 6,5 пута већу активност од слободне липазе и већу стабилност при поновној употреби (ензим је задржао 94% почетне активности после пет узастопних циклуса коришћења). Поменуте предности липазе имобилисане на органосиликатним мезопорозним наночестицама са бензенским групама у порама приписане су присуству хидрофобних бензенских група и великих дендритичних пора у носачу, што је потврђено мањом активношћу липаза имобилисаних на: мезопорозним дендритичним наночестицама силике, мезопорозним наночестицама силике са етанским групама у дендритичним порама и са бензенским групама, али без присуства великих пора (Kalantari и сар. 2018).

Конверзија кукурузног уља у биодизел метанолом, катализована липазом Новозим 435 имобилисаном на акрилној смоли, у шаржном и континуалном наткритичном реактору са пакованим слојем кроз који протиче наткритични угљеник(IV)-оксид оптимизована је методологијом површине одзива (Ciftci и Temelli 2011, 2013). У шаржном процесу, највећи принос метил-естара од 81,3% постигнут је за 4 h када је реакција изведена при молском односу метанола и уља од 6:1, количини ензима од 15%, на температури од 60 °C и притиску од 10 MPa (Ciftci и Temelli, 2013). За континуални процес утврђени су следећи оптимални услови: температура 62,9 °C, притисак 19,4 MPa, молски однос метанола и уља 7,03:1 и проток угљеник(IV)-оксида 0,72 l/min (Ciftci и Temelli 2011, 2013, 2014). Ензимска производња биодизела у условима наткритичног угљеник(IV)-оксида представља добру „зелену“ алтернативу конвенционалним поступцима због следећих предности: одсуство органског растварача и хемијског катализатора, лакоћа раздвајања наткритичног угљеник(IV)-оксида, производа и катализатора, мањи број производних фаза и одсуство отпадне воде. Континуални биореактори су повољнији од шаржних због веће исплативости као резултат побољшане стабилности липазе, олакшане поновне употребе липазе, већег односа липазе и уља и једноставности рада.

Према резултатима истраживања Џанга и сарадника, ензимска производња биодизела трансестерификацијом уља у присуству јонских течности је добар нови алтернативни процес (Zhang и сар. 2011). Липаза гљивице *Penicillium expansum* је коришћена за катализу производње биодизела од кукурузног уља у присуству јонске течности 1-бутил-3-метил-имидазолијум- хексафлуорофосфат [BMIm][PF<sub>6</sub>] и *tert*-бутанола као корастварача, при чему су оба система оптимизована у погледу молског односа метанола и уља, температуре реакције, количине ензима, запремине растварача и садржаја воде. При оптималним условима процеса (молски однос метанол:уље 2:1, количина ензима 20%, према маси уља, температура 40°C и количина растварача 1,5 ml/g уља), значајно већа конверзија уља (86%) остварена у присуству јонске течности него у присуству *tert*-бутанола (52%), што указује да је јонска течност бољи корастварач за производњу биодизела у присуству *P. expansum* липазе. Поред тога, истраживан је и утицај метанола на активност и стабилност *P. expansum* липазе према метанолу инкубацијом ензима у јонској течности и хексану (са запреминским уделом метанола до 100% и 5%, редом), у поређењу са резултатима добијеним за две најчешће коришћене липазе Новозим 435 и липазе гљивице *Th. lanuginosa*. Различите липазе су имале различиту отпорност на инхибицију метанолом, али је липаза гљивице *P. expansum* била толерантнија на метанол у оба система.

#### 5.1.4. Некатализована наткритична трансестерификација

У поређењу са традиционалним технологијама производње, синтеза биодизела без присуства било каквог катализатора у наткритичним условима притиска и температуре алкохола се одиграва знатно брже, тј. са краћем

временом трајања процеса, а одвајање и пречишћавање биодизела је једноставније и еколошки прихватљивије због непостојања отпадних вода. Упркос овим предностима, само Демирбаш је до сада проучавао производњу биодизела из кукурузног уља применом наткритичног метанола (Demirbas 2016). Повећањем температуре метанола са 475 °C на 560 °C значајно се повећава принос метил-естара. При високом молском односу метанола и уља од 41:1, принос метил-естара од 98,3% постигнут је за време реакције од 5 min, а чистоћа биодизела је висока (99,6%). Дакле, у погледу приноса, овај процес може да се пореди са процесом катализованом калијум-хидроксидом, у коме је добијен принос метил-естара од 97%, али за знатно дуже време трајања процеса (2 h).

## **5.2. Трансестерификација осталих кукурузних уљних сировина**

Поред кукурузног уља, за производњу биодизела трансестерификацијом могу да се користе отпадно кукурузно уље из процеса припремања хране и кукурузно уље екстраховано из цибре. Међутим, процеси засновани на овим сировинама су ретко истраживани.

### **5.2.1. Производња биодизела из отпадног кукурузног уља**

Отпадно кукурузно уље као сировина за производњу биодизела је предмет новијих истраживања, али је нажалост, проучавана од стране малог броја аутора (El-Gendy и сар. 2014; Narowska и сар. 2019; Tamoradi и сар. 2021a,b). Ел-Генди (El-Gendy) и сарадници проучавали су добијање биодизела од отпадног кукурузног уља у присуству катализатора добијеног калцинацијом отпадних оклопа пужева на 800 °C (El-Gendy и сар. 2014). Употребом отпадне уљане сировине и чврстог катализатора добијеног из отпада смањују се укупни трошкови производње биодизела и елиминишу или барем смањују трошкови управљања отпадом. Уштеде коришћењем отпадног кукурузног уља за производњу биодизела могу се илустровати кроз цену комерцијалних компанија за одлагање овог отпада, која износи око 0,26 \$/l (RIT 2012). Каталитичка активност коришћеног катализатора, који је у основи калцијум-оксид, може да се упореди са активношћу чистог калцијум-оксида и липазе Новозим 435. Под оптималним реакционим условима (молски однос метанола и уља од 6:1, концентрација катализатора од 3% и брзина мешања од 200 o/min), добијен је принос биодизела од 96% за 60 min, који је упоредив са приносом естара од 95% добијеног коришћењем чистог калцијум-оксида и много већи од приноса естара постигнутог коришћењем липазе Новозим 435 (87%). Нажалост, нису дати подаци о могућностима поновне употребе и лужењу калцијума из овог катализатора.

Добијање биодизела од термички третираног кукурузног уља, као моделом коришћеног кукурузног уља, истраживано је у присуству натријум-хидроксида као катализатора (Khan и Dessouky 2009). Повећање концентрације катализатора до 0,7% линеарно повећава степен конверзије коришћеног

кукурузног уља, док је мања количина катализатора (0,5%) потребна за бољу конверзију чистог кукурузног уља. Додатна количина катализатора у случају коришћеног кукурузног уља била је потребна због високог садржаја слободних масних киселина. Уочено је линеарно повећање приноса метил-естара са повећањем молског односа метанола и уља. Такође, као и у случају чистог кукурузног уља, принос метил-естара се веома мало мења са повећањем температуре са 50 °C на 65 °C.

У истраживањима процеса добијања биодизела од отпадног кукурузног уља коришћени су и магнетни хетерогени катализатори типа SrO (Tamoradi и сар. 2021b) и MgO (Tamoradi и сар. 2021a) импрегнирани на графен-оксиду са инкорпорираним магнетним бакар-феритом ( $\text{GO-CuFe}_2\text{O}_4$ ). Процес је оптимизован применом Бокс-Бенкеновог (Box-Behnken) експерименталног плана и методологије површине одзива у погледу концентрације катализатора, молског односа метанола и уља и времена (Tamoradi и сар. 2021b), односно температуре реакције (Tamoradi и сар. 2021a). Највећи принос метил-естара од отпадног кукурузног уља ( $\approx 100\%$  и  $93,55\%$ , применом  $\text{SrO@GO-CuFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{MgO@GO-CuFe}_2\text{O}_4$ , редом) је добијен при молском односу метанол:уље од 13:1, концентрацији катализатора од 8%, температури од 65 °C и времену реакције од 7 h. Предности примене ових катализатора огледају се у великој каталитичкој активности, једноставности издвајања из реакционе смеше услед магнетних својстава и каталитичкој стабилности која се, без значајног губитка, задржава у четири (Tamoradi и сар. 2021b), односно пет (Tamoradi и сар. 2021a) узастопних циклуса примене.

Трансестерификацијом отпадног кукурузног уља са садржајем слободних масних киселина од 14,11% у присуству калијум-хидроксида имобилисаног на активном угљу (KOH/AC) добијен је биодизел добрих физикохемијских својстава и малог садржаја моно-, ди- и триацилглицерола (Narowska и сар. 2019). И поред високог садржаја слободних масних киселина у полазном уљу, високи принос биодизела (изнад 92%) остварен је извођењем процеса при молском односу метанола и уља од 6:1, количини катализатора KOH/AC до 0,75% и за време трајања реакције од 4 h. Истраживања су показала да је KOH/AC ефикасан и стабилан катализатор, а да су естарска и глицеролна фаза чистије у погледу сапуна и калијум-хидроксида у другом и трећем циклусу његове примене, што указује да у току реакције не долази до лужења активне врсте са носача. У првом циклусу примене KOH/AC као катализатора реакциона смеша је била слабо базна (pH 7,5–8,0), као последица присуства неадсорбованог калијум-хидроксида на носачу, а који није испран са катализатора пре његове припреме.

### 5.2.2. Производња биодизела из кукурузног уља екстрахованог из цибре

Још једна јефтина сировина за добијање биодизела је уље које се екстрахује из цибре, споредног производа производње етанола која укључује суво млевање зрна кукуруза. Упркос могућим бенефитима, уље кукурузне цибре је коришћено за производњу биодизела у само неколико студија (Gu и сар. 2015;



Moser и Vaughn 2012; Noureddini и сар. 2009; Velázquez 2007). Због високог садржаја слободних масних киселина, за производњу биодизела се примењује двостепени процес конверзије уља кукурузне цибре, који се састоји од естерификације слободних масних киселина катализоване киселином и трансестерификације претходно естерификованог уља катализоване базом. Обе реакције се изводе под рефлуксом на атмосферском притиску. Овај процес укључује, као међукорак, испирање водом до неутралног pH (Moser и Vaughn 2012) или неутрализацију натријум-хидроксидом или јаком анјонском измењивачком смолом (Noureddini и сар. 2009). У првом кораку, тј. естерификацији уља кукурузне цибре, као кисели катализатор се обично користи сумпорна киселина (0,5% или 1,0% у односу на уље) са метанолом (молски однос метанола и уља од 8:1 или 35% в/в у односу на уље) или етанолом (40% в/в у односу на уље). Овај корак доводи до смањења садржаја слободних масних киселина на ниво који омогућава неометано извођење базно катализоване трансестерификације третираног уља метанолом или етанолом у присуству натријум-хидроксида (0,5%) или алкалних метоксида као катализатора. Естерификовано кукурузно уље се најпре испира дестилованом водом и суши магнезијум-сулфатом, а затим подвргава трансестерификацији катализованом алкалним алкоксидима (0,5% у односу на уље) при молском односу метанол:уље од 6:1 и температури од 60 °C. Овим поступком остварени су приноси метил-естара од 90% и етил-естара од 79% за време од 1 h, који су много мањи од приноса естара из рафинисаног кукурузног уља – 96% и 88%, редом (Moser и Vaughn 2012). Трансестерификацијом естерификованог модела уља кукурузне цибре са 6% слободних масних киселина, неутрализованих натријум-хидроксидом, у присуству натријум-хидроксида као катализатора, постигнут је принос естара већи од 85% за 1 h, али је одвајање две фазе спречено због формирања воде и сапуна (Noureddini и сар. 2009). Овај модел се састојао од смеше чистог кукурузног уља и техничке линолне киселине (60%), која је била уравнотежена чистим масним киселинама. Ако се коначна реакциона смеша из фазе естерификације неутралише јаком анјонском измењивачком смолом, која уклања и кисели катализатор и заостале слободне масне киселине, у фази трансестерификације се остварује принос естара већи од 98% за модел са 7% слободних масних киселина и уље кукурузне цибре (Noureddini и сар. 2009). С друге стране, добијање биодизела из модела уља са 6% слободних масних киселина једностепеним кисело катализованим поступком је спор процес у коме је остварен принос естара мањи од 20% за трајање реакције од 4 h, док се у једностепеном базно катализованом поступку базни катализатор углавном троши на неутрализацију слободних масних киселина, што доводи до веома мале конверзије уља у естре током 1,5 h реакције (Noureddini и сар. 2009).

Веласкез (Velázquez) је проучавао трансестерификацију уља кукурузне цибре са високим садржајем слободних масних киселина метанолом или етанолом користећи натријум-хидроксид или метоксид на 60 °C (Velázquez 2007). Ова студија је показала да се уље кукурузне цибре може користити као

сировина за производњу биодизела, посебно у случају етаноллизе у присуству натријум-метоксида или претходне обраде сировине, који може да се обави на два начина. Први, прахом силике уклањају се нечистоће (углавном протеини), које обично деактивирају катализатор, али не утичу на садржај слободних масних киселина у уљу, а други, естерификација уља кукурузне цибре алкохолом и сумпорном киселином. У другом кораку, претходно обрађено уље кукурузне цибре је трансестерификовано алкохолом у присуству натријум-метоксида на температури од 60 °C. У случају нетретираног уља кукурузне цибре, натријум-метоксид је ефикаснији катализатор од натријум-хидроксида, посебно када се етанол користи као ацил-акцептор. Конверзија уља кукурузне цибре са натријум-хидроксидом као катализатором је мала, независно од типа алкохола, због конверзије слободних масних киселина у уљу у сапуне. Употреба уља кукурузне цибре третираног силиком и натријум-метоксидом благо повећава принос етил-естара (84,1% за 145 min) у реакцији са етанолом, у поређењу са реакцијом са нетретираним уљем (83,6%). Укупан принос естара од око 94% постигнут је са пре-естерификованим уљем кукурузне цибре и оба алкохола, иако је време реакције било дуже са етанолом (1,5 h) него са метанолом (1 h).

Уље кукурузне цибре, киселинског броја 41,6 mg KOH/g и садржајем воде већим од 4,5%, коришћено је за добијања биодизела у ензимски катализованом процесу помоћу липазе Новозим 435 и применом диметил-карбоната као ацил-акцептора (Gu и сар. 2015). За уклањање воде, која настаје у реакцији естерификације слободних масних киселина коришћени су акрилна смола, 4А-молекулско сито, плава силика и *terc*-бутанол. Показано је да је најбољи апсорбент воде акрилна смола. Највећи принос естара (91%) постигнут је након 18 h трајања процеса при молском односу диметил-карбонат:уље 15:1, количини ензима и акрилне смоле од 20% и 10%, према маси уља, редом и на температури 60 °C. Због једноставности поновног коришћења и стабилности система Новозим 435 и акрилна смола, овај процес има велики потенцијал за развој континуалног процеса добијања биодизела у реактору са непокретним слојем ензима нанесеног на акрилној смоли.

### **5.3. Поређење различитих кукурузних уљаних сировина у производњи биодизела**

Кукурузне уљане сировине ретко су међусобно упоређиване у погледу приноса естара постигнутих у производњи биодизела са различитим алкохолима, катализаторима и реакционим условима (Khan и Dessouky 2009; Velázquez 2007). Употребом чистог кукурузног уља у трансестерификацији метанолом катализованом натријум-хидроксидом добијају се већи приноси метил-естара и при мањој количини катализатора, у поређењу са употребом истог уља претходно термички третираног 9 h, за исто време реакције (95% наспрам 85% за 15 min) (Khan и Dessouky 2009). Овај резултат је објашњен присуством слободних масних киселина у термички третираном кукурузном

уљу, које реагују са катализатором, због чега је потребно повећати количину катализатора. Веласкез је за синтезу естара масних киселина користио чисто кукурузно уље са ниским садржајем слободних масних киселина и уље кукурузне цибре са високим садржајем слободних масних киселина користећи два хомогена катализатора (натријум-хидроксид и метоксид) и два алкохола (метанол и етанол) на температури од 60 °C (Velázquez 2007). У поређењу са чистим кукурузним уљем, уље кукурузне цибре је „лошија“ сировина за производњу биодизела због присуства слободних масних киселина, које реагују са катализатором и смањују принос естара. Међутим, естерификацијом уља кукурузне цибре, којом се смањује ниво слободних масних киселина у уљу њиховом конверзијом у естре, оно постаје погодна сировина за производњу биодизела са оба алкохола и натријум-метоксидом као катализатором. Негативан ефекат слободних масних киселина на принос естара у базно катализованој трансестерификацији је уочен и у случају других сировина. Обично се овај проблем превазилази коришћењем двостепеног процеса који укључује кисело катализовану естерификацију уља и базно катализовану трансестерификацију естерификованог уља (Banković-Plić и сар. 2012, 2014).

#### **5.4. Поређење могућих технологија за конверзију енергије кукурузног уља**

Као и за друга биљна уља, конверзија енергије кукурузног уља може да се технички изврши трансестерификацијом и мешањем са другим горивима (дизел, бензин, нафта, етанол итд.). Друге методологије, попут директне употребе и микроемулзије, нису коришћене. С друге стране, био-уље и биоугаљ могу да се произведу из крудељки и отпада (стабљике, лишћа и љуске) брзом пиролизом (Mullen и сар. 2010a).

Према сазнањима аутора, не постоје упоредне економске анализе различитих технологија производње биодизела које користе исте или различите кукурузне уљане сировине, изузев економске анализе технологија примењених за производњу биодизела из различитих уљаних сировина укључујући и рафинисано кукурузно уље (Alptekin и сар. 2014). Кључни параметри процеса производње биодизела су представљени у табелама 5.1–5.3 које дају преглед досадашњих истраживања конверзије кукурузних уљаних сировина у биодизел. Ове табеле могу да послуже као добра основа за поређење оптималних реакционих услова и ефикасности и катализованих и некатализованих реакција трансестерификације. У основи, познато је да на економску исплативост производње биодизела највише утичу цена уљане сировине, производни процес, трошкови опреме, капацитет постројења и цена биодизела, при чему је први поменути утицајни фактор главна препрека комерцијализацији биодизела. Цена уљане сировине одређује 70-95% укупних трошкова производње биодизела (Živković и сар. 2017). Зависно од врсте уљане сировине, цена биодизела је од 0,2 US \$/l за отпадна и нејестива уља до преко 2 US \$/l за палмино и сунцокретоно уље. Алптекин (Alptekin) и

сарадници објавили су цене од 1,62 €/l, 1,40 €/l и 1,13 €/l за биодизел добијен трансестерификацијом кукурузног уља, пилеће масти и отпадне масноће из кожарске индустрије, катализованом калијум-хидроксидом у полуиндустриском постројењу (10 t) (Alptekin и сар. 2014). Трошкови производње биодизела од кукурузног уља су око 3,5 пута већи од трошкова производње биодизела од две друге сировине, управо због веће цене кукурузног уља. С друге стране, принос естара из кукурузног уља је нешто већи од приноса естара из животињских сировина, док су горива својства произведених метил-естара била слична и сви су испуњавали АСТМ стандард квалитета биодизела. Могло би се очекивати да ће употреба уља кукурузне цибре, уместо рафинисаног кукурузног уља, смањити цену биодизела и побољшати могућност његове комерцијализације, али то мора бити процењено детаљнијом техноекономском анализом.

Други могући начин коришћења кукурузног уља као горива за дизел моторе је у облику мешавине са дизелом горивом. Овај приступ смањује токсичне емисије издувних гасова (Markov и сар. 2016). Оптимални садржај кукурузног уља у мешавини је 10%. И свеже и коришћено кукурузно уље мешано је са дизелом и млазним горивом помешаним са бутанолом и етанолом (Savant 2012). Мешавине коришћеног кукурузног уља имају боља горива својства од мешавина свежег кукурузног уља делимично због вишег нивоа незасићености маснокиселинских остатака у свежем кукурузном уљу. Ове мешавине са уделом уља до 30% имају блиске температуре течења и замућења као дизел горива (Bashir и сар. 2014). Њихова топлота сагоревања је приближно 95% топлоте сагоревања дизел горива, док сама уља имају нешто нижу топлоту сагоревања (90%). Стога, мешавине са до 30% свежег или коришћеног кукурузног уља представљају обећавајућу алтернативу дизел гориву.

Због прихватљиве цене (0,60 US \$/kg), уље кукурузне цибре, узето из локалне фабрике етанола, од недавно се употребљава као сировина за добијање биогорива за пољопривредне машине (Drenth и сар. 2015). У ту сврху, уље кукурузне цибре се меша са другим мање вискозним горивима, као што су бензин, анхидровани или 99% етанол и нафта. Савремени пољопривредни дизел мотори су компатибилни са овим мешавинама. Односи мешавина 75/25 и 65/35 су према неким критеријумима бољи у поређењу са мешавином 85/15, што је вероватно последица мање вискозности и густине мешавина са мањим уделом уља. Међутим, овакве мешавине као биогорива нису најбоља решења у поређењу са биодизелом од кукурузног уља, због повећане емисије неких неповољних састојака издувних гасова.



## **6. Моделовање и оптимизација производње биодизела од кукурузних уљаних сировина**

### **6.1. Статистичко моделовање и оптимизација**

Последњих година се, у циљу побољшања производње биодизела од чистог и отпадног кукурузног уља у присуству различитих типова катализатора, широко користе методе статистичког моделовања и оптимизације. Преглед радова који се тичу статистичког моделовања и оптимизације производње биодизела из кукурузних уљаних сировина дат је у табели 6.1. Обично се методологија површине одзива комбинује са одређеним експерименталним планом да би се проценио утицај процесних фактора на принос естара и развио математички модел који добро описује принос естара у функцији процесних фактора (обично полином другог реда), који се, затим, користи за оптимизацију процеса производње биодизела. Експериментални планови које већина истраживача обично користи за статистичко моделовање и оптимизацију производње биодизела на бази кукурузног уља су: Тагучи (Taguchi) ортогонални низ (Bi и Wu 2013), централни композитни план (El Boulifi и сар. 2010; Ciftici и Temelli 2011; De Lima и сар. 2013; Moradi и сар. 2015; Mustata и Bicu 2014), пун факторијелни план (De Lima и сар. 2013; Fernandes и сар. 2012; Kostić и сар. 2018), фракциони факторијелни план (De Lima и сар. 2013), Д-оптимални план (El-Gendy и сар. 2014) и Бокс-Бенкенов план (Moradi и сар. 2014, Sun и сар. 2014). Фракциони факторијелни план се обично примењује за избор процесних фактора чији ће утицај бити разматран, и који се затим оптимизују коришћењем другог експерименталног плана, као што је централни композитни план (De Lima и сар. 2013). У досадашњим истраживањима нису упоређиване перформансе најмање два експериментална плана примењена у статистичком моделовању и оптимизацији производње биодизела од исте кукурузне уљане сировине и истим поступком.

Статистичко моделовање и оптимизација су до сада коришћени за оптимизацију производње биодизела из кукурузних уљаних сировина или синтезе катализатора на бази калцијум-оксида (табела 6.1). У првом случају, процењује се утицај уобичајених (температура реакције, молски однос алкохола и уља, количина катализатора, време реакције и брзина мешања) или специфичних (снага ултразвука, радни притисак и проток наткритичног угљеник(IV)-оксида) процесних фактора на принос или чистоћу естара. У другом случају, поред количине катализатора, процесни фактори важни за



Табела 6.1 Наставак

| Уљна сировина <sup>а</sup>        | КУ              | КУ                     | КУ                     | ОККУ                 | КУ                                                        | КУ                                          | КУ                                    | КУ              | КУ                  | КУ                 | КУ                      | КУ                                         |
|-----------------------------------|-----------------|------------------------|------------------------|----------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------|---------------------|--------------------|-------------------------|--------------------------------------------|
| Ацил-акцептор <sup>б</sup>        | МеОН            | МеОН                   | КУ                     | ЕтОН                 | КУ                                                        | ЕтОН                                        | КУ                                    | ЕтОН            | КУ                  | ДМС                | КУ                      | КУ                                         |
| Катализатор <sup>в</sup>          | ЈТ              | МеОН                   | КУ                     | МеОН                 | КУ                                                        | МеОН                                        | КУ                                    | ЕтОН            | КУ                  | ДМС                | КУ                      | КУ                                         |
| Експериментални план <sup>г</sup> | ТОН             | ПФП                    | ЦКП                    | ПФП                  | Д-ОП                                                      | ЦКП                                         | Липаза                                | МеОН            | Ва(ОН) <sub>2</sub> | КУ                 | КУ                      | КУ                                         |
| Број процесних фактора            | 5               | 2                      | 2                      | 2                    | 4                                                         | 4                                           | 4                                     | 3               | 3                   | 3                  | 3                       | 2                                          |
| Број нивоа фактора                | 4               | 2                      | 5                      | 3                    | 3                                                         | 5                                           | 5                                     | 2               | 5                   | 3                  | 3                       | 5                                          |
| Одговор (одзив) <sup>д</sup>      | ЧЕ              | ПЕ                     | ПЕ                     | ЧЕ                   | ПЕ                                                        | ЧЕ                                          | ЧЕ                                    | ПЕ              | ПЕ                  | ПЕ                 | ЧЕ                      | ПЕ                                         |
| Синтеза                           | Температура     |                        |                        |                      |                                                           |                                             |                                       |                 |                     |                    | +                       | +                                          |
| катализатора                      | калциниције (И) |                        |                        |                      |                                                           |                                             |                                       |                 |                     |                    | +                       | +                                          |
| Однос                             |                 |                        |                        |                      |                                                           |                                             |                                       |                 |                     |                    |                         |                                            |
| киселина/вода (Ј)                 |                 |                        |                        |                      |                                                           |                                             |                                       |                 |                     |                    |                         |                                            |
| Температура                       |                 |                        |                        |                      |                                                           |                                             |                                       |                 |                     |                    |                         | +                                          |
| гелирања (К)                      |                 |                        |                        |                      |                                                           |                                             |                                       |                 |                     |                    |                         | +                                          |
| Концентрација                     |                 |                        |                        |                      |                                                           |                                             |                                       |                 |                     |                    |                         | +                                          |
| азотне киселине                   |                 |                        |                        |                      |                                                           |                                             |                                       |                 |                     |                    |                         | +                                          |
| (Л)                               |                 |                        |                        |                      |                                                           |                                             |                                       |                 |                     |                    |                         |                                            |
| Утицајни фактори <sup>б</sup>     | нд              | А, В, АхВ              | А, В, АхВ              | Б, В, В <sup>2</sup> | Б, В, Г, В <sup>2</sup> , В <sup>2</sup> , В <sup>2</sup> | А, Б, Ђ, Е, А <sup>2</sup> , Е <sup>2</sup> | Б, В, Б <sup>2</sup> , Ц <sup>2</sup> | За избор факто  | нд                  | нд                 | В, Д, Л, В <sup>2</sup> | И, Ј, И <sup>2</sup> , ИхЈ, Ј <sup>2</sup> |
| Референца                         | Вi и Wц, 2013   | El Boulifi и сар. 2010 | Ferna ndes и сар. 2012 | El-Gendy и сар. 2014 | Ciftci и Temelli, 2011                                    | Mustata и Bicu, 2014                        | De Lima и сар. 2013                   | Sun и сар. 2014 | Moradi и сар. 2015  | Moradi и сар. 2015 | Moradi и сар. 2015      | Moradi и сар. 2015                         |

<sup>а</sup> КУ – кукурузно уље и ОККУ – отпадно коришћено кукурузно уље. <sup>б</sup> МеОН – метанол, ЕтОН – етанол и ДМК – Диметил-карбонат. <sup>в</sup> ЈТ – јонска течност. <sup>г</sup> ТОН – Тагути ортогонални низ, ПФП – пун факторијелни план, ФФП – фракциони факторијелни план, Д-ОП – Д-оптимални план, ББП – Бокс-Бенкенов план и ЦКП – централни композитни план. <sup>д</sup> ЧЕ – чистоћа естара и ПЕ – принос естара. <sup>е</sup> при 95% нивоу поверења и нд – није дато.



припрему катализатора на бази калцијум-оксида, који утичу на принос или чистоћу естара, јесу: температура калцинације и однос киселине и воде или температура гелирања и концентрација азотне киселине.

Хомогену базно катализовану трансестерификацију кукурузног уља моделовали су Фернандес (Fernandes) и сарадници користећи методологију површине одзива у комбинацији са пуним факторијелним планом са понављањем, како би проценили ефекат молског односа етанола и уља и количине натријум-хидроксида на принос етил-естара (Fernandes и сар. 2012). Према резултатима ових истраживања, молски однос етанол:уље има статистички највећи утицај на конверзију кукурузног уља, док количина катализатора благо утиче на принос етил-естара. Комбинација методологије површине одзива и пуног факторијелног плана или ротационог централног композитног плана коришћена је за моделовање утицаја температуре реакције и количине катализатора (калијум-хидроксид) на принос метил-естара у трансестерификацији кукурузног уља (El Boulifi и сар. 2010). Друга комбинација, са ротационим централним композитним планом, показала је да концентрација катализатора и температура имају највећи утицај на производњу биодизела. У циљу оптимизације производње биодизела од рафинисаног кукурузног уља и етанола са алкалним катализаторима, де Лима (De Lima) и сарадници применили су најпре фракциони факторијелни план  $2^{(6-2)}$  да би проверили шест утицајних процесних фактора и одабрали значајне (De Lima и сар. 2013). Калијум-хидроксид је изабран као бољи катализатор од натријум-хидроксида. У даљем поступку, само су количина катализатора и молски однос етанола и уља оптимизовани коришћењем ротационог централног композитног плана у комбинацији са методологијом површине одзива. Развијена полиномна једначина другог реда је коришћена за дефинисање оптималних вредности количине катализатора (1,56% према маси уља) и молског односа етанола и уља (10,9:1). Тагучи ортогонални низ коришћен је за анализу утицаја процесних фактора на ефикасност трансестерификације кукурузног уља катализоване јонском течносту у ултразвучном пољу (Bi и Wu 2013). Статистичка значајност процесних фактора који утичу на чистоћу естара дата је следећим низом: молски однос метанола и уља > концентрација катализатора (јонске течности) > снага ултразвука > време трајања реакције > температура реакције, али само прва три процесна фактора су имала статистички значајан утицај.

Моделовање и оптимизација хетерогено катализоване трансестерификације кукурузних уљаних сировина је мање проучавана у поређењу са хомогеном (El-Gendy и сар. 2014; Kostić и сар. 2018; Mustata и Bicu 2014; Sun и сар. 2014). Трансестерификација кукурузног уља метанолом, катализована баријум-хидроксидом у присуству диметил-етра као корастварача, оптимизована је комбиновањем методологије површине одзива са ротационим централним композитним планом, који је укључивао молски однос метанол:уље, количину катализатора и време реакције (Mustata и Bicu 2014). Показало се да су прва два процесна фактора статистички значајна на нивоу поверења од 95%, док

утицај времена реакције на конверзију није био статистички значајан. Највећи принос метил-естара постигнут је за око 2 h реакције при молском односу метанол:уље 11,3:1 и количини катализатора 3,6%. Утицај молског односа метанола и уља, количине катализатора, времена реакције и брзине мешања на принос метил-естара у трансестерификацији отпадног кукурузног уља, катализованог калцијум-оксидом добијеног од шкољки пужева истраживан је применом Д-оптималног плана и методологије површине одзива (El-Gendy и сар. 2014). Анализа је показала да, од одабраних процесних фактора само брзина мешања није имала значајан утицај на принос метил-естара. При оптималним процесним условима, дефинисаним на основу развијене полиномне једначине другог реда, остварени принос естара износио је 96%, што се слагало са предвиђеним приносом (96,8%). При томе, коришћење два отпадна материјала (коришћено кукурузно уље и оклопи пужева) за добијање биодизела под оптималним реакционим условима може бити повољно са аспекта економије процеса. Сун и сарадници су оптимизовали принос естара у трансестерификацији кукурузног уља са диметил-карбонатом у присуству чврстог калијум-хидроксида као катализатора у погледу три процесна фактора – време реакције, молски однос диметил-карбоната и уља и количина катализатора применом методологије површине одзива и Бокс-Бенкеновог плана  $3^3$  (Sun и сар. 2014). На основу елиптичног облика површина одзива закључено је да постоји значајан унакрсни утицај сва три фактора. Добијање биодизела из уља кукуруза применом пепела курделке кукуруза као катализатора оптимизована је комбиновањем методологије површине одзива и пуног факторијелног плана, који је укључивао молски однос метанол:уље, количину катализатора и време реакције (Kostić и сар. 2018). Према резултатима анализе варијанси статистички значајан утицај на принос метил-естара имали су количина катализатора и време реакције. Највећи принос метил-естара (98,1%) постигнут је при молском односу метанол:уље 9,4:1 и количини катализатора 19,8% за време реакције од око 30 min.

Континуална производња биодизела од кукурузног уља изведена је у биореактору са пакованим слојем имобилисане липазе кроз који протиче наткритични угљеник(IV)-оксид (Ciftci и Temelli 2011). У циљу статистичког моделовања и оптимизације процеса, примењена је методологија површине одзива комбинована са ротационим централним композитним планом за четири процесна фактора. Поред молског односа метанола и уља и температуре реакције, укључени су још и притисак и проток наткритичног угљеник(IV)-оксида као фактори карактеристични за процесе наткритичне трансестерификације. Према развијеном моделу, чистоћа метил-естара зависила је од сва четири фактора, при чему су молски однос метанола и уља и температура реакције имали позитиван утицај, а радни притисак и проток наткритичног угљеник(IV)-оксида негативан. Недостатак развијеног модела јесте већи предвиђени принос метил-естара у односу на остварени под најпогоднијим реакционим условима.

За припрему најактивнијих катализатора на бази калцијум-оксида, Моради (Moradi) и сарадници оптимизовали су њихову припрему сол-гел методом комбиновањем методологије површине одзива и ротационог централног композитног плана. За оптимизацију припреме катализатора калцијум-оксид/силика, процењен је утицај температуре калцинације и односа киселине и воде (Moradi и сар. 2014), док је за катализатор калцијум-оксид/алумина анализиран утицај температуре гелирања и концентрације азотне киселине (Moradi и сар. 2015). У анализи приноса и чистоће естара добијених трансестерификацијом у присуству калцијум-оксид/силика, поред ових фактора, била је укључена и количина катализатора. Сва три процесна фактора значајно утичу на чистоћу и принос естара, али је само ефекат количине катализатора био позитиван (Moradi и сар. 2014). Чистоћа и принос естара добијених при утврђеним оптималним вредностима процесних фактора (садржај калцијум-оксида у катализатору од 70%, температура калцинације од 650 °C и однос киселине и воде од 0,5) били су већи од предвиђених вредности. Чистоћа и принос естара у трансестерификацији кукурузног уља у присуству катализатора калцијум-оксид/алумина значајно зависе од температуре гелирања и концентрације азотне киселине (Moradi и сар. 2015). Максимална чистоћа и принос естара постигнути су са катализатором калцијум-оксид/алумина са 40% активне компоненте који је припремљен на температури гелирања од 70 °C и са молском концентрацијом азотне киселине од 0,05 mol/l.

## 6.2. Моделовање кинетике реакције трансестерификације

Кинетика реакција трансестерификације кукурузних уљаних сировина је ретко проучавана у досадашњим истраживањима процеса добијања биодизела. Преглед предложених механизма реакције и кинетичких модела реакције трансестерификације кукурузних уљаних сировина је сажет у табели 6.2. Иако су истраживачи свесни комплексног механизма ове реакције, који укључује три узастопне, повратне реакције, неки од њих, независно од врсте катализатора, користе поједностављене моделе базиране на претпоставци о реакцији псеудо-првог или другог реда. Вредности енергије активације конверзије триацилглицерола у диацилглицероле су у интервалу од 47 kJ/mol до 90 kJ/mol, у зависности од врсте катализатора и алкохола, а најнижа вредност је одређена за хомогену кисело катализовану реакцију трансестерификације.

Механизам три узастопне реверзибилне реакције је представљен следећим стехиометријским једначинама:



Табела 6.2 Преглед реакционог механизма и кинетичких модела трансестерификације кукурузног уља

| Тип реакције             | Катализатор                      | Ацил-акцептор | Температура, °C | Механизам реакције                                                                  | Кинетички модел                             | Константа брзине директне реакције, L/(mol min) |                           |                          | $E_a$ , kJ/mol |         |      | Реф.              |
|--------------------------|----------------------------------|---------------|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------|--------------------------|----------------|---------|------|-------------------|
|                          |                                  |               |                 |                                                                                     |                                             | ТАГ                                             | ДАГ                       | МАГ                      | ТАГ            | ДАГ     | МАГ  |                   |
| Хомогена базна катализа  | NaOH                             | Метанол       | 45–70           | Три узаостпне реакције; неповратне у односу на ТАГ и повратне у односу на ДАГ и МАГ | Псеудо-други ред у односу на ТАГ, ДАГ и МАГ | 0,031–0,18 <sup>a</sup>                         | 3,1–14 <sup>a</sup>       | 9,1–19 <sup>a</sup>      | 62,8           | 58,2    | 28,0 | Velázquez (2007)  |
|                          |                                  | Етанол        |                 |                                                                                     |                                             | 0,0053–0,025 <sup>a</sup>                       | 2,6–12,7 <sup>a</sup>     | 3,1–14 <sup>a</sup>      | 66,5           | 68,6    | 30,5 |                   |
| Хомогена кисела катализа | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OK | Етанол        | 175–225         | Три узаостпне реакције; неповратне у односу на ТАГ и повратна у односу на МАГ       | Први ред у односу на сваки реактант         | 3,252–4,113 <sup>b</sup>                        | 9,388–11,780 <sup>b</sup> | 3,115–4,553 <sup>b</sup> | 8,6            | 8,4     | 13,9 | Liu и сар. (2017) |
|                          |                                  |               |                 |                                                                                     |                                             |                                                 |                           |                          |                |         |      |                   |
|                          | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | Етанол        | 155–195         | Три узаостпне повратне реакције                                                     | Први ред у односу на сваки реактант         | 0,00094                                         | 0,00325–0,0115            | 0,00266                  | 47,4           | 55,8    | 46,0 | Liu и сар. (2016) |
|                          |                                  |               |                 |                                                                                     |                                             | –                                               |                           | 0,00396                  |                | 0,00708 |      |                   |
|                          | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | Етанол        | 175–225         | Три узаостпне реакције; неповратне у односу на ТАГ и повратна у односу на МАГ       | Први ред у односу на сваки реактант         | 0,046–0,149 <sup>b</sup>                        | 0,102–0,200 <sup>b</sup>  | 0,125–0,199 <sup>b</sup> | 43,1           | 25,0    | 17,6 | Liu и сар. (2017) |
|                          |                                  |               |                 |                                                                                     |                                             |                                                 |                           |                          |                |         |      |                   |

Табела 6.2 Наставак

| Тип реакције                                       | Катализатор                            | Ацил-акцептор    | Температура, °C | Механизам реакције         | Кинетички модел                        | Константа брзине директне реакције, L/(mol min) |     |     |      | E <sub>a</sub> , kJ/mol |     |  | Реф.                    |
|----------------------------------------------------|----------------------------------------|------------------|-----------------|----------------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------------|-----|-----|------|-------------------------|-----|--|-------------------------|
|                                                    |                                        |                  |                 |                            |                                        | ТАГ                                             | ДАГ | МАГ | ТАГ  | ДАГ                     | МАГ |  |                         |
| Хетерогена базна катализа                          | СаО/SiO <sub>2</sub>                   | Метанол          | 50–65           | Неповратна укупна реакција | Псеудо-први ред у односу на ТАГ        | 0,1298–0,2954 <sup>а</sup>                      |     |     | 49,9 |                         |     |  | Moradi и сар. (2014)    |
|                                                    | Na/γ-алумина                           | Метанол          | 40–65           | Неповратна укупна реакција | Псеудо-први ред у односу на ТАГ        | 0,004–0,03386 <sup>а</sup>                      |     |     | 67,7 |                         |     |  | Bello и Jakob (2021)    |
|                                                    | SrO-ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Етанол           | 50–70           | Неповратна укупна реакција | Псеудо-први ред у односу на ТАГ        | 0,0109–0,019 <sup>а</sup>                       |     |     | 25,5 |                         |     |  | Al-Saadi и сар. (2020)  |
|                                                    | КОН, чврсти                            | Диметил-карбонат | 65–75           | Неповратна укупна реакција | Псеудо-други ред у односу на ТАГ и ДАГ | 0,0061–0,00143                                  |     |     | 83,3 | 89,8                    |     |  | Sun и сар. (2014)       |
| Ензимска катализа у суперкритичном CO <sub>2</sub> | Новозим 435                            | Метанол          | 40–60           | Неповратна укупна реакција | Псеудо-други ред у односу на ТАГ       | 0,14–0,74                                       |     |     | 72,9 |                         |     |  | Ciftci и Temelli (2013) |

<sup>а</sup> (% molar min)<sup>-1</sup>, <sup>б</sup> g/(mol min), <sup>в</sup> min<sup>-1</sup>, ТАГ- триацилглицерол; ДАГ – диацилглицерол; МАГ – моноацилглицерол.

Укупна стехиометријска једначина је:



где је:  $A$  – триацилглицероли,  $B$  – алкохол,  $G$  – глицерол,  $R$  – диацилглицероли,  $S$  – моноацилглицероли и  $T$  – алкил-естри.

### 6.2.1. Базна хомогена катализа

За описивање кинетике хомогене трансестерификације кукурузног уља метанолом или етанолом катализоване натријум-хидроксидом, Веласкез је, због вишка метанола у реакционој смеши, претпоставио кинетички модел реакције псеудо-другог реда у односу на три- и диацилглицероле (Velázquez 2007). Овај приступ доводи до следећих једначина заснованих на билансима масе три-, ди- и моноацилглицерола, редом:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_A \cdot c_A^2 \quad (6.5)$$

$$\frac{dc_R}{dt} = k_A \cdot c_A^2 - k_R \cdot c_R^2 \quad (6.6)$$

$$\frac{dc_S}{dt} = k_R \cdot c_R^2 - k_S \cdot c_S^2 \quad (6.7)$$

где је:  $c_A$ ,  $c_R$  и  $c_S$  – концентрације три-, ди- и моноацилглицерола, редом,  $t$  – време и  $k_A$ ,  $k_R$  и  $k_S$  – привидне константе брзине реакције у односу на три-, ди- и моноацилглицероле, редом.

Интеграљењем једначине (6.5), уз почетни услов ( $t = 0$ ,  $c_A = c_{A,0}$ ,  $c_R = 0$ ), добија се следећи израз:

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} = k_A \cdot t \quad (6.8)$$

где је  $c_{A,0}$  – почетна концентрација триацилглицерола. Вредност константе брзине реакције  $k_A$  може да се израчуна као нагиб линеарне зависности  $1/c_A$  од  $t$ . Ради израчунавања вредности константи брзине реакције  $k_R$  и  $k_S$ , треба нумерички решити одговарајуће диференцијалне једначине (6.6) и (6.7), редом. У интервалу температура од 45 °C до 70 °C, вредности константи брзине реакције за три-, ди- и моноацилглицероле расту са повећањем температуре реакције за оба алкохола, али су њихове вредности мање када се користи етанол (Velázquez 2007). Привидна константа брзине реакције у односу на триацилглицероле је за један ред величине мања у случају етанола, што указује да је реакција триацилглицерола са метанолом много бржа од њихове реакције са етанолом. Вредности енергија активације за три-, ди- и моноацилглицероле су веома блиске једна другој у случају примене метанола и етанола у реакцији трансестерификације (табела 6.2). У случају трансестерификације катализоване калијум-етоксидом, садржај три- и диацилглицерола у реакционој смеши је смањен на занемарљив ниво након једног минута трајања реакције,

због чега је кинетика реакције три- и диацилглицерола са етанолом описана моделом неповратне реакције, а реакција моноацилглицерола моделом повратне реакције другог реда (Liu и сар. 2017). Привидне константе брзине реакције су веће, а вредности енергија активације мање у односу на реакцију катализовану натријум-хидроксидом, што је последица веће ефикасности калијум-етоксида као катализатора.

Генерално, приказане вредности енергија активације (28–68,6 kJ/mol) за три директне реакције конверзије три-, ди- и моноацилглицерола кукурузног уља хомогено катализованих реакција трансестерификације (табела 6.2) су близу вредностима објављеним за метанолизу палминог уља коришћењем калијум-хидоксида (26,8–61,5 kJ/mol) (Darnoko и Cheryan 2000), сојиног уља коришћењем натријум-хидоксида (21,7–83,1 kJ/mol) (Noureddini и Zhu 1997) и сунцокретоног уља са калијум-хидроксидом (33,2–53,5 kJ/mol) (Stamenković и сар. 2008), односно (6–41,6 kJ/mol) (Vicente и сар. 2005), као и за етанолузу сунцокретоног уља са натријум-хидроксидом (3,4–43,9 kJ/mol) (Marjanović и сар. 2010). Енергија активације реакције метанолизе отпадног јестивог уља, претходно третираног киселином, која је посматрана као укупна неповратна реакција првог реда, износи 88,7 kJ/mol (Jain и сар. 2011).

### 6.2.2. Кисела хомогена катализа

Кинетика хомогене кисело катализоване трансестерификације кукурузног уља проучавана је од стране једне групе истраживача. Лиу и сарадници су извели ову реакцију са сумпорном киселином у траговима као катализатором (Liu и сар. 2016; 2017). Они су развили сложен кинетички модел који претпоставља три узастопне,повратне реакције првог реда у односу на сваки реактант (тј. три-, ди- и моноацилглицероле), као и да нема ограничења преноса масе у почетној фази и да се кукурузно уље састоји само из триацилглицерола. На основу биланса масе три-, ди- и моноацилглицерола, етил-естара, глицерола и етанола, могу да се напишу следеће једначине, редом (Liu и сар. 2016):

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 \cdot c_A \cdot c_B + k_{-1} \cdot c_R \cdot c_G \quad (6.9)$$

$$\frac{dc_R}{dt} = k_1 \cdot c_A \cdot c_B - k_{-1} \cdot c_R \cdot c_T - k_2 \cdot c_R \cdot c_B + k_{-3} \cdot c_S \cdot c_T \quad (6.10)$$

$$\frac{dc_S}{dt} = k_2 \cdot c_R \cdot c_B - k_{-2} \cdot c_S \cdot c_T - k_3 \cdot c_S \cdot c_B + k_{-3} \cdot c_G \cdot c_T \quad (6.11)$$

$$\frac{dc_T}{dt} = k_1 \cdot c_A \cdot c_B - k_{-1} \cdot c_R \cdot c_T + k_2 \cdot c_R \cdot c_B - k_{-2} \cdot c_S \cdot c_T + k_3 \cdot c_S \cdot c_B - k_{-3} \cdot c_G \cdot c_T \quad (6.12)$$

$$\frac{dc_G}{dt} = k_3 \cdot c_S \cdot c_B - k_{-3} \cdot c_G \cdot c_T \quad (6.13)$$

$$-\frac{dc_B}{dt} = k_1 \cdot c_A \cdot c_B - k_{-1} \cdot c_R \cdot c_T + k_2 \cdot c_R \cdot c_B - k_{-2} \cdot c_S \cdot c_T + k_3 \cdot c_S \cdot c_B - k_{-3} \cdot c_G \cdot c_T \quad (6.14)$$

где су:  $c_A$ ,  $c_B$ ,  $c_R$ ,  $c_S$ ,  $c_T$  и  $c_G$  – концентрације триацилглицерола, етанола, диацилглицерола, моноацилглицерола, етил-естара и глицерола, редом,  $t$  – време и  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_2$ ,  $k_{-2}$ ,  $k_3$  и  $k_{-3}$  – привидне константе брзине за директне и повратне реакције сваког ступња представљених једначинама (6.9), (6.10) и (6.11), редом. Диференцијалне једначине (6.9)–(6.14) решене су нумерички. Све константе брзине директних реакција се повећавају са повећањем температуре реакције и концентрације киселине, пропорционалне су концентрацији киселине, а зависност од температуре се може описати Аренијусовом једначином. Вредност константе  $k_1$  је најмања међу константама брзине три директне реакције, што потврђује да је конверзија триацилглицерола у диацилглицероле лимитирајућа реакција која одређује брзину укупне реакције. На основу вредности константи брзине повратних реакција  $k_{-1}$  и  $k_{-2}$  које су биле приближно једнаке нули, закључено је да су прве две реакције биле неповратне, док је трећа реакција повратна (Liu и сар. 2016). Због тога је кинетика трансестерификације кукурузног уља етанолом катализоване сумпорном киселином у траговима у субкритичним условима описана моделом три узастопне реакције, при чему су реакције у односу на три- и диацилглицероле неповратне, а у односу на моноацилглицероле реакција је повратна (Liu и сар. 2017). Вредности енергије активације су мање у односу на реакцију трансестерификације кукурузног уља изведене на нижим температурама, што је приписано разлици у уљаној сировини и реакционом систему у смислу различитог мешања и хомогености реакционе смеше. Константе брзине реакција су биле мање у односу на реакцију у присуству калијум-етоксида као катализатора при истим реакционим условима. Овакав резултат је последица различитих механизма базно и кисело катализоване трансестерификације уља, који је једноставнији у случају базних катализатора (Liu и сар. 2017).

### 6.2.3. Базна хетерогена катализа

Кинетика трансестерификације кукурузног уља у присуству базних чврстих катализатора је углавном описивана моделом неповратне реакције псеудо-првог реда. Пошто се степен конверзије триацилглицерола мења експоненцијално са временом, претпостављено је да се хетерогена трансестерификација кукурузног уља одиграва у једном кораку у складу са укупном стехиометријском једначином (6.4) као реакција псеудо-првог реда у односу на триацилглицероле (Al-Saadi и сар. 2020; Bello и Jakob 2021; Moradi и сар. 2014):

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_{A,app} \cdot c_A \quad (6.15)$$



где је:  $k_{A,app}$  – привидна константа брзине реакције. Ово је раније запажено за трансестерификацију сунцокретовог уља метанолом у присуству калцијум-оксида (Veljković и сар. 2009), калцијум-хидроксида (Stamenković и сар. 2010) и баријум-хидроксида (Stamenković и сар. 2014). Концентрација триацилглицерола је повезана са степеном конверзије триацилглицерола  $x_A$  једначином (6.16):

$$c_A = c_{A,0} \cdot (1 - x_A) \quad (6.16)$$

на основу чега једначина (6.15) може да се напише у следећем облику:

$$\frac{dx_A}{dt} = k_{A,app} \cdot (1 - x_A) \quad (6.17)$$

Пошто је за  $t = 0$ ,  $x_A = 0$ , интеграљењем једначине (6.17) добија се зависност:

$$-\ln(1 - x_A) = k_{A,app} \cdot t \quad (6.18)$$

Вредност привидне константе брзине реакције  $k_{A,app}$  може да се израчуна из вредности нагиба линеарне зависности  $-\ln(1 - x_A)$  од  $t$ . Моради и сарадници су утврдили да се вредност привидне константе брзине реакције трансестерификације кукурузног уља метанолом у присуству катализатора  $\text{CaO/SiO}_2$  повећава са повећањем температуре реакције према Аренијусовој једначини са енергијом активације од 49,9 kJ/mol (Moradi и сар. 2014). Овај модел је верификован поређењем предвиђених и стварних вредности степена конверзије триацилглицерола у примењеном интервалу реакционе температуре (50–65 °C), јер је средња релативна грешка само  $\pm 5,4\%$ . Израчунате вредности енергије активације реакције трансестерификације кукурузног уља метанолом у присуству катализатора  $\text{Na}/\gamma$ -алумина и етанолом помоћу  $\text{SrO-ZnO/Al}_2\text{O}_3$  као катализатора износе 67,7 kJ/mol (Bello и Jakob 2021) и 25,5 kJ/mol (Al-Saadi и сар. 2020), редом, што је у интервалу вредности енергија активације (26–84 kJ/mol) хетерогено катализоване трансестерификације (Bello и Jakob 2021). Вредности енергије активације веће од 25 kJ/mol указују на то да је реакција хемијски контролисана (Patel и Brahmkhatri, 2013).

За развој кинетичког модела, Сун и сарадници су разматрали само директне реакције за три- и диацилглицерола уз претпоставку псеудо-другог реда за реакцију трансестерификације триацилглицерола у њеној почетној фази (Sun и сар. 2014). Према томе, једначине (6.5) и (6.8) су применљиве за описивање кинетике трансестерификације кукурузног уља са диметил-карбонатом у присуству чврстог калијум-хидроксида као катализатора. Предложени кинетички модел је потврђен поређењем са експерименталним подацима. Енергија активације од 83,3 kJ/mol одређена је у интервалу реакционе температуре од 65 °C до 75 °C. Ова вредност се добро слаже са енергијом активације (око 79 kJ/mol) за трансестерификацију палминог уља са диметил-карбонатом у присуству чврстог калијум-хидроксида (Zhang и сар. 2010a) и метанолизу отпадног коришћеног уља катализовану калцијум-оксидом

добитим калцинацијом оклопа пужева (Birla и сар. 2012). Енергија активације трансестерификације других биљних уља, као што су сунцокретоно и отпадно коришћено уље, је нешто мања у поређењу са објављеним вредностима енергије активације трансестерификације кукурузног уља. Ма и сарадници су објавили вредност енергије активације реакције трансестерификације отпадног коришћеног уља катализоване смолом модификованом гвожђе(III)-хлоридом од 35,51 kJ/mol (Ma и сар. 2017), док су Стаменковић и сарадници одредили вредност енергије активације од 32,2 kJ/mol за реакцију метанолизе сунцокретоног уља катализоване чврстим баријум-хидроксидом (Stamenković и сар. 2014). Ву (Wu) и сарадници објавили су вредност енергије активације од 20,9–23,4 kJ/mol за метанолизу уља уљане репице у присуству новог мезопорозног катализатора калијум/алумина (Wu и сар. 2017).

#### 6.2.4. Ензимска катализа

Кинетика ензимски катализоване синтезе метил-естара у наткритичном шаржном биореактору у малом вишку метанола описана је моделом неповратне реакције псеудо-другог реда (Ciftci и Temelli 2013). Енергија активације од 72,9 kJ/mol већа је од енергије активације хемијски катализоване трансестерификације са метанолом, као што се може видети у табели 6.2. Такође, она је већа од енергије активације реакције трансестерификације неких отпадних уља, попут пачје масти (Liu и сар. 2010a) и отпадног коришћеног уља, (Liu и сар. 2010b) у присуству комбинованих липаза Новозим 435 и Липозим ТЛ ИМ (Lipozyme TL IM) у одсуству корастварача или у присуству *tert*-бутанола, које су износиле 31,7 kJ/mol и 51,7 kJ/mol, редом.



## 7. Могућности унапређења процеса производње биодизела

У производњи биодизела долази до сталног побољшања коришћењем најновије генерације хемикалија, реактора и процеса, која промовишу зелене и одрживе економије са мањим загађењем животне средине где год је то могуће (Ruß и König 2012). Последњих година појавило се неколико различитих метода, као што су примена *in situ* трансестерификације, ултразвучне енергије, микроталасног зрачења, јонских течности, корастварача, наткритичних услова и интеграције процеса реакције и сепарације, са циљем побољшања трансестерификације кукурузних уљаних сировина. Интеграција производње етанола и биодизела из зрна кукуруза доприноси техноекономском унапређењу целокупног производног процеса. Производња биодизела од кукурузних уљаних сировина може, такође, да се побољша поједностављењем процеса, као и повећањем приноса естара и скраћењем времена трајања реакције. Истраживачи користе различите методе анализе да би стекли бољи увид у пројектоване производне процесе и обезбедили њихове боље еколошке и комерцијалне ефекте (Adewuyi 2020; Khan и Adewuyi 2019; Kiwjaroun и сар. 2009; Tan и сар. 2010).

### 7.1 *In situ* трансестерификација

Биодизел се конвенционално производи трансестерификацијом претходно екстрахованих биљних уља коришћењем алкохола (обично метанола) и катализатора (обично алкалног хидроксида или метоксида). Екстракција уља је скупа производна фаза, јер укључује разарање ћелијског зида и органа који садрже уље. Обично захтева сушење уљане сировине, што је енергетски интензиван процес (De Jesus и сар. 2020). Процеси сушења уљане сировине и екстракције уља из ње чине 90% укупних трошкова производње биодизела, процењених анализом животног циклуса (Lardon и сар. 2009). Алтернативно, биодизел се може произвести процесом *in situ* трансестерификација, који припада реактивној екстракцији. У овом процесу, уљана сировина се меље, а затим млев директно реагује са алкохолом и катализатором, чиме се елиминише потреба за претходном екстракцијом уља и елиминишу повезани капитални и оперативни трошкови и потрошња енергије (Ahmed и сар. 2022). Различити фактори значајно утичу на степен конверзије, брзину реакције *in situ* трансестерификације и квалитет биодизела, као што су тип и количина катализатора, тип алкохола, молски однос алкохола и уља, температура

реакције, садржај влаге у семену, величина честица млева и интензитет мешања (Kasim и сар. 2010). Фазе и фактори укључени у интегрисани процес екстракција/реакција разликују се од оних у конвенционалном процесу на много начина због зависности и од екстракције и од реакције (Abo El-Enin и сар. 2013). Сlike светлосног микроскопа семена уљане репице после завршеног процеса сугеришу да се реактивна екстракција дешава трансестерификацијом уља унутар семена и дифузијом производа у растварач (Zakaria и Harvey 2012).

Процес истовремене екстракције и трансестерификације уља и рекуперације растварача нуде економски исплативију алтернативу за производњу биодизела (Kaloudas и сар. 2021; Kim и сар. 2019). Штавише, у *in situ* трансестерификацији, алкохол се користи као растварач за екстракцију и реагенс за трансестерификацију. Прелиминарна техноекономска студија за годишњу производњу 50.000 t биодизела од уља уљане репице показала је обећавајуће резултате (Abo El-Enin и сар. 2013). Употреба корастварача може побољшати ефикасност процеса делујући као агенс за екстракцију и стварајући хомогени систем између алкохола, уља и катализатора (Salam. 2016a, b).

Значајне карактеристике *in situ* трансестерификације су следеће (Ahmed и сар. 2022):

- елиминисана је фаза екстракције уља, која је скупа и троши растварач, као и фазе пречишћавања уља: неутрализација, дегумирање и бељење, што смањује време и цену производње биодизела;
- захтева мању количину растварача од конвенционалног процеса, што доприноси смањењу укупних трошкова производње биодизела;
- обезбеђује ниске трошкове производње и побољшава ефикасност конверзије, чиме се нуди економски исплатива производња биодизела;
- исти растварач делује као растварач за екстракцију и реагенс за трансестерификацију и
- нема губитка ацилглицерола тако да се сви екстраховани ацилглицероли конвертују у биодизел.

Многи истраживачи су истраживали *in situ* трансестерификацију за производњу биодизела од различитих уљаних сировина, као што су семена уљане репице (канола) (Haagenson и сар. 2010), сунцокрета (Georgogianni и сар. 2008a; Harrington и D'Arcy-Evans 1985), памука (Georgogianni и сар. 2008b), соје (Haas и сар. 2007) и рицинус (Madankar и сар. 2013), сиркова цибра (Wyatt и сар. 2021), сиркове мекиње (Wyatt и сар. 2018), пивски троп (Mallen и Najdanovic-Visak 2018) и др. Досадашња истраживања су открила да *in situ* трансестерификација даје сличне приносе естара као и конвенционална трансестерификација (Georgogianni и сар. 2008a, b) или чак веће (Harrington и D'Arcy-Evans 1985). Слично томе, висока конверзија липида у метил-естре масних киселина је постигнута са пиринчаним мекињама (Özgül-Yücel и Türkaу 2002) и семеном каноле (Haagenson и сар. 2010), рицинуса (Hincapié и сар. 2011), памука (Qian и сар. 2008), јатрофе (Shuit и сар. 2010a,b) и уљане репице (Ren и сар. 2010). Табела 7.1 даје преглед радова у којима су приказани

услови и резултати истраживања производње биодизела из различитих уљаних сировина *in situ* трансестерификацијом.

*In situ* трансестерификација, као нова технологија, ретко је коришћена за производњу биодизела од кукурузног уља. И у овом случају, циљ је да се интегрисаним процесом екстракција/реакција избегне употреба велике количине растварача за екстракцију уља из кукурузних клица и смање укупни производни трошкови. Након одвајања клица од ендосперма у фази обраде целог зрна кукуруза, добијене клице се подвргавају *in situ* трансестерификацији. Ши (Shi) и сарадници проучавали су производњу етанола и биодизела од шест нових корејских сорти кукуруза са високим садржајем уља (4–21%), при чему клица садржи око 80% укупног уља у семену (Shi и сар. 2013а). Они су упоредили три могућа начина прераде: а) млевење целих зрна кукуруза, алкохолна ферментација и *in situ* трансестерификација (М–Ф–Т); б) млевење целих зрна кукуруза, *in situ* трансестерификација и алкохолна ферментација (М–Т–Ф); и в) одвајање клица и ендосперма од целих зрна кукуруза, *in situ* трансестерификација клица и ферментација ендосперма и остатака трансестерификације (С–Т/Ф). Генерално, принос биодизела се повећавао следећим редоследом: М–Ф–Т, М–Т–Ф и С–Т/Ф. Највећи принос биодизела процесом С–Т/Ф је резултат употребе клица богатих уљем, тако да ендосперм није утицао на *in situ* трансестерификацију. У поређењу са друга два процеса, недостатак овог процеса је додатни корак исклицавања. Нешто мањи приноси биодизела процесом М–Т–Ф објашњени су негативним утицајем ендосперма на контакт клица или уља са растварачем и катализатором током трансестерификације. Приноси биодизела варирају међу различитим сортама, вероватно због различитог садржаја уља у зрну кукуруза. Сорте кукуруза са веома великим уделом клица погодне су за ефикасну производњу биодизела применом *in situ* трансестерификације. Принос естара у једноступеном *in situ* процесу је већи од оног постигнутог у традиционалном двоступеном процесу, јер не зависи од екстракције уља. Трансестерификација кукурузног уља са метанолом, катализована киселином, обезбеђује конверзију од 70,9% за 2 h (табела 5.1). Реакција *in situ* трансестерификације, када се изврши пре алкохолне ферментације, смањује принос биоетанола, док ферментација пре трансестерификације и присуство ендосперма смањују принос биодизела (Shi и сар. 2013а).

## 7.2 Употреба ултразвучне енергије, микроталасног зрачења и јонских течности

Процес производње биодизела захтева развој не само нових активнијих и стабилнијих катализатора него и напредних мултифункционалних реактора да би се повећала брзина реакције и побољшали ефекти и одрживост производње биодизела. Тако се, последњих година, ултразвучно и микроталасно зрачење све више користе за трансестерификацију биљних уља уместо конвенцио-

Табела 7.1 Производња биодизела из различитих уљаних сировина *in situ* трансестерификацијом

| Сировина                           | Катализатор                              | Алкохол            | Реакциони услови:<br>алкохол/уље (mol/mol),<br>температура и време     | Принос<br>метил/етил<br>естара | Референца                              |
|------------------------------------|------------------------------------------|--------------------|------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------------|
| Сунцокрет                          | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,75 M)  | Метанол            | 532/1, 65 °C, 5 h                                                      | 93%                            | Harrington и D'Arcy-<br>Evans (1985)   |
| Сунцокрет                          | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (100%)    | Метанол            | 300/1, 64,5 °C, 4 h                                                    | 98,2%                          | Siler-Marinkovic и<br>Tomasevic (1998) |
| Соја                               | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,75 M)  | Метанол            | 281/1, 65 °C, 10 h                                                     | 23,3%                          | Kildiran и сар. (1996)                 |
| Соја (метанол/<br>семе 7,5 ml/g)   | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (33,8 mM) | Метанол            | 150/1, 121 °C, 3 h, CO <sub>2</sub> (50%<br>mol)                       | 83,3%                          | Wyatt и Haas (2009)                    |
| Јатрофа                            | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (15%)     | Метанол            | 300/1, 60 °C, 24 h, хексан                                             | 99,8%                          | Shuit и сар. (2010b)                   |
| Соја                               | NaOH (0,09 M)                            | Метанол            | 543/1, 23 °C, 8 h                                                      | 88%                            | Haas и сар. (2004)                     |
| Памук                              | NaOH (2%)                                | Метанол            | 673/1, 60 °C, 0,3 h, ултразвук                                         | 95%                            | Georgogianni и сар.<br>(2008b)         |
| Сунцокрет                          | NaOH (2%)                                | Метанол            | 613/1, 80 °C, 0,7 h, ултразвук                                         | 98%                            | Georgogianni и сар.<br>(2008a)         |
| Сунцокрет                          | NaOH (0,5/1<br>mol/mol уља)              | Метанол            | 476/1, 60 °C, 0,7 h, ултразвук                                         | 97%                            | Zeng и сар. (2009)                     |
| Јатрофа                            | NaOH (0,02 mol/l)                        | Метанол+<br>етанол | 434/1, 80 °C, 0,7 h, ултразвук<br>101/1, 20 °C, 13 h,<br>диетоксиметан | 98%                            | Harvey и сар. (2007)                   |
| Јатрофа                            | NaOH (0,15 M)                            | Метанол            | 512/1, 60 °C, 1 h                                                      | 87%                            | Kasim и Harvey (2011)                  |
| Јатрофа                            | NaOH (0,04 mol/l)                        | Метанол            | 400/1, 30 °C, 0,5 h                                                    | 88%                            | Oluniyo (2008)                         |
| Уљана репица                       | NaOH (2,4/1<br>mol/mol)                  | Метанол            | 100/1, 60 °C, 1 h<br>600/1, 30–60 °C, 1 h                              | 70%<br>85%                     | Zakaria и Harvey (2012)                |
| Палма <i>Triadica<br/>sebifera</i> | NaOH (1,74%)                             | Метанол            | 2,98/1, 58,1 °C, 20 min,<br>хексан:семе (3 ml/100 g)                   | 89,19%                         | Barekati-Goudarzi и сар.<br>(2016)     |

Табела 7.1 Наставак

| Сировина                                    | Катализатор                                                       | Алкохол | Реакциони услови:<br>алкохол/уље (mol/mol),<br>температура и време                                                                     | Принос<br>метил/етил<br>естера | Референца                |
|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------|
| Уљана репица                                | NaOH (7,5%)                                                       | Метанол | 400/1, 60 °C, 2 h, 600 o/min,<br>400/1, 2 h, ултразвук (24 kHz)                                                                        | 37%<br>80,6%                   | Koutsouki и сар. (2016)  |
| Кокос                                       | Калчинисана љуска<br>јајета и отпаци<br>кокоса (0,5%)<br>KOH (5%) | Метанол | 10/1, 95 °C, 3 h                                                                                                                       | 56,29%                         | Talha и сар. (2017)      |
| <i>Pandanus<br/>tectorius</i>               |                                                                   |         | 25:1 g/g, 65 °C, 4 min,<br>хлороформ (1/1 метанол), 50<br>o/min, микроталаси (450 W)<br>25:1 g/g, 65 °C, 80 min,<br>ултразвук (37 kHz) | 88,12%<br>86,38%               | Mahlinda и сар. (2017)   |
| Лан                                         | KOH (6,8%)                                                        | Метанол | 10/1, 40 °C, 1,5 h,<br>тетрахидрофуран (0,3 g/g)                                                                                       | 93,15%                         | Taherkhani и сар. (2018) |
| <i>Thespesia<br/>populnea</i>               | KOH (1,5%)                                                        | Метанол | 5.5/1 ml/g, 60 °C, 2 h,<br>тетрахидрофуран (25%)                                                                                       | 97,80%                         | Bhargavi и сар. (2018)   |
| Тиква<br>( <i>Lagenaria<br/>siceraria</i> ) | CaO/каолин (1/50<br>g/g семена)                                   | Метанол | 7/1, 60 °C, 1 h                                                                                                                        | 93,9%                          | Bello (2018)             |
| Отпадна земља<br>за бељење                  | NaOH (2,39%)                                                      | Метанол | 6/1, 64,33°C, 2,32 h                                                                                                                   | 79,6%                          | Sugiharto и сар. (2019)  |
| Отпадна<br>млевена кафа                     | 1,8-дизабицикло-<br>[5.4.0]ундец-7-ен<br>(20 ml/g)                | Метанол | 10 ml/g, 130 °C, 1 h                                                                                                                   | 96,13%                         | Nguyen и сар. (2019)     |



Табела 7.1 Наставак

| Сировина                               | Катализатор                                          | Алкохол | Реакциони услови:<br>алкохол/уље (mol/mol),<br>температура и време | Принос<br>метил/етил<br>естара | Референца                |
|----------------------------------------|------------------------------------------------------|---------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------|
| Бадем ( <i>Syagrus<br/>seagensis</i> ) | КОН (5%)                                             | Метанол | 6/1, 25 °C, 30 min, ултразвук                                      | 99,99%                         | Pascoal и сар. (2020)    |
| Уљана репица                           | Липаза<br>( <i>Thermomyces<br/>lanuginosus</i> , 5%) | Етанол  | 5/1, 30 °C, 7 h                                                    | 99,92%                         | Santaraite и сар. (2020) |
| <i>Madhusa<br/>longifolia</i>          | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (5%)                  | Метанол | 35/1, 55 °C, 3 h                                                   | 96%                            | Mani и сар. (2020)       |
| <i>Annona<br/>squamosa</i>             | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (5%)                  | Метанол | 15/1, 60 °C, 1 h,<br>тетрахидрофуран (30%)                         | 84%                            | Parthiban и сар. (2021)  |

налних метода загревања (Gude и сар., 2013; Veljković и сар., 2012). Интеграција ултразвучне или микроталасне технологије интензивирања са новим катализаторима, укључујући јонске течности, потенцијални је процес за континуалну производњу биодизела, како би се постигли бољи економски и еколошки резултати. За производњу биодизела, ове нове технологије су ефикасне, штеде енергију и економски су изводљиве.

Технологије засноване на акустичкој (ултразвучној) енергији добијају све више на значају у поређењу с конвенционалним методама због своје исплативости у раду, минимизирања употребе токсичних растварача и способности добијања супериорних производа (Chirurici и сар. 2019; Gogate и Kabadі 2009). Примена ултразвука је ефикасан начин за повећање брзине преноса масе између немешљивих течних фаза (Pascoal и сар. 2020), који се заснива на феномену акустичне кавитације. У вишефазној реакционој смеши, акустична кавитација има за резултат побољшану емулзију и ситније капи дисперговане фазе (Canselier и сар. 2002). Високофреквентни ултразвучни таласи при пролазу кроз течну средину, развијају микрошупљине или микромехуриће, познати као кавитационе шупљине, и енергију на рачун које молекули течности могу непрекидно да вибрирају. Колапс ових кавитационих шупљина нарушава међуфазну површину и повећава мешљивост реактанта. Као резултат стварања и колапса кавитационих шупљина, реакциона смеша се ефикасно загрева и меша (Sharma и сар. 2020), што се приписује екстремно високом притиску и ослобађању топлоте на микронивоу (Patle и сар. 2020). Ефекти мешања зависе од интензитета ултразвучног зрачења. И хомогени и хетерогени катализатори могу да се користе у одговарајуће пројектованом ултразвучном реактору (Chanthon и сар. 2021). Унапређење производње биодизела применом ултразвучног зрачења, у поређењу са конвенционалним методама, постиже се бољим преносом масе између немешљивих реактанта (биљно уље и алкохол), што повећава принос естара за краће време реакције и смањује утрошак енергије 1,5–1,7 пута у односу на конвенционални процес (Badday и сар. 2013a,b,c; Poosumas и сар. 2016; Sharma и сар. 2020). Степен конверзије од око 99% је постигнут у ултразвучном реактору за 5 min, док је исти принос остварен у конвенционалном шаржном процесу за 1 h (Ji и сар. 2006). Међутим, повећање размера сонохемијских процеса и реактора није једноставан задатак због нелинеарности електромагнетних или пиезо-електричних претварача који индукују акустичну кавитацију (Chirurici и сар. 2019). Комбиновањем механичког и ултразвучног мешања у реактору побољшава се брзина реакције и постиже већи принос метил-естара (Choedkiatsakul и сар. 2014).

У производњи биодизела у микроталасном реактору, реактанти се мешају механичком мешалицом и загревају помоћу микроталасног извора топлоте са циљем побољшања ефикасности грејања. Код конвенционалног загревања грејачем загрева се део масе течности у директном контакту са површином грејача, а топлота се даље преноси конвекцијом. Микроталасно загревање је бесконтактно грејање којим се избегава могућност прегревања материјала.

Поред тога, микроталасно зрачење може да се подеси тако да се загревају само реагенти без загревања реактора. Феномен микроталасног загревања се дешава због ефекта микроталаса и то одједном у целој маси течности, па је оно брже од конвенционалног загревања и води већим приносима биодизела за краће време (Davies и сар. 2020). Механизам микроталасне интеракције са уљаном сировином и растварачем је брзо генерисање топлотне и енергије притиска диполарном ротацијом и јонском проводљивошћу (Barekati-Goudarzi и сар. 2016). Микроталасно загревање има неколико предности у односу на конвенционално загревање, као што су директан пренос енергије (уместо преноса топлоте), смањени топлотни градијенти, бржи одговор на почетку и на крају загревања и реверзибилни топлотни ефекти (Karpe 2004; Li и Yang 2008). У овим процесима производње биодизела могу да се користе и хомогени (Choedkiatsakul и сар. 2015a, b; Ding и сар. 2018) и хетерогени (Melo Junior и сар. 2010; Lin и сар. 2020) катализатори. Време трајања реакције трансестерификације у микроталасном реактору је много краће него код конвенционалних процеса, па може да се уштеди до 44% енергије (Ding и сар. 2018). Овај процес је економичнији од конвенционалног због постизања високог приноса на ниским температурама, краћег времена реакције и мање количине катализатора (Agría и сар. 2021; Falowo и сар. 2019). На пример, директном трансестерификацијом триацилглицерола у микроталасном реактору у присуству натријум-хидроксида као катализатора постигнут је степен конверзије од 96% за 5 min (Martinez-Guerra и сар. 2014). Процењена потрошња енергије у микроталасном реактору је 87% од потребне топлоте и за реагенти и за реактор. Степен енергетске неефикасности конвенционалног загревања и ефикасност микроталасног загревања могу да варирају, у зависности од облика реактора и производног процеса (Ahmed и сар. 2022). Осим предности, производња биодизела у микроталасном реактору има недостатке, као што је отежано повећање размере процеса од лабораторијског до комерцијалног постројења. Овај главни недостатак је повезан са дубином продирања микроталасног зрачења у масу течности, која је свега неколико центиметара, у зависности од њихових диелектричних карактеристика (Wei и сар. 2019).

Координисана *in situ* трансестерификација потпомогнута микроталасима и ултразвуком је иновативна техника производње биодизела. Овај процес истовремено користи ефекте микроталасног и ултразвучног зрачења (Thakkar и сар. 2019). Под дејством ултразвука, у реакционој смеши се формирају микрошупљине акустичном кавитацијом која је праћена екстремно високим притиском и цикличном ослобађању топлоте на микронивоу (Patle и сар. 2020). Штавише, ови процеси формирања и колапса кавитационих шупљина помажу дезинтеграцији семена уљарице, што доводи до бољег преноса масе и брже екстракције уља. Међутим, топлота која се развија на микронивоу услед ултразвучног зрачења није довољна да обезбеди укупни пораст температуре реакционе смеше да би се побољшала кинетика реакције трансестерификације (Thakkar и сар. 2020). Микроталасна енергија елиминише ограничење преноса

топлоте током трансестерификације због диполарне ротације и јонске проводљивости реактаната (Sara и сар. 2016; Wei и сар. 2016). Микроталаси директно испоручује топлоту реактантима и катализатору, производећи високу густину енергије у близини катализатора и убрзавајући реакцију трансестерификације. Због тога, комбинована употреба микроталасног и ултразвучног зрачења служи и екстракцији уља разарањем ћелијског зида и интензивирању процеса (Ahmed и сар. 2022). У хетерогено катализованом *in situ* трансестерификацији микроалгалног уља, принос метил-естара масних киселина од  $93,07 \pm 2,39\%$  коришћењем комбинованог микроталасног и ултразвучног зрачења је знатно веће од приноса оствареног коришћењем само микроталасног или само ултразвучног зрачења (Ma и сар. 2015).

Примена јонских течности као катализатора у производњи биодизела је у порасту у последњих неколико година. Јонске течности се сматрају хомогеним катализатором, јер су у истој фази са реактантима (Тротер и сар. 2021). Као катализатори у производњи биодизела користе се и киселе и базне јонске течности у једноступеним или двоступеним процесима. Једноступене процесе чине естерификација слободних масних киселина или трансестерификација триацилглицерола, у зависности од врсте сировине (превасходно према садржају слободних масних киселина). Двоступени процеси почињу естерификационим предтретманом сировине са високим садржајем слободних масних киселина, након чега се врши трансестерификација триацилглицерола. Повољна својства јонских течности, као што су мали напон паре, добра термичка стабилност и могућност рециклирања, чине их лако подесивим и применљивим у различитим фазама производње биодизела, и то као корастварачи, катализатори у естерификацији и трансестерификацији, растварачи за екстракцију уља из уљних сировина, растварачи за екстракцију слободних масних киселина и за уклањање глицерола. Предност јонских течности као катализатора у поређењу са конвенционалним течним и чврстим катализаторима је у великој каталитичкој активности, одличној стабилности, лако издвајању из реакционе смеше, могућности рециклирања и вишеструке употребе без губитка приноса и потребе за пречишћавањем пре поновног искоришћења (одржив процес), као и због чињенице да поједине јонске течности нису штетне за животну средину (Wu и сар. 2007). Основне предности коришћења јонских течности као катализатора у производњи биодизела су могућност њиховог издвајања и поновног коришћења, као и смањен ризик за контаминацију производа (Тротер и сар. 2021). Упркос значајним објављеним радовима о њиховој употреби у производњи биодизела, индустријска примена јонских течности још није заживела у пракси (Mamtani и сар. 2021), због већих трошкова, веће вискозности, тешке сепарације и забринутости која се односи на њихову токсичност (Thuy Pham и сар. 2010) и биоразградивост (Coleman и Gathergood 2010).

Даље побољшање производње биодизела може се постићи комбиновањем неконвенционалних метода загревања са новим катализаторима типа јонских течности и еутектичких растварача (Troter и сар. 2016; Тротер и сар. 2021).

Један од начина да се превазиђу проблеми који се јављају у примени јонских течности, без губитка много инхерентних пожељних својстава, јесте њихова замена еутектичким растварачима, састављених од појединачних компоненти органског порекла (Тротер и сар. 2021). Табеле 7.2–7.4 приказују услове и резултате истраживања производње биодизела из различитих уљаних сировина у присуству ултразвука, микроталаса и јонских течности.

Позитивни утицаји ових нових технологија су, такође, примећени код трансестерификације кукурузног уља у неколико студија (табела 5.1). Трансестерификацијом кукурузног уља етанолом у ултразвучном реактору (25 kHz) на 28 °C и атмосферском притиску, Фернандес и сарадници постигли су принос етил-естара од 63% за само 30 min (Fernandes и сар. 2012). Овај принос етил-естра је мањи од приноса (94,8%) добијеног метанолизом кукурузног уља у ултразвучном реактору (40 kHz) за 60 min под нешто другачијим реакционим условима (36 °C) (Staravache и сар. 2007). Поред тога, позитивне ефекте повећања реакционе температуре, брзине мешања и снаге ултразвучног зрачења на садржај метил-естра у трансестерификацији кукурузног уља метанолом показали су Ли и сарадници (Lee и сар. 2011). У поређењу са конвенционалном методом загревања, ултразвучно загревање смањује време трајања реакције за око 30 min и повећава степен конверзије уља. Највећи принос је постигнут при улазној ултразвучној снази од 450 W. Са практичне тачке гледишта, улазна ултразвучна снага је кључни процесни услов за реакције трансестерификације потпомогнуте ултразвуком. Упркос својој практичној важности, улазна ултразвучна снага ретко је мерена и саопштавана у научним радовима. Додатни проблем представља варирање способности апсорпције ултразвучне енергије међу биљним уљима. За реакцију трансестерификације кукурузног уља спроведену при улазној ултразвучној снази од 450 W, густина ултразвучне енергије од 4926,5 kJ/l нижа је од оне код трансестерификације уља уљане репице и соје (Lee и сар. 2011). Би (Bi) и Ву су потврдили значајан утицај ултразвучне снаге, поред молског односа метанола и уља и количине катализатора, на производњу биодизела у присуству јонске течности као катализатора (Bi и Wu 2013). С друге стране, са различитим солима дифениламонијума (тозилат, бензенсулфонат и мезилат) које се користе као јонски катализатори у истој реакцији трансестерификације на високој температури (150 °C) у микроталасном реактору, Мајевски и сарадници драстично су повећали брзину реакције, што је скратило време трајање реакције око седам пута у однос на процес у реактору са традиционалним загревањем (Majewski и сар. 2009). Због постизања потпуне конверзије, ове јонске течности могу да се сматрају веома обећавајућим катализаторима за трансестерификацију кукурузног уља.

Табела 7.2 Производња биодизела из различитих уљаних сировина метанолом потпомогнута ултразвуком

| Сировина                        | Катализатор        | Реакциони услови: алкохол:уље (mol/mol), температура, време, фреквенца и снага ултразвука | Принос (садржај) алкил естера | Референца                     |
|---------------------------------|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Отпадно коришћено уље           | КОН (1%)           | 6:1, -, 8 min, 20 kHz, 240 W                                                              | (80%)                         | Fayyazi и сар. (2014)         |
| Кукурузно уље                   | КОН (1%)           | 6:1, 60 min, 150–450 W                                                                    | 91,2%                         | Lee и сар. (2011)             |
| Кукурузно уље                   | КОН (0,5%)         | 6:1, 36 °C, 60 min, 40 kHz, 840 W                                                         | (94,8%)                       | Staravache и сар. (2007)      |
| Кукурузно уље                   | NaOH (0,007-0,013) | 4:1–5:1, 30 min, 40 kHz, 100 W                                                            | 62,9%                         | Fernandes и сар. (2012)       |
| Отпадно коришћено уље           | NaOH (1,25%)       | 9:1, -, 2 min, 20 kHz, 150 W<br>пулсни рад                                                | 96,8%                         | Martinez-Guerra и Gude (2015) |
| Отпадно коришћено уље           | NaOH (1%)          | 5:1, 40 °C, 1 min, 20 kHz, 500 W                                                          | 81%                           |                               |
| Смеша уља карање и соје 2/3 g/g | КОН (1%)           | 7:1, 40 °C, 1 min, 20 kHz, 500 W                                                          | (99%)                         | Khosravi и сар. (2016)        |
| Отпадно коришћено уље           | NaOH (1%)          | 12:1, 45 °C, 45 min, 20 kHz, 500 W                                                        | 98%                           | Parida и сар. (2016)          |
| Палмино уље                     | КОН (1%)           | 7,4:1, 60 °C, 10 min, 1700 kHz, 31 W                                                      | 96,5%                         | Aghbashlo и сар. (2018)       |
| Канола уље                      | КОН (3%)           | 6:1, 60 °C, 30 min, 20 kHz, 400 W                                                         | 91%                           | Laosuttiwong и сар. (2018)    |
|                                 |                    | 6:1, 60 °C, 40 min                                                                        | 90%                           | Bokhari и сар. (2020)         |

Табела 7.2 Наставак

| Сировина                                           | Катализатор                                               | Реакциони услови: алкохол:уље (mol/mol), температура, време, фреквенца и снага ултразвука | Принос (садржај) алкил естера | Референца                                |
|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------|
| Отпадно јестиво уље                                | КОН (1%)                                                  | 6:1, 35 °C, 1 min, 250 W                                                                  | 90,5%                         | Farvardin и сар. (2019)                  |
| Уље јагрофе                                        | КОН (1,5%)                                                | 9:1, 60 °C, 30 min, 30 kHz, 400 W                                                         | 96,1%                         | Mohan и сар. (2019)                      |
|                                                    | КОН (1%)                                                  | 6:1, 60 °C, 8 min, 10 bar                                                                 | 98,5%                         |                                          |
|                                                    | КОН (0,75%)                                               | 4,5:1, 60 °C, 4,5 min, 15 bar                                                             | 99,2%                         |                                          |
|                                                    | КОН (0,5%)                                                | 4,5:1, 60 °C, 2 min, 20 bar                                                               | 99%                           |                                          |
| Рицинусово уље                                     | КОН (3%)                                                  | 6:1, 42 °C, 6 min, 20 kHz, 500 W                                                          | 97%                           | Ortega-Alegria и Floréz-Marulanda (2019) |
| Уље <i>Reutealis trisperma</i> , преестерификовано | КОН (0,5%)                                                | 3:2 в/в, 60 °C, 2,5 h, 40 kHz, 500 W                                                      | 95,3%                         | Riaiyatsyah и сар. (2021)                |
| Уље јагрофе                                        | Na/SiO <sub>2</sub> ; (3,0%)                              | 9:1, -, 15 min, 24 kHz, 200 W                                                             | 98,53%                        | Kumar и сар. (2010)                      |
| Уље јагрофе                                        | Mg/Al (1,0%)                                              | 4:1, 45 °C, 90 min, -, 210 W                                                              | 95,2%                         | Deng и сар. (2011)                       |
| Уље <i>Silybum marianum</i>                        | KNCS <sub>4</sub> O <sub>6</sub> /TiO <sub>2</sub> (5,0%) | 16:1, 60 °C, 30 min, 40 kHz, 250 W                                                        | 90,1%                         | Takase и сар. (2014)                     |
| Отпадно коришћено уље                              | K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (3,0%)                     | 6:1, 50 °C, 90 min, 22 kHz, 375 W                                                         | 92,0%                         | Pukale и сар. (2015)                     |
| Отпадно коришћено уље                              | Калцијум-диглицероксид                                    | 9:1, 60 °C, 30 min, 22 kHz, 120 W                                                         | 93,5%                         | Gupta и сар. (2015)                      |

Табела 7.2 Наставак

| Сировина                                   | Катализатор                               | Реакциони услови: алкохол:уље (mol/mol), температура, време, фреквенца и снага ултразвука | Принос (садржај) алкил естара | Референца                                  |
|--------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------|
| Уље <i>Schleichera trigida</i>             | Ba(OH) <sub>2</sub> (3,0%)                | 9:1, 60 °C, 80 min, 20 kHz, 250 W                                                         | (96,8%)                       | Sarve и сар. (2016)                        |
| Караби уље                                 | CaO (5,0%)                                | 12:1, 60 °C, 120 min, 20–30 kHz, 50 W                                                     | 94,1%                         | Yadav и сар. (2016)                        |
| Уље јагрофе                                | K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (3,0%)     | 12:1, 50 °C, 120 min, 20 kHz, 600 W                                                       | 98%                           | Jogi и сар. (2016)                         |
| Уље јагрофе                                | SrO-CaO (6,0%)                            | 10:1, 65 °C, 30 min, -, 210 W                                                             | 95,4%                         | Ali и сар. (2017)                          |
| Сунцокретово уље                           | Al-MCM-41/CaO (10%)                       | 12:1, 70 °C, 10 h, 90 W                                                                   | 84,2%                         | Vardast и сар. (2019)                      |
| Сунцокретово уље + олеинска киселина (10%) | Mg-ACM-U/Ce (5%)                          | 9:1, 70 °C, 6 h, 20 kHz, 90 W                                                             | 95,4%                         | Dehghani и Haghghi (2019)                  |
| Уље каноле                                 | CaO (6,5%)                                | 8:1, 60 °C, 130 min, 20 kHz, 44 W                                                         | 99,1%                         | Korkut и                                   |
| Сојино уље                                 | Доломит (5,0%)<br>Нано CaO (4%)           | 6:1, 60 °C, 150 min, 20 kHz, 44 W<br>6:1, 60 °C, 80 min, 213 kW/m <sup>2</sup>            | 98,5%<br>89%                  | Bayramoglu (2018)<br>Badnore и сар. (2018) |
| Уље карање                                 | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1%)     | 9:1, 50 °C, 50 min, 20 kHz, 120 W                                                         | 69,3%                         | Kashyar и сар. (2019)                      |
| Палмино уље                                | CaO (8%)                                  | 9:1, 50 °C, 37 min, 28 + 40 kHz, 140 W                                                    | 96,2%                         | Wongwuttanasatian и Jookjantra (2020)      |
| Сојино уље                                 | CaO (1,5%)                                | 6:1, 70 °C, 60 min, 20 kHz                                                                | 98%                           | Topare и Patil (2021)                      |
| Уље уљане репице                           | Li/ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (0,8%) | 12:1, 35 °C, 60 min, 20 kHz, 1000 W                                                       | 99,8%                         | Fallah Kelarjani и сар. (2020)             |



Табела 7.2 Наставак

| Сировина                        | Катализатор                                    | Реакциони услови: алкохол:уље<br>(mol/mol), температура, време,<br>фреквенца и снага ултразвука | Принос<br>(садржај)<br>алкил естара | Референца                   |
|---------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| Уље јатрофе                     | ТРА/АI (4,44%)                                 | 19:1, 65 °C, 50 min, 20 kHz, 400 W                                                              | 84%                                 | Badday и сар.<br>(2013a)    |
| Уље јатрофе                     | ТРА/АС (4,23%)                                 | 25/1, 65 °C, 40 min, 20 kHz, 400 W                                                              | 91%                                 | Badday и сар.<br>(2013b)    |
| Уље јатрофе                     | ТРА/Сs (2,9%)                                  | 25:1, 65 °C, 34 min, 20 kHz, 400 W                                                              | 90,5%                               | Badday и сар.<br>(2013c)    |
| Отпадно<br>коришћено уље        | SO <sub>3</sub> H-CD<br>(11,5%)                | 25:1, 217 °C, 8,8 min                                                                           | 90,8%                               | Maneechakr и сар.<br>(2015) |
| Кукурузно уље                   | Јонска течност<br>(11%)                        | 11:1, 90 °C, 50 min, 360 W                                                                      | (91,85%)                            | Bi и Wu (2013)              |
| Уље <i>Sapium<br/>sebiferum</i> | Липаза<br><i>Burkholderia<br/>ceracia</i> (3%) | 5:1, 40 °C, 4 h, 20 kHz, 1200 W                                                                 | 55,2%                               | Murillo и сар. (2019)       |

Табела 7.3 Производња биодизела из различитих уљаних сировина метанолом потпомогнута микроталасима

| Сировина                       | Катализатор                                                               | Реакциони услови: алкохол:уље (mol/mol), температура, време и снага | Принос | Референца                  |
|--------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|--------|----------------------------|
| Сунцокрето<br>уље              | 4-додецил бензен<br>сулфонска киселина<br>(0,09 mol/mol уља)<br>NaOH (1%) | 9:1, 76 °C, 30 min, 300 W                                           | 100%   | Athar и сар. (2020)        |
| Отпадно<br>коришћено уље       | KOH (1%)                                                                  | - , 60 °C, 10 min, 700 W                                            | 88,9%  | Moulita и Kalsum<br>(2019) |
| Уље јатрофе,<br>естерификовано |                                                                           | 6:1, 65 °C, 10 s, -                                                 | 90%    | Lin и Chen (2017)          |
| Сојино уље                     | Сулфоновани активни<br>угаљ (20%)<br>NaOH (0,8%)                          | 6:1, 75 °C, 20 min, 600 W                                           | 88,7%  | Rocha и сар. (2019)        |
| Отпадно<br>коришћено уље       |                                                                           | 12:1, 65 °C, 2 min, 900 W                                           | 96,5%  | Hsiao и сар. (2021)        |
| Палмино уље                    | KOH (1%)                                                                  | 6:1, -, 138 s, 750 W, континуални                                   | 96%    | Ardebili и сар.<br>(2019)  |
| Отпадно<br>коришћено уље       | На бази кречњака<br>(5,47%)<br>SrO/SiO <sub>2</sub> , 41% (15 g)          | 12,21:1, 65 °C, 55,26 min, 540–900 W,<br>континуални                | 96,65% | Ali и сар. (2020)          |
| Отпадно<br>коришћено уље       |                                                                           | 6:1, 65 °C, 8,2 min, 1000 W, континуални:<br>100 ml/min             | 99,2%  | Tangu и сар. (2017)        |
| Палмино<br>олеинско уље        | CaO, љуске јајета<br>(15%)<br>CaO (4%)                                    | 18:1, -, 4 min, 900 W                                               | 96,7%  | Khemthong и сар.<br>(2012) |
| Уље јатрофе                    |                                                                           | 15:1, -, 5 min, 800 W                                               | 93%    | Buasri и сар.<br>(2015b)   |
| Сојино уље                     | ZrO <sub>2</sub> /лепео листа<br>бамбуса (12%)                            | 15:1, -, 30 min, -                                                  | > 90%  | Fatimah и сар.<br>(2019)   |

Табела 7.3 Наставак

| Сировина                                                | Катализатор                                                              | Реакциони услови: алкохол:уље (mol/mol), температура, време и снага | Принос | Референца                |
|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|--------|--------------------------|
| Уље <i>Milletia pinnata</i>                             | Сулфоновани био-угаљ касаве (3%)                                         | 11:1, -, 45 min, -, -                                               | 98,7%  | Chellappan и сар. (2019) |
| Уље кинеског кестена ( <i>Xanthoceras sorbifolium</i> ) | CS <sub>2,5</sub> H <sub>0,5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (1%) | 12:1, -, 10 min, -, 500 W                                           | 96,22% | Zhang и сар. (2010b)     |
| Уље јаatroфе                                            | KF (30%)/ хидроталцит (10%)                                              | 8:1, -, 10 min, -, 900 W                                            | 97%    | Fatimah и сар. (2018)    |
| Уље јаatroфе                                            | KOH (20%)/CaO (3,17%)                                                    | 8,42:1, 67,9 min, -, -                                              | 97,6%  | Liao и Chung (2013)      |
| Уље <i>Annona squamosa</i>                              | β-Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (4%)                   | 18:1, 65 °C, 20 min, 800 W                                          | 95,82% | Singh и Sharma (2017)    |
| Отпадно коришћено уље                                   | Кисели, на бази лигнина багазе шећерне трска (15%)                       | 18:1, 60 °C, 15 min, -                                              | 89,19% | Nazir и сар. (2021)      |
| Сојино уље                                              | C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> KNa/ алумина/силика (8%)    | 13:1, 65 °C, 45 min, -                                              | 96,5%  | Ye и сар. (2014)         |
| Кисели дестилат палминог уља                            | Глукоза-SO <sub>3</sub> H (35)                                           | 12:1, 75 °C, 15 min, -                                              | 96%    | Lokman и сар. (2015)     |
| Сојино уље                                              | KOH/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3%)                                | 12:1, 65 °C, 35 min, -                                              | >95%   | Varol и сар. (2021)      |
| Маслиново уље                                           | SnO/TiO <sub>2</sub> _P (3%)                                             | 6:1, рефлукс, 4 min, -                                              | 87,7%  | Lee и сар. (2021)        |
| Уље ланика                                              | BaO (1,5%)                                                               | 9:1, 100 °C, 4 min, -                                               | 94%    | Patil и сар. (2011)      |

Табела 7.3 Наставак

| Сировина                             | Катализатор                                                                                                  | Реакциони услови: алкохол:уље (mol/mol), температура, време и снага | Принос  | Референца                |
|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------|--------------------------|
| Отпадно коришћено уље                | Калцијум-диглицероксид (1,03%)                                                                               | 7,46:1, 62 °C, 15 min, -                                            | 94,86%  | Gupta и Rathod (2018)    |
| Уље јагрофе                          | $\beta$ -Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (4%)                                                | 18:1, -, 5 min, 800 W                                               | (94%)   | Buasri и сар. (2015a)    |
| Уље јагрофе                          | KF/халоизит (3,33%)                                                                                          | 8:1, -, 30 min, -                                                   | 83,77%  | Fatimah и Yudha (2017)   |
| Тиква ( <i>Lagenaria siceraria</i> ) | CaO, љуске јајета (5%)                                                                                       | 40:1, 60 °C, 40 min, 800 W                                          | 95,07%  | Umar и сар. (2018)       |
| Отпадно коришћено памуково уље       | CaO (1,33%)                                                                                                  | 9,6:1, -, 9,7 min, -                                                | 89,94%  | Sharma и сар. (2019)     |
| Палино уље                           | Ca(OH) <sub>2</sub> (0,5%)                                                                                   | 9:1, -, 10 min, -                                                   | 96,7%   | Indarti (2016)           |
| Сојино уље                           | Нано CaO (3%)                                                                                                | 7/1, 60 °C, 60 min, -                                               | 96,6%   | Hsiao и сар. (2011)      |
| Рицинусово уље                       | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (55%)/C (5%)                                                                  | 12:1, 65 °C, 60 min, -                                              | 94%     | Yuan и сар. (2009)       |
| Рицинусово уље                       | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> (10%)                                                       | 6:1, 60 °C, 30 min, -                                               | (95%)   | Perin и сар. (2008)      |
| Каучуково уље                        | CaO, SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , тпадни цемент (6%) | 5:1, 60 °C, 60 min, -                                               | (96,8%) | Hussain и сар. (2016)    |
| Сунцокретово уље                     | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (5%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2,5%)                                    | 16:1, 70 °C, 30 min, -                                              | >60%    | Dall'Oglio и сар. (2014) |

Табела 7.4 Базне јонске течности у производњи биодизела

| Сировина            | Катализатор                                                    | Алкохол     | Реакциони услови:<br>алкохол:уље (mol/mol),<br>температура и време | Принос | Референца           |
|---------------------|----------------------------------------------------------------|-------------|--------------------------------------------------------------------|--------|---------------------|
| Уље памука          | IMC <sub>2</sub> OH (0,4%)                                     | Метанол     | 12:1, 55 °C, 4 h                                                   | 98,5%  | Liang и сар. (2010) |
| Репичино уље        | [BMIM][Im] (6%)                                                | Метанол     | 6:1, 60 °C, 1 h                                                    | ~ 95%  | Luo и сар. (2013)   |
| Сојино уље          |                                                                |             |                                                                    | > 95%  |                     |
| Сунцокретоно<br>уље |                                                                |             |                                                                    | > 95%  |                     |
| Сојино уље          | ChOH (4%)                                                      | Метанол     | 9:1, 60 °C, 2,5 h                                                  | 95%    | Fan и сар. (2013)   |
|                     | ChOMe (4%)                                                     |             |                                                                    | 88,3%  |                     |
|                     | ChIm (4%)                                                      |             |                                                                    | 76,9   |                     |
| Уље јатрофе         | ChOH (4%)                                                      | Метанол     | 9:1, 60 °C, 4 h                                                    | 95%    | Reddy и сар. (2014) |
| Отпадно уље         | [BMIM][OH] (3%)                                                | Метанол     | 12:1, 65 °C, 6 h                                                   | 98,9%  | Sun и сар. (2016)   |
|                     | Mg-Al оксиди (3%)                                              |             |                                                                    | 85,4%  |                     |
|                     | Mg-Al-La оксиди / 3                                            |             |                                                                    | 98,7%  |                     |
| Сојино уље          | 1,1,3,3-триметил-2-<br>октил-гуанидин-<br>хидроксид (IL3) (6%) | Метанол     | 15:1, 55 °C, 4 h                                                   | 97,2   | Zhang и сар. (2016) |
| Сунцокретоно<br>уље | [Ch][Arg] (4%)                                                 | Метанол     | 9:1, 50 °C, 21 h                                                   | 98,97  | Li и Guo (2017)     |
|                     | [Ch][Ala] (4%)                                                 |             |                                                                    | 6,34   |                     |
|                     | [Ch][His] (4%)                                                 |             |                                                                    | 6,79   |                     |
|                     | [TBA][Arg] (4%)6                                               | Метанол     | 9:1, 50 °C, 15 min                                                 | 98,8   |                     |
|                     | [TBA][Arg] (4%)                                                | Етанол      | 9:1, 50 °C, 30 min                                                 | 90     |                     |
|                     |                                                                | Пропанол    |                                                                    | ~ 27   |                     |
|                     |                                                                | Бутанол     |                                                                    | ~ 27   |                     |
|                     |                                                                | Хексанол    |                                                                    | 22     |                     |
|                     |                                                                | Изопропанол |                                                                    | 5,5    |                     |

Табела 7.5 Нове технологије производње биодизела метанолом са јонским течностима

| Сировина                                         | Технологија                                  | Катализатор                                                                                                                                                                                                                         | Реакциони услови:<br>алкохол:уље mol/mol,<br>температура и време | Принос<br>(конверзија) | Референца                                            |
|--------------------------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------|------------------------------------------------------|
| Сојино уље                                       | Ултразвук (24 kHz,<br>200 W)                 | [PrSTEa][H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (1%)                                                                                                                                                                                      | 9:1, 60 °C, 1 h                                                  | (93,2%)                | Guo и сар.<br>(2012)                                 |
| Сојино уље                                       | Микроталаси<br>(480 W) + Новозим<br>435 (6%) | [EMIM][PF <sub>6</sub> ] (2:1 ml/ml<br>према уљу) и<br>[BMIM][PF <sub>6</sub> ] (2:1 ml/ml<br>према уљу)<br>[EMIM][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] (2:1 ml/ml<br>према уљу)<br>[OMIM][NTf <sub>2</sub> ] (2:1 ml/ml<br>према уљу) | 6:1, 60 °C                                                       | 92%                    | Yu и сар.<br>(2011)                                  |
| Отпадно<br>уље<br>Уље из <i>C.<br/>acuminata</i> | Микроталаси                                  | [MorMeA][Br] (1%) + NaOH<br>(0,75%)                                                                                                                                                                                                 | 9:1, 70 °C, 7 min                                                | 98,1%                  | Lin и сар.<br>(2013)                                 |
| Биљно уље                                        | Микроталаси<br>(800 W, конт.:<br>20 ml/min)  | [BSO <sub>3</sub> NMIM][HSO <sub>4</sub> ] +<br>Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (4%)<br>[BSO <sub>3</sub> NMIM][HSO <sub>4</sub> ] (5%)<br>ChOH (6%)                                                                | 5:1, 60 °C, 1 h<br>6:1, 60 °C, 0,5 h<br>13,2:1, 27–30 °C, 5 min  | 95,7%<br>57,8%<br>92%  | Li и сар.<br>(2014)<br>Phromphithak<br>и сар. (2020) |
| Кукурузно<br>уље                                 | Микроталаси                                  | Дифениламони-јумова со<br>(20% мол.)                                                                                                                                                                                                | 5:2 (g/g), 150 °C, 20 min                                        | 100%                   | Majewski и<br>сар. (2009)                            |

### 7.3 Употреба корастварача

Пошто се биљно уље и алкохол не мешају, брзина преноса масе између ове две фазе у реакционом систему у коме се одиграва трансестерификација је значајан фактор који утиче на укупну брзину процеса. Мешљивост уља и алкохола може се побољшати на различите начине, као што су повећање реакционе температуре, додавање корастварача и др. Повећање температуре у реакционом систему захтева повећану потрошњу енергије у процесу. Додавање корастварача, као што су тетрахидрофуран, диметил-етар, диетил-етар или *t*-бутил-метил-етар, може повећати укупну брзину процеса због смањене отпорности међуфазном преносу масе у хетерогеном двофазном реакционом систему (Воосок и сар. 1996). Табела 7.6 даје преглед услова и резултата истраживања производње биодизела из различитих уљаних сировина у присуству корастварача.

Када се корастварач, који не реагује са реактантама и не активира катализатор, дода у реакциону смешу, мешљивост кукурузног уља и алкохола може да буде побољшана, што повећава брзину реакције између њих. Диметил-етар, диетил-етар и тетрахидрофуран се обично користе као корастварачи у производњи биодизела од кукурузног уља. Диетил-етар се најчешће користи због своје природе прихватљиве са аспекта заштите животне средине, лаког издвајања из реакционе смеше на ниској температури и способности да повећа растворљивост метанола у уљу, док диметил-етар има мали токсиколошки утицај на здравље и животну средину и лако се може одвојити од производа након смањења притиска. Тетрахидрофуран је, такође, добар корастварач који се лако издваја на крају реакције због сличне температуре кључања са метанолом. Гуан (Guan) и Кусакабе (Kusakabe) су дали преглед њихових истраживања производње биодизела од кукурузног уља различитим методама, које укључују хомогену трансестерификацију на собној температури у присуству корастварача и електролизу (Guan и Kusakabe 2012).

Гуан и сарадници су користили диметил-етар, поред тетрахидрофурана, као еколошки прихватљив растварач за хомогенизацију система метанол-кукурузно уље у условима благог притиска (Guan и сар. 2007). Са овим корастварачима, потпуна конверзија кукурузног уља у присуству калијум-хидроксида (0,5%) је постигнута за само 20 min на собној температури и фреквенцији мућкања од 2,6 Hz (Guan и сар. 2007). Штавише, хомогеном трансестерификацијом кукурузног уља у присуству калијум-хидроксида при концентрацији од 1%, као катализатора, и диметил-етра као корастварача на собној температури, уз снажно мућкање, постигнут је степен конверзије кукурузног уља од 100% за 20 s. Када није коришћен корастварач, степен конверзије је био мали (<50%), јер брзина преноса масе између две фазе одређује брзину укупног процеса. Иста истраживачка група је истражила производњу биодизела од кукурузног уља у присуству киселих катализатора (*p*-толуенсулфонска киселина, бензенсулфонска и сумпорна киселина) и диметил-етра као корастварача (Guan и сар. 2009a). *p*-Толуенсулфонска

киселина има већу каталитичку активност за трансестерификацију кукурузног уља у поређењу са бензенсулфонском и сумпорном киселином. Брзина реакције је знатно побољшана додавањем диметил-етра као корастварача због елиминисања отпора међуфазном преносу масе. Степен конверзије од 100% постигнут је у присуству *p*-толуенсулфонске киселине (4%) и диметил-етра (метанол/диметил-етар 1,76:1) при молском односу метанол/уље од 6:1 и температури од 80 °C за 2 h.

Гуан и Кусакабе су, такође, развили једноставну методу електролизе да би превазишли проблем великог садржаја воде у неким уљаним сировинама лошег квалитета, као што је отпадно коришћено уље (Guan и Kusakabe 2009). Развијена метода је примењена и на трансестерификацију кукурузног уља на собној температури. Електролитичка ћелија са две плочасте електроде од платине пуни се реакционом смешом, која садржи метанол, уље, тетрахидрофуран, воду и натријум-хлорид као пратећи електролит. Када се ова реакциона смеша унесе у електролитичку ћелију, може доћи до развијања хлора или кисеоника на аноди и хидроксилних јона ( $\text{OH}^-$ ) и водоника на катоди. Метоксидни јони ( $\text{CH}_3\text{O}^-$ ), који су каталитички активна врста, формирају се електрохемијском реакцијом метанола и хидроксилних јона ( $\text{OH}^-$ ) на катоди. Метоксидни јони, као јако нуклеофилни, нападају карбонилну групу ацилглицерола, при чему настају метил-естри. Према томе, коришћењем ове методе електролизе могао би се произвести биодизел. У присуству врло мале количине воде у реакционој смеши од само 0,1%, принос метил-естара се нагло повећа између 5-10 min и достиже вредност 95,2% за 20 min. pH вредност смеше се повећа са 7 на 12 у року од 20 min, а затим остаје скоро константна, што је повољно за реакцију трансестерификације. Када је електролиза заустављена после 10 min при количини воде од 0,1%, принос метил-естара достиже 96,8% за 1 h, који је идентичан приносу у случају континуалне електролизе. Међутим, када је електролиза заустављена после 5 min, принос метил-естара је скоро исти после 1 h, али је брзина реакције мања у поређењу са брзином при континуалној електролизи, због ниске базности раствора. Ови резултати указују да је на брзину трансестерификације значајно утицала базност раствора произведеног електролизом при малој количини воде у реакционој смеши.

Процес трансестерификације кукурузног уља метанолом у присуству баријум-хидроксида, као катализатора, и диетил-етра, као корастварача, оптимизован је применом методологије површине одзива засноване на централном композитном дизајну (Mustata и Bicu 2014). Добијена је квадратна једначина која повезује принос метил-естара са реакционим условима, и то: молским односом метанол:уље, временом трајања реакције и количином катализатора. Анализа варијансе је показала да једино молски однос метанол:уље и количина катализатора имају најзначајанији утицај на принос метил-естара. Развијени квадратни модел предвиђа максимални принос метил-естара од 99,79% који је добијен при следећим оптималним реакционим



Табела 7.6 Производња биодизела из различитих уљаних сировина у присуству корастварача

| Сировина                                        | Катализатор                             | Алкохол / корастварач                                 | Реакциони услови:<br>алкохол:уље (mol/mol),<br>температура, време | Принос<br>(садржај) | Референца                  |
|-------------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------|----------------------------|
| Сојино уље                                      | -                                       | Метанол / CO <sub>2</sub> (14,3 MPa)                  | 24:1, 280 °C, 10 min                                              | 98%                 | Нап и сар. (2005)          |
| Сунцокретово уље                                | КОН (1%)                                | Метанол/тетрахидрофуран:<br>метанол (1:4 mol/mol)     | 8:1, 25 °C, 10 min                                                | 100%                | Guan и сар. (2009b)        |
| Уље уљане репице                                | NaOH (0,8%)                             | Метанол / хексан (5 g)                                | 5:1, 55 °C, 120 min                                               | 94%                 | Qiu и сар. (2011)          |
| Мешана уља соје и уљане репице                  | КОН (0,7%)                              | Метанол / хексан:метанол (0,7:1 mol/mol)              | 12:1, 100 °C, 60 min                                              | 99,9%               | Encinar и сар. (2012)      |
| Сирово микро-алгално уље                        | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (31%)    | Метанол/тетрахидрофуран:<br>метанол (0,7:1 mol/mol)   | 60:1, 60 °C, 180 min                                              | 95%                 | Lam и сар. (2013)          |
| Отпадно коришћено, сојино, јатрофа и рибеље уље | КОН (1%)                                | Метанол / ацетон (25%)                                | 4,5:1, 25 °C, 30 min                                              | 98%                 | Okitsu и сар. (2013)       |
| Уље јатрофе                                     | КОН (1%)                                | Метанол / ацетон (20%)                                | 4,5:1, 40 °C, 30 min                                              | 90%                 | Luu и сар. (2014b)         |
| Памуково уље                                    | КОН (0,75%)                             | Метанол / дихлорбензен и ацетон (10% в/в, у метанолу) | 6:1, 55 °C, 10 min                                                | 98%                 | Alhassan и сар. (2014)     |
| Отпадно коришћено уље                           | КОН (1%)                                | Метанол / ацетон (20%)                                | 5:1, 40 °C, 30 min                                                | 98%                 | Luu и сар. (2014a)         |
| Микроалгална биомаса                            | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,6 ml) | Етанол (75%) / хексан:75% етанол (1:2 в/в)            | -, 90 °C, 120 min                                                 | 90%                 | Zhang и сар. (2015)        |
| Морска микроалга                                | КОН (2%)                                | Метанол / хексан:метанол (1:1 в/в)                    | 400:1, 60 °C, 240 min                                             | 90,94%              | Religia и Wijanarko (2015) |

Табела 7.6 Наставак

| Сировина                            | Катализатор                                           | Алкохол / корастварач                              | Реакциони услови:<br>алкохол:уље (mol/mol),<br>температура, време | Принос<br>(садржај) | Референца                              |
|-------------------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------|----------------------------------------|
| Рибље уље                           | КОН (0,6%)                                            | Метанол / хексан:метанол<br>(1,5:1 mol/mol)        | 6:1, 57,2 °C, 30 min                                              | 97,24–<br>98,55%    | Fadhil и сар.<br>(2015)                |
| Уље уљане<br>репице + сојино<br>уље | КОН (0,7%)                                            | Метанол / корастварач:<br>метанол (1:1 в/в)        | 9:1, 30 °C, 120 min                                               | 97–98%              | Elcinar и сар.<br>(2016)               |
| Сојино уље                          | КОН (1%)                                              | Метанол / хексан:метанол<br>(1:0,45 в/в)           | 5:1, 50 °C, 0,15 min                                              | 98,8%               | Rahimi и сар.<br>(2016)                |
| Сојино уље                          | NaOH (1,07%)                                          | Метанол / диетил-<br>етар:метанол (0,56:1 mol/mol) | 5,65:1, 34 °C, 30 min                                             | 98,35%              | Wu и сар. (2016)                       |
| Палма <i>Triadica<br/>sebifera</i>  | NaOH (1,74%)                                          | Метанол / хексан:семе (3<br>ml/100 g)              | 2,98:1, 58,1 °C, 20 min                                           | 89,19%              | Barekati-<br>Goudarzi и сар.<br>(2016) |
| Палмино уље                         | CaO (5%)                                              | Метанол / тетраhydroфуран<br>(10% в/в, у метанолу) | 12:1, 65 °C, 90 min                                               | 98,5%               | Roschat и сар.<br>(2016)               |
| Отпадно биљно<br>уље                | AlCl <sub>3</sub> (4%)                                | Етанол / CO <sub>2</sub> (5,1 MPa)                 | 20:1, 120 °C, 90 min                                              | 72,21%              | Guan и сар.<br>(2016)                  |
| Отпадно биљно<br>уље                | Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (1,2%) | Метанол / ацетон (20%)                             | 6:1, 55 °C, 25 min                                                | 97,98%              | Singh и сар.<br>(2017)                 |
| Сојино уље                          | NaOH (1%)                                             | Метанол / дизел:уље (30%)                          | 3:1, 50 °C, 30 min                                                | 92%                 | Parida и сар.<br>(2017)                |
| Сојино уље                          | CaO (30 mg)                                           | Метанол / изопропанол<br>(14,5%)                   | 20:1, 65 °C, 6,5 min                                              | 99%                 | Cheluecha и сар.<br>(2017)             |

Табела 7.6 Наставак

| Сировина                                                                                | Катализатор                                 | Алкохол / корастварач                                                      | Реакциони услови:<br>алкохол:уље (mol/mol),<br>температура, време | Принос<br>(садржај)  | Референца                                         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|----------------------|---------------------------------------------------|
| Уље <i>Firmiana plataniifolia</i> L.                                                    | [DSI][FeCl <sub>4</sub> ]<br>(5%)           | Метанол /<br>тетрахидрофуран:метанол<br>(0,6:1 mol/mol)                    | 15:1, 40 °C, 8 h                                                  | 98,7%                | Ran и сар. (2018)                                 |
| Отпадно<br>коришћено уље<br>Естерификовано<br>уље <i>Silybum marianum</i><br>Канола уље | КОН (0,11%)<br><br>КОН (0,8%)               | Етанол / CO <sub>2</sub> (12 MPa)<br><br>Метанол / хексан:метанол<br>(1:1) | 20:1, 240 °C, 25 min<br><br>5:1, 50 °C, 1 h                       | 98,12%<br><br>96,23% | Hassan и сар.<br>(2020)<br>Saeed и сар.<br>(2019) |
|                                                                                         | КОН (1%)                                    | Метанол / изопропанол (10%)                                                | 6:1, 30 °C, 1 h                                                   | 99,0%                | Pham и сар.<br>(2021)                             |
| Отпадна пилећа<br>маст                                                                  | СаО (љука<br>јајета, 8,5%)                  | Метанол /<br>изопропанол:метанол (0,75:1<br>mol/mol)                       | 13,5:1, 57,5 °C, 1,5 h                                            | 98,1%                | Kirubakaran и<br>сар. (2021)                      |
| Отпадно<br>коришћено уље                                                                | КОН + калц.<br>кравље кости<br>(1:4,07 g/g) | Метанол / толуен (10% од<br>уља)                                           | 1:2 в/в, 63,53 °C, 85 s                                           | (99,56%)             | Aghel и сар.<br>(2022)                            |

условима: молски однос метанол:кукурузно уље од 11,32:1, време реакције од 118 min и количина катализатора од 3,6%. Валидација модела извршена је извођењем два додатна експеримента при оптималним реакционим условима, који су за резултат дали средњи принос метил-естара од 99,15%, који се добро слаже са предвиђеном вредношћу максималног приноса метил-естара. Физичка својства добијеног биодизела одговарају захтевима стандарда за квалитет биодизела. Катализатор се може користити узастопно до четири пута, а потом мора да се регенерише.

#### **7.4 Интегрисани процес производња/сепарација биодизела у мембранском реактору**

Конвенционални реактори, као што су шаржни, континуални проточни без или са непокретним слојем, који се користе у трансестерификацији ради производње биодизела, имају ограничену брзину преноса масе и продужено време реакције и често је потребна висока температура и притисак (Kant Bhatia и сар. 2021). Последњих деценија покушава се да се ова ограничења превазиђу новим типовима реактора, који дају већи принос биодизела за краће време од конвенционалних реактора (Govindaraju и сар. 2021). Додатни проблем актуелних процеса производње биодизела су сложени и укључују две или више процесних фаза укључујући реакцију, сепарацију и пречишћавање биодизела (Falahati и Tremblay 2012). Један од начина упрошћавања постојећих процеса је интегрисање реакције и сепарације у једну фазу унутар мембранског реактора, чиме се остварују неке предности у односу на конвенционалне реакторе, као што су смањење броја потребних уређаја у укупном постројењу, што доводи до нижих капиталних и оперативних трошкова. Употреба континуалног мембранског реактора, интегрисањем реакције и сепарације, нуди могућност минимизирања трошкова пречишћавања и потреба за рециклирањем алкохола. Недавно је објављен свеобухватан преглед развоја и примене атитске мембране и мембранских материјала за производњу висококвалитетног биодизела (Govindaraju и сар, 2021).

Мембране се примењују у производњи биодизела на два начина: као реакторске мембране, које конвертују биљно уље у биодизел, и као сепарационе мембране, које пречишћавају сирови биодизел од непожељних компоненти: катализатора, сапуна, глицерола и алкохола, истовремено у једном уређају без употребе воде, киселина, органских растварача и адсорбенса (Govindaraju и сар, 2021). Према томе, у мембранским реакторима за производњу и сепарацију биодизела користе се две врсте мембрана: каталитичке и некаталитичке мембране (Tran и сар. 2017). Каталитички активна мембрана или сама има каталитичка својства или има уграђен катализатор на мембрани; као таква, она има функционалност током реакције и одвајања биодизела (Unlu и Hilmioglu 2018). Каталитичке компоненте на порозној мембрани омогућавају већи степен конверзије за краће време реакције и решавају главни проблем укупног процеса, тј. одвајање катализа-

тора, реактаната и споредних производа од биодизела. Главне предности употребе каталитичких мембрана су избегавање ограничења термодинамичке равнотеже, већа селективност производа, повећање степена конверзије и смањење трошкова рециклирања алкохола и одвајања производа (Abdallah 2017; Helmi и Gallucci 2020). Према материјалу од којег су израђене, каталитичке мембране могу бити неорганске или органске мембране. Керамичке мембране од глинице и титан(IV)-оксида имају велики потенцијал за пречишћавање биодизела (Atadashi 2015). Оне имају високу механичку, хемијску и термичку флексибилност и високу отпорност на притисак, јако базну или јако киселу природу и микробну деградацију (Ostoјić и сар. 2020; Sokaš и сар. 2020). Органске мембране се израђују од полисулфона, полиамида, поликарбоната, регенерисане целулозе, поливинилиден-флуорида и полиакрилонитрила са различитим својствима и функцијама (Govindaraju и сар. 2021). Хидрофилне мембране су мање подложне задрљању и више погодне за сепарацију метанола, глицерола и воде, док је хидрофобна мембрана боља за сепарацију уља (Bateni и сар. 2017). Керамичке мембране имају предност у односу на полимерне мембране, јер нуде већу пропустљивост уз већу механичку, термичку и хемијску отпорност (Barredo-Damas и сар. 2010). Некаталитичке мембране су инертне мембране које се користе у производњи биодизела за сепарацију уља по основи величине капљица уља (Hafeez и сар. 2020).

Код примене мембранског реактора у производњи биодизела, циљ је да се уље задржи унутар реактора. Међутим, због могуће фазне инверзије, количина неизреагованог уља у реактору је ограничена на 40–50% в/в (Сао и сар. 2007). Према међународном стандарду за квалитет биодизела, максимална концентрација моноацилглицерола у биодизелу не сме да пређе 0,8%, а максимална концентрација ди- и триацилглицерола не сме да пређе 0,2%. Метил-естри, као добар растварач, повећавају растворљивост ди- и триацилглицерола у пермеату, док снижавају међуфазни напон између метанола и уљаних капљица на температури реакције. Поред тога, висок притисак унутар мембранског реактора може да изазове продирање уља кроз мембрану. Критични флуks за притисак и пролаз уља за ултрафилтрацију јако концентроване нестабилне емулзије уља у води помоћу мултилуменске керамичке мембране са порама од 30 nm износи 25–50 l/m<sup>2</sup>/h (Falahati и Tremblay 2011).

Технологија са мембранским реактором показала се као ефикасна стратегија за побољшање приноса биодизела уз смањење трошкова (Kant Bhatia и сар. 2021). И полимерне и керамичке мембране постижу ефективни степен конверзије већи од 90%, док је пречишћавање глицерола од 99% постигнуто у процесу мембранске дестилације (Govindaraju и сар. 2021). Мембрана делује као селективна баријера, која регулише транспорт различитих супстанци, омогућава одвајање глицерола од биодизела и задржавање триацилглицерола унутар мембране (Madhawan и сар. 2018). Под утицајем трансмембранског притиска, мали молекули растворених супстанци

продиру кроз микропорозну мембрану у струју производа (Shuit и сар. 2012). Мембрански реактори имају две конфигурације: једну у којој ради као спољна јединица и другу у којој се мембрански реактор и реактор комбинују у једну јединицу (Shuit и сар. 2012). На тај начин, мембрански реактори могу спојити и реакцију и раздвајање у једну јединицу и повећати брзину реакције трансестерификације, ограничене равнотежом, сталним уклањањем производа биодизела из струје реактанта кроз мембрану (Tabatabaei и сар. 2015). Табела 7.7 даје преглед реакција естерификација и трансестерификација које су, ради производње биодизела, реализоване у мембранским реакторима. Ова табела даје, такође, преглед услова и резултата истраживања производње биодизела из различитих уљаних сировина употребом мембранских реактора.

Ова технологија је већ примењена у производњи биодизела од палминог уља коришћењем микропорозне  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  мембране (величина пора, 0,05 mm) упаковане са катализатором (KOH) нанесеним на активни угаљ од љуске палме (Baroutian и сар. 2011) и од уља каноле коришћењем керамичке мембране (величина пора 0,05  $\mu\text{m}$ ) (Vares и сар. 2014). Мембрански реактор је коришћен и у производњи биодизела од претходно третираног и рафинисаног кукурузног уља на температури од 65 °C у присуству натријум-хидроксида као катализатора (Falahati и Tremblay 2012). Време задржавања у реактору је главни фактор који утиче на притисак унутар реактора. За рафинисано кукурузно уље, критични флуks је већи од 70 l/(m<sup>2</sup>h), док је дупло мањи флуks потребан да претходно третирано кукурузно уље остане унутар ограничења притиска за мембрански реактор. Време боравка у мембранском реактору је кључни параметар који утиче на радни притисак у реактору. Веома кратко време задржавања повећава количину неизреагованог уља у реактору, што изазива повећање притиска у реактору. Међутим, време задржавања не утиче на квалитет произведеног биодизела.

## **7.5. Интеграција производње етанола и биодизела на бази кукуруза**

Интересовање за коришћење биообновљивих сировина за интегрисану производњу биогорива и биохемикалија у оквиру биорафинерија расте током последњих година с циљем превазилажења проблема који су резултат раста и нестабилности цене нафте, с једне стране, и заштите животне средине, с друге стране (Budarin и сар. 2011). Биорафинерија се сматра ефикасном стратегијом биоeкономије у настајању, која нуди спектар производа из биомасе, укључујући биогорива, биохемикалије и материјале, ради задовољења различитих потреба друштва (Manzanares 2020). Овај концепт валоризује биомасу холистички кроз њено максимално коришћење и уз генерисање минималног отпада. Последњих година објављено је више прегледних радова о биорафинеријској производњи два примарна биогорива – биоетанола и биодизела – са њиховим пратећим биохемикалијама (Ahorsu и сар. 2018; Longati и сар. 2020; Sheehan и сар. 2020). Одрживост производње биогорива у

Табела 7.7 Преглед реакција естерификација и трансестерификација у мембранским реакторима<sup>a,б</sup>

| Процес           | Мембрана                                                              | Сировина                                                             | Реакциони услови: катализатор, алкохол:уље (mol/mol), температура, притисак, време | Конверзија     | Референца                  |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------------------|
| СМР              | Угљенична (0,05 $\mu\text{m}$ )                                       | Уље каноле                                                           | $\text{H}_2\text{SO}_4$ (2%), метанол, 2:1, 65 °C, 140 kPa, 6 h                    | 85%            | Dubé и сар. (2007)         |
| СМР              | Угљенична (0,05-1,4 $\mu\text{m}$ )                                   | Уље каноле                                                           | NaOH (0,5%), метанол, 11–46:1, 65 °C, 200 kPa, 2 h                                 | 89–99%         | Сао и сар. (2007)          |
| СМР              | Керамичка (0,05 $\mu\text{m}$ )                                       | Канола                                                               | КОН (1%), метанол, 6/1, 60 °C, 7 h                                                 | 96,42%         | Vares и сар. (2014)        |
| СМР              | Керамичка, $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0,05 $\mu\text{m}$ ) | Отпадно коришћено уље                                                | КОН (1,24%)/активни угаљ, метанол, 58,5 °C, циркулациони проток 18,78 ml/min       | 94,0%          | Моуо и сар. (2021)         |
| СМР              | Керамичка, $\text{TiO}_2$ (0,03 $\mu\text{m}$ )                       | Уља уљане репице, соје, кукуруза и сунцокрета; отпадно коришћено уље | $\text{CH}_3\text{ONa}$ (0,4–1,4%), метанол, 1:1 ml/ml, 65 °C, 1 h                 | -              | Falahati и Tremblay (2012) |
| СМР, континуални | Керамичка, $\text{TiO}_2$ (300 kDa)                                   | Уље каноле                                                           | NaOH (1%), метанол, 23,9:1, 65 °C, 275 kPa, 1 h, рециклирање метанола (75–100%)    | >85% (пермеат) | Сао и сар. (2008)          |

Табела 7.7 Наставак

| Процес           | Мембрана                                                                                               | Сировина                       | Реакциони услови: катализатор, алкохол:уље (mol/mol), температура, притисак, време        | Конверзија                    | Референца               |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| СМР, континуални | Керамичка, $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (0,05 $\mu\text{m}$ )                                | Палмино уље                    | КОН (1,12%), метанол, 1:1, 70 °C, 1 h, рециклирање метанола                               | 97%                           | Baroutian и сар. (2012) |
| КМР, континуални | $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2/\text{SPVA}$ , $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2/\text{PV A}$ , мембрана/реактант 4% | Кисело уље                     | КОН (1,6%)+вода (0,03%), метанол, 6:1, 65 °C, 100 kPa, 2 h                                | 94,5%<br>81,2%                | Shi и сар. (2010)       |
| КМР, континуални | Композитна мембрана СПЕС/ПЕС                                                                           | Олеинска киселина              | Киселина у мембрани (15,8 mmol $\text{H}^+$ ), метанол, 3:1 g/g, 65 °C, 101,3 kPa, 210 s, | >98% (оперативно време 500 h) | Shi и сар. (2013b)      |
| КМР, континуални | Честице катјонске смоле/мембрана ПЕС                                                                   | Отпадно коришћено уље (кисело) | Метанол, 2:1, 60 °C, 1,5 h, мембрана/уље 3/20 g/g                                         | 97,4%                         | Zhang и сар. (2012b)    |
| КМР, шаржни      | ПВА–СК                                                                                                 | Лауринска киселина             | Метанол, 18,75:1 ml/g, 60 °C, 24 h, мембрана/уље 1/8 g/g                                  | 80%                           | Casimiro и сар. (2014)  |
| КМР              | Сулфонован PES/PES                                                                                     | Олеинска киселина              | Метанол, 1:1 g/g, 6 h, мембрана 1,66 meq/g                                                | 97,4%                         | Shi и сар. (2014)       |
| КМР              | S-PES/ фосфо-волфрамска киселина                                                                       | Кисело уље                     | Метанол, 1:1 g/g, 65 °C, 6 h, мембрана 1,66 meq/g                                         | 95,3%                         | Shi и сар. (2015)       |
| КМР              | Керамичка, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$                                                             | Олеинска киселина              | Метанол, 21:1, 65 °C, 3 h, мембрана 3% (од масе уља)                                      | 97,63%                        | Xu и сар. (2015b)       |
| КМР              | Кватернизова-на PSf мембрана                                                                           | Сојино уље                     | Метанол, 3:1 g/g, 65 °C, проток 2 ml/min                                                  | 98,2%                         | Shi и сар. (2016)       |



Табела 7.7 Наставак

| Процес                             | Мембрана                                                                      | Сировина                              | Реакциони услови: катализатор, алкохол:уље (mol/mol), температура, притисак, време                                                             | Конверзија        | Референца                   |
|------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-----------------------------|
| КМР                                | ПАК-ДБСК<br>ПВА-88-ССК<br>ПВА99-ССК                                           | Сојино уље                            | Метанол, 12:1, 60 °C, мембрана 4,39% (од масе уља)                                                                                             | 73%<br>90%<br>92% | Аса-Аса и сар. (2018)       |
| КМР                                | SrO/полисулфон<br>ска PSf<br>мембрана (3%)                                    | Сунцокре-<br>тово уље                 | Метанол, 12:1, 65 °C, 100–400 kPa, 40 min                                                                                                      | 90,2%             | Нароњска и сар. (2019)      |
| ЕМР, шаржни<br>ЕМР,<br>континуални | Керамичка<br>(цирconiјум на<br>угљеничном<br>носачу, 15 kDa)<br>ПАН (100 kDa) | Триолеин                              | Алкохол/масна киселина 1,6,<br>65 °C, кутиназа реверзној мисцели<br>0,5–1 mg/l                                                                 | 90% (24 h)<br>69% | Badenes и сар.<br>(2011)    |
| ЕМР                                |                                                                               | Уље руколе<br>( <i>Eruca sativa</i> ) | Липаза <i>S. rigosa</i> (0.6%), метанол<br>(вишак у воденој фази), 25 °C, проток<br>органске фазе: 40 ml/min, проток<br>водене фазе: 20 ml/min | 99,9%             | Aghababaie и<br>сар. (2019) |
| ИЕМР                               | ПАН<br>нанофиброзна<br>мембрана                                               | Сојино уље                            | Липаза <i>P. serasia</i> (43 mg/g), метанол,<br>6,6:1, 30 °C                                                                                   | 90% (24 h)        | Li и сар. (2011)            |
| ИЕМР                               | ПВДФ<br>(0,45 µm,<br>9 U/мембрана; 4<br>мембране по 0,5<br>g уља)             | Сојино уље                            | Липаза <i>S. rigosa</i> , метанол, 40 °C,<br>5,2% воде                                                                                         | 97,2% (33 h)      | Kuo и сар.<br>(2013)        |

Табела 7.7 Наставак

| Процес | Мембрана                                                              | Сировина    | Реакциони услови: катализатор, алкохол:уље (mol/mol), температура, притисак, време                           | Конверзија                | Референца               |
|--------|-----------------------------------------------------------------------|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|-------------------------|
| МРПС   | Керамичка, TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,05 μm) | Палмино уље | КОН/активни угаљ (157 mg/ml реактора), метанол, 1:1, 70 °C, 1 h                                              | 94%                       | Varoutian и сар. (2011) |
| МРПС   | Керамичка (0,05 μm)                                                   | Сојино уље  | Хидроталцит (0,531 g/ml), метанол, 24:1, 70 °C, 50 kPa, 2,5 h, циркулациони проток 3,16 ml/min               | Производност: 0,182 g/min | Xu и сар. (2013)        |
| МРПС   | Керамичка                                                             | Сојино уље  | p-/МСМ-41 (0,27 g/ml), метанол, 24:1, 80 °C, 80 kPa, 3 h, циркулациони проток 4,15 ml/min                    | 84,1%                     | Xu и сар. (2013)        |
| МРПС   | Керамичка (0,05 μm)                                                   | Сојино уље  | KF/Хидроталцит/момолитна керамика (1,5 g), метанол, 24:1, 67 °C, 80 kPa, 3 h, циркулациони проток 4,8 ml/min | 91,7%                     | Xu и сар. (2015a)       |
| МРПС   | ПЕСШВ (50 kDa, 0.9 mm)                                                | Сојино уље  | NaOH (1%), метанол, 12:1, 55 °C, 50 kPa, циркулациони проток 20 g/min                                        | >99%                      | Notéga и сар. (2018)    |

<sup>a</sup> Тип реактора: ЕМР – ензимски мембрански реактор, ИЕМР – мембрански реактор са имобилизованим ензимом, КМР – каталитички мембрански реактор, МРПС – мембрански реактор са пакованим слојем, СМР – сепарациони мембрански реактор.

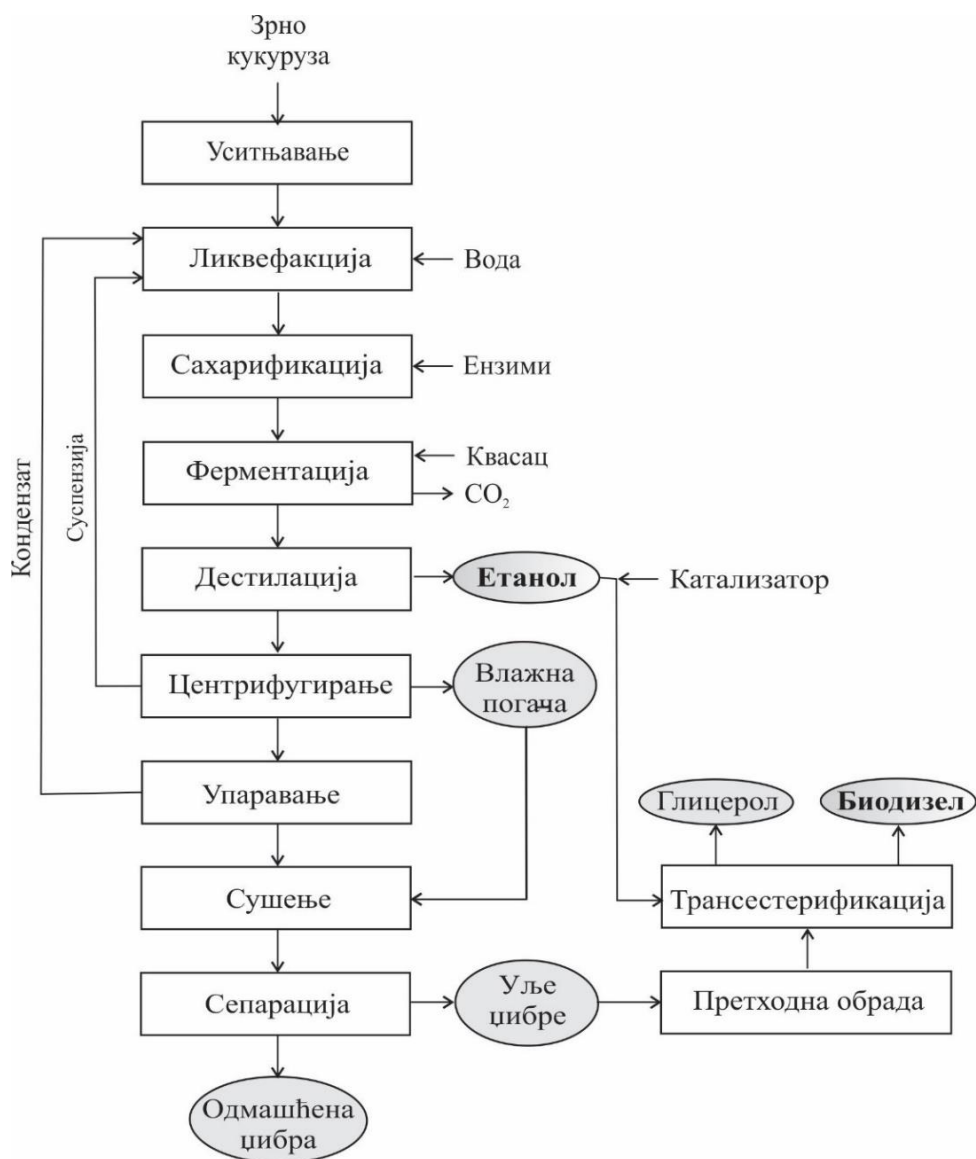
<sup>b</sup> Врста материјала: ПАК–ДБСК – полиакрилна киселина (ПАК) умрежена са 4,40-диамино-2,20-бифенил сулфонском киселином (ДБСК), ПАН – полиакрило-нитрил, ПВА – поливинил алкохол, ПВДФ – поливинилиден-флуорид, ПЕСШВ – полиетарсулфонска пуцпа влакна, СК – сулфонска киселина, СПЕС/ПЕС – сулфоновани полиетерсулфонски (СПЕС) полиетерсулфонски (ПЕС) неткани материјал, ССК – сулфосукцинска киселина.

оквиру биорафинерије је повезана са концептом холистичке циркуларне економије који се примењује у многим земљама широм света: Сједињеним Америчким Државама, Европској унији, Индији и другим (Norrawan и сар. 2021).

Глобална производња два примарна биогорива – биоетанола и биодизела, са потенцијалом да замене бензин и дизел гориво, који највише доприносе емисијама гасова са ефектом стаклене баште и честица, у сталном је порасту. Сједињене Америчке Државе су лидер у производњи етанола, док је Европска унија водећи произвођач биодизела. Биоетанол се највише производи од кукуруза у Сједињеним Америчким Државама и шећерне трске у Бразилу (око 85% светске производње). Биодизел се тренутно производи углавном трансестерификацијом јестивих биљних уља, које се конвертују најчешће у метил-естре масних киселина. Овај процес производње биодизела има низ проблема, као што су коришћење јестивих уља са негативним утицајем на сигурност хране и биодиверзитет, метанола добијеног из фосилних горива и велики удео примарне енергије која потиче од фосилних горива (35% укупних потреба за производњу биодизела) (Chhetri и Islam 2008). Пошто метанол чини око 10% улазне сировине, биодизел није у потпуности обновљиво биогориво (Van Gerpen и сар. 2004). Замена метанола етанолом може учинити биодизел потпуно одрживим биогоривим и интегрисати његову производњу у постојећа индустријска постројења за производњу биоетанола користећи кукурузне уљне сировине, пре свега уље кукурузне цибре (Gibbons и Hughes 2009; Moser и Vaughn 2012). Промовисањем биохемикалија, овај приступ може допринети планираном смањењу зависности од хемикалија на бази нафте од 30% до 2030. године (Ahorsu и сар. 2018).

Етанол и кукурузно уље, примарни и споредни производи из фабрике етанола на бази кукуруза, користе се као сировине за постројење за биодизел које ради у оквиру истог производног објекта (слика 7.1). Тренутно, многе постојеће фабрике етанола већ добијају кукурузно уље из суве цибре и конвертују га у биодизел. Са копродукцијом етанола и биодизела, фабрике етанола могу додатно повећати и диверзификовати своје приходе уз релативно ниско капитално улагање, док фабрике биодизела добијају јефтинију сировину у поређењу са јестивим биљним уљима. Постављање опреме за издвајање кукурузног уља олакшава производњу кукурузног уља као сировине за производњу биодизела без утицаја на постојећу производњу етанола. Штавише, додавање погона за биодизел постојећем постројењу за етанол доводи до значајних уштеда капитала и текуће ефикасности трошкова производње у односу на конвенционалне процесе биодизела. Међу многим конкурентским предностима интегрисане производње етанола и биодизела су смањени трошкови транспорта и набавке сировина, заједничка инфраструктура и могућност спајања токова копроизвода, што резултира вишеструким могућностима прихода. Такође, етанол из уља кукурузне цибре даје право биогориво као алтернативу дизел гориву. Поред тога, многе друге вредне биохемикалије се прво могу добити из екстрахованог кукурузног уља,

а остатак се затим може користити као сировина за биодизел, као што је већ наглашено. Предности ових интегрисаних биорафинерија у настајању ће довести у питање побољшање постојећих технологија (како у фази издвајања уља тако и у фазама производње биодизела) и повећати конкурентност биодизела са дизел горивом, што може додатно проширити производњу биодизела на бази кукуруза.



Слика 7.1 Интегрисана производња етанола и биодизела од кукуруза

Биорафинерије секундарне генерације могу ефикасно да користе лигноцелулозне пољопривредне остатке, као што су кукурузни отпаци (кукурузовина), па су оне одржива опција за индустрију засновану на биомаси

(Trivedi и сар. 2015). Биорафинерија на бази кукурузовине има мањи еколошки утицај и мању потенцијалну токсичност за људе од других биљних остатака, као што је, на пример, пшенична слама (Parsons и сар. 2018). Након жетве, кукурузовина се обично користи као сточна храна (Adhikari и сар. 2018) или оставља да труне на њиви, да би се сачувао ниво угљеника у земљишту и спречила ерозија (Saha и сар. 2015). Кукурузовина је класификована као извор лигноцелулозне биомасе, која се састоји од три главне компоненте: целулозе, хемицелулозе и лигнина (Cherubini и Ulgiati 2010), и значајна примарна сировина за биорафинерије (Thompson и Tyner 2014). Употреба кукурузовине помаже да се достигну циљеви обновљиве енергије и обезбеди још један извор прихода за узгајиваче кукуруза (Thompson и Tyner 2014). У Сједињеним Америчким Државама, она је највећи извор пољопривредних остатака, са 17–77 милиона тона и 64–139 милиона сувих метричких тона годишње у нормалном и екстензивнијем гајењу, редом (Nopprawan и сар. 2021). Важне технологије за интеграцију у биорафинерије на бази кукурузовине су екстракција вредних једињења наткритичним угљеник(IV)-оксидом и претходна обрада под високим притиском (Nopprawan и сар. 2021). Ове технологије могу помоћи у валоризацији кукурузовине за производњу различитих хемикалија са додатом вредношћу, као што су феноли, флавоноиди, стероли, стероидни кетони и други.

## 7.6 Поређење различитих начина производње биодизела

Различити начини производње биодизела од кукурузних сировина су упоређивани у релативно малом броју истраживања. Досадашња истраживања укључила су поређење различитих корастварача (Guan и сар. 2007; Mustata и Bicu 2014), типа и врсте катализатора (Borton и сар. 2019; Demirbas 2016; Mata и сар. 2012; Narowska и сар. 2019, 2020) у различитим условима извођења производног процеса (Demirbas 2016; Liu и сар., 2016; Majewski и сар. 2009).

Потпуна конверзија кукурузног уља у алкил-естре масних киселина, генерално, може да се постигне различитим поступцима трансестерификације. Међутим, у зависности од типа и врсте катализатора, као и процеса синтезе алкил-естара, у неким случајевима се то може постићи применом корастварача, као што су диметил-етар (Guan и сар. 2007) или диетил-етар (Mustata и Bicu 2014), извођењем процеса на високој температури и притиску и при високом молском односу алкохола и уља (Liu и сар., 2016) или применом микроталасног зрачења и високе температура реакције (Majewski и сар. 2009). Мата и сарадници остварили су принос биодизела близу 99% употребом апсолутног етанола као реактанта (Mata и сар. 2012), док је Демирбаш користио наткритични метанол при високом молском односу алкохола и уља (Demirbas 2016).

Наровска (Narowska) и сарадници су упоређивали ефикасност ензимске и хетерогене базно катализована трансестерификације уља кукуруза метанолом у случају примене истог носача (активни угаљ) за базни (калијум-хидроксид)

и ензимски (комерцијална липаза Еверса Трансформ 2.0 (Eversa Transform 2.0 из гљивице *A. oryzae*) катализатор (Narowska и сар. 2020). Највећи принос метил-естара остварен је у ензимски катализованом процесу, који је изведен при мањем молском односу метанола и уља (4:1) и на нижој температури реакције (40 °C) у поређењу са хетерогеним базно катализованим процесом (молски однос метанола и уља 6:1, температура 60 °C). Поред тога, ензимски катализатор је био стабилнији и активнији од хемијског катализатора при поновној употреби у четири узастопна циклуса, а нема ни стварања отпадних токова. Поређењем базно (калијум-хидроксид) и ензимски (комерцијална липаза Липозим ТЛ ИМ из гљивице *Th. lanuginosa*) катализованих процеса трансестерификације уља кукуруза метанолом и етанолом, показано је да, независно од врсте алкохола, у ензимском процесу је остварен већи принос биодизела, који по својствима више одговара стандарду квалитета биодизела ЕН 14214 (Mata и сар.2012).

Хомогена и хетерогена базно катализована трансестерификација уља кукуруза упоређиване су у сличају примене гуадиниске базе триазибициклодецен (Borton и сар. 2019) и калијум-хидроксида (Narowska и сар. 2019) и одговарајућег хетерогеног пара добијеног имобилизацијом на слојевити двоструки хидроксид (магнезијум- и алуминијум-оксид са молским односом Mg:Al 4:1) и активни угаљ, редом. Триазибициклодецен је ефикасан катализатор реакције естерификације слободних масних киселина у сировом кукурузном уљу метанолом и диметил-карбонатом, али је у његовом присуству конверзија триацилглицерола мала, што је приписано кисело-базној природи триазибициклодецена. Међутим, применом хетерогеног облика катализатора, добијеног имобилизацијом триазибициклодецена на слојевити двоструки хидроксид, конверзија триацилглицерола у сировом кукурузном уљу са већим садржајем слободних масних киселина, значајно је побољшана, што наводи да носач има улогу у катализи реакције, али прецизно објашњење уоченог феномена није дато (Borton и сар. 2019). У циљу смањења масенопреносних ограничења и повећања приноса естара, препоручен је већи молски однос ацил-акцептора (метанола и диметил-карбоната) и уља. При томе, при молском односу 9:1, тип коришћеног ацил-акцептора нема значајан утицај на принос естара.

Трансестерификација отпадног кукурузног уља истраживана је у присуству хомогеног (калијум-хидроксид) и хетерогеног (калијум-хидроксид имобилисан на активном угљу) базног катализатора (Narowska и сар. 2019). Уочено је да је продуктивност оба процеса већа при краћем трајању реакције од 1 h, као последица већег садржаја неизреаговалих триацилглицерола у естарској фази, него при дужем трајању од 4 h. Већи принос естара и већа продуктивност хетерогено катализованог процеса у поређењу са хомогеним последица је споријег испаравања метанола током реакције, јер присуство хетерогеног катализатора доприноси повећању вискозности реакционе смеше, што ограничава испаравање метанола. Поред тога, предности хетерогено катализованог поступка су добијање чистијег биодизела и глицерола, у којима

није детектовано присуство катализатора, сапуна и соли. Према томе, овим поступком смањују се производни трошкови и биодизел чини конкурентнијим у односу на конвенционални дизел (Narowska и сар. 2019).

Хомогено катализован процес трансестерификације кукурузног уља метанолом применом калијум-хидроксида поређен је и са процесом трансестерификације у наткритичним условима метанола (Demirbas 2016). Између поменутих процеса није било значајне разлике у погледу приноса метил-естара, али је време трајања наткритичне трансестерификације било око 25 пута краће од базно катализованог поступка. Поред тога, метил-естри и глицерол добијени хетерогеном катализом су велике чистоће, тако да нема потребе за њиховим пречишћавањем.

Лиу и сарадници су поредили процесе хомогене трансестерификације кукурузног уља у субкритичним условима етанола (температура 175–225 °C, притисак 80–200 bara) у присуству киселог (0,1% сумпорна киселина) и базног (0,05% и 0,1% калијум-етоксид) катализатора у континуалном цевном реактору (Liu и сар. 2017). На истој температури реакције (225 °C) и истом времену трајања процеса (5 min), значајно већи принос етил-естара (95%) остварен је у базно катализованом процесу, док је у случају трансестерификације катализоване сумпорном киселином остварен принос естара од само 25%. Међутим, додавањем воде (10% в/в према запремини етанола) и олеинске киселине (30% према маси уља) у реакциону смешу, принос естара у базно катализованом процесу је смањен на 2,6%, док је у кисело катализованом поступку принос естара повећан на 89%. Према томе, ово истраживање је потврдило значај и ефикасност кисело катализованог процеса за добијање биодизела из уљаних сировина ниског квалитета.

## 8. Својства биодизела од кукурузног уља

Бројни истраживачи су проучавали, било експериментално или теоријски, физичка, термофизичка и хемијска својства биодизела од кукурузног уља и његових мешавине са биодизелом од других уљних сировина и дизел горивом фосилног порекла. Биодизел од кукурузног уља има другачија физичка, термофизичка и хемијска својства у поређењу са биодизелом од других уљаних сировина и дизел горивом. Физичка, термофизичка и хемијска својства биодизела, генерално, варирају због различитих фактора, који укључују квалитет уљане сировине, њен маснокиселински састав, тип коришћеног процеса производње и пречишћавања, услове складиштења и друго (Atabani и сар. 2013a, b). Она, даље, утичу на својства биодизела као горива која се одражавају на перформансе и емисионе карактеристике мотора, које у великој мери зависе од сагоревања, турбуленције ваздуха, квалитета мешавине ваздух-гориво, притиска у брызгалкама, стварног почетка сагоревања и конструктивних карактеристика мотора (Atabani и сар. 2013a, b). Због тога је важно окарактерисати биодизел постојећим стандардним методама испитивања. Успостављање стандарда за квалитет биодизел горива, које мора бити у потпуности под државном контролом, има за циљ заштиту и потрошача и произвођача биодизела, а служи и као подршка развоју индустрије биодизела (Atabani и сар. 2013b).

### 8.1 Стандарди квалитета биодизела

Поред бројних предности у употреби, биодизел има и неколико недостатака, који се, поред високих цена и ограничене доступности сировина, односе на велику вискозност, лоша својства хладног течења, низак енергетски садржај и лошу оксидациону стабилност (Moser и Vaughn 2012). С обзиром на то да састав полазне сировине има велики утицај на физичка, термофизичка, хемијска и горива својства биодизела, он мора да испуни захтеве стандарда горива, да би била одобрена његова комерцијална употреба. Стандарди квалитета биодизела су дефинисани од стране различитих организација, као што су Америчко друштво за испитивање и материјале (ASTM)<sup>1</sup> и Европски комитет за стандардизацију<sup>2</sup>. Многе земље дефинисале су своје сопствене стандарде, који су најчешће засновани на америчком или европском стандарду.

---

<sup>1</sup> American Society for Testing and Materials (нови назив ASTM International).

<sup>2</sup> Comité Européen de Normalisation (CEN)



У Србији, квалитет чистог биодизела, познат под ознаком Б100, тренутно је дефинисан стандардом SRPS EN 14214:2019<sup>1</sup> (ISS 2019). Неке земље су одредиле смернице за регионалне стандарде за биодизел, па је, на пример, група под називом Азијско-пацифичка економска сарадња (АПЕЦ)<sup>2</sup> у Извештају из 2007. године објавила смернице за стандардизацију биодизела у том региону (Goosen и сар. 2007).

Иако се биодизел може директно користити у савременим дизел моторима без модификација, обично се примењује у мешавини са дизел горивом минералног порекла. АСТМ је успоставио стандардну спецификацију за биодизел (Б100) за средња дестилатна горива, названу АСТМ Д6751, као и за мешавине биодизела са 6% и 20% у дизелу гориву, означене као Б6 и Б20, под називом АСТМ Д7467. Мешавине са 5% биодизела, означене као Б5, и мање, дозвољене су према стандардним спецификацијама за дизел гориво бр. 2 (АСТМ Д975). До данас, Европски комитет за стандардизацију је успоставио стандардне спецификације за Б100, назване ЕН 14214, као и за мешавине Б10 (стандард ЕН 16734), Б20 и Б30 (стандард ЕН 16709). Европске стандардне спецификације за конвенционално дизел гориво бр. 2 (ЕН 590) дозвољавају мешавине са 7% биодизела (Б7) и мање. Табела 8.1 пружа упоредну листу спецификација за биодизел (Б100, АСТМ Д6751 и ЕН 14214) и мешавине биодизела средњег нивоа (Б6–Б20, само АСТМ Д7467) (Ноекман и сар. 2012). За сваку спецификацију су приказане и границе и методе. Спецификације се односе на важна својства биодизела као горива, која се често истражују и наводе у литератури, а укључују његова физичка, термофизичка, хемијска и горива својства.

Подмазивање горива је важно за исправну дугорочну функционалност компоненти мотора, као што су пумпе за гориво и инјектори. Подмазивање се односи на смањење трења између чврстих површина у релативном кретању, а дефинише се као хидродинамичко и гранично. Код хидродинамичког подмазивања, течни слој (гориво унутар инјектора) спречава контакт између супротних површина. Гранична мазива су једињења која придржавају металне површине, формирајући танак заштитни слој против хабања, а важно је када је хидродинамичко мазиво истиснуто или на други начин уклоњено између супротних површина. Добро подмазивање горива је кључно за заштиту инјекторског система у коме се врши убризгавање горива. Сматра се да биодизел има добру мазивост, која се приписује естарској групи у оквиру молекула, као и присуству нечистоћа, као што су слободне масне киселине и моноацилглицероли. Пречишћавање биодизела дестилацијом смањује његову мазивост, јер се њоме уклањају ове нечистоће (Ноекман и сар. 2012).

---

<sup>1</sup> Овим стандардом утврђују се захтеви и методе испитивања за метилестре масних киселина (МЕМК) који се испоручују на тржиште или као гориво за дизел-моторе и за потребе загревања у концентрацији од 100%, или као додатак дестилатном гориву за дизел-моторе, у складу са захтевима стандарда EN 590, као и гориву за загревање.

<sup>2</sup> Asia-Pacific Economic Cooperation (APEC)

Табела 8.1 Упоредна листа спецификација за биодизел (Ноекман и сар. 2012)

| Својство                                            | ЕН 14214            |                | АСТМ Д6751 |          |
|-----------------------------------------------------|---------------------|----------------|------------|----------|
|                                                     | Граница             | Метода         | Граница    | Метода   |
| Садржај воде, % в/в, макс.                          | 0,05                | ЕН 1293        | 0,05       | Д 2709   |
| Укупна контаминација, mg/kg, макс.                  | 24                  | ЕН 12662       |            |          |
| Кинематска вискозност, mm <sup>2</sup> /s, на 40 °C | 3,5–5,0             | ЕН 3104/3105   | 1,9–6,0    | Д 445    |
| Тачка паљења, °C, мин.                              | 101                 | ЕН 3679        | 93         | Д93      |
| Садржај метанола, %, макс.                          | 0,2                 | ЕН 14110       | 0,2        | ЕН 14110 |
| Цетански број, min                                  | 51                  | ЕН 5165        | 47         | Д 613    |
| Тачка замућења, °C                                  | Специфична за земљу |                |            | Д 2500   |
| Сулфатни пепео, %, макс.                            | 0,02                | ЕН 3987        | 0,02       | Д 874    |
| Метали I групе (Na+K), mg/kg, макс.                 | 5,0                 | ЕН 14108/14109 | 5,0        | ЕН 14538 |
| Метали II групе (Ca+Mg), mg/kg, макс.               | 5,0                 | ЕН 14538       | 5,0        | ЕН 14538 |
| Садржај сумпора, mg/kg, макс.                       | 10                  | ЕН 20846       | 15         | Д 5453   |
| Садржај фосфора, mg/kg, макс.                       | 4                   | ЕН 14107       | 10         | Д 4951   |
| Киселински број, mg KOH/g, макс.                    | 0,5                 | ЕН 14104       | 0,5        | Д 664    |
| Остатак угљеника, %, макс.                          | 0,3                 | ЕН 10370       | 0,05       | Д 4530   |
| Слободни глицерол, мас.%, макс.                     | 0,02                | ЕН 14105/14106 | 0,02       | Д 6584   |
| Укупни глицерол, мас.%, макс.                       | 0,25                | ЕН 14105       | 0,24       | Д 6584   |
| Садржај моноацилглицерола, мас.%, макс.             | 0,8                 | ЕН 14105       |            |          |
| Садржај диацилглицерола, %, макс.                   | 0,2                 | ЕН 14105       |            |          |
| Садржај триацилглицерола, %, макс.                  | 0,2                 | ЕН 14105       |            |          |
| Дестилација, (T <sub>90</sub> °C, макс.)            |                     |                | 36         | Д 1160   |
| Корозија бакарне траке (3 h на 50 °C), оцена        | 1                   | ЕН 2160        | 3          | Д 130    |
| Оксидациона стабилност (на 110 °C), h, мин.         | 8                   | ЕН 14112       | 3,0        | ЕН 14112 |
| Метил-естри линолеинске киселине, %, макс.          | 12                  | ЕН 14103       |            |          |
| Метил-естри полинезасићених киселина, %, макс.      | 1                   | ЕН 15799       |            |          |
| Садржај естара, %, min                              | 96,5                | ЕН 14103       |            |          |
| Јодни број, g J <sub>2</sub> /100 g, макс.          | 120                 | ЕН 14111       |            |          |
| Густина, kg/m <sup>3</sup>                          | 960–900             | ЕН 3675        |            |          |

Својства биодизел горива могу се груписати у физичка, термофизичка, хемијска и горива на следећи начин:

- физичка својства – густина, вискозност, површински напон, индекс рефракције итд.,
- термофизичка својства – топлотна вредност, цетански број, тачка паљења, тачка запаљивости, тачка замућења, тачка филтрабилности, температура течења, односно стињавања, температура дестилације, топлотна проводљивост, остатак угљеника итд.,
- хемијска својства – хемијски састав (садржај метил-естара масних киселина, метил-естра линолеинске киселине, полинезасићених метил-естара са више од четири двоструке везе, метанола, ацилглицерола, слободног и укупног глицерола, воде, сулфатног пепела, сумпора, фосфора и метала I и II групе), укупне нечистоће, корозија бакарне траке, киселински број, јодни број, сапонификациони број, пероксидни број, оксидациона стабилност, термичка деградација итд.,
- горива својства, тј. својства која се истичу када се биодизел употреби као гориво и од којих зависе: перформансе мотора (индикаторска и ефективна снага мотора, ефективни степен корисности, ефективна специфична потрошња енергије горива, механичка ефикасност, волуметријска ефикасност, однос ваздуха/гориво, обртна сила), перформансе сагоревања (температура издувних гасова, максимална топлотна снага, кумулативно ослобађање топлоте и максимални притисак у цилиндру) и емисионе карактеристике (прекурсори озона: CO, NO<sub>x</sub>, неметанска испарљива органска једињења, гасови са ефектом стаклене баште: CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и N<sub>2</sub>O, базни и кисели гасови: NH<sub>3</sub> и SO<sub>2</sub>, чврсте честице, отровне супстанце: диоксини и фурани и тешки метали).

У литератури постоји мало података о горе наведеним и неким другим корисним својствима биодизела, као што су напон паре, специфична топлота, топлотна проводљивост и латентна топлота испаравања (Anand и сар. 2011).

**Густина** горива је кључно својство које утиче на перформансе мотора, и то на однос ваздух/гориво и садржај енергије при сагоревању, тј. топлотну ефикасност. Користи се за дефинисање масе биодизела која се убризгава у комору за сагоревање мотора, а тиме и потрошње горива и топлотне ефикасности. Густина биодизела зависи од маснокиселинског састава полазног уља, начина његове екстракције и ефикасности процеса добијања биодизела, а повећава се са смањењем дужине угљоводоничног ланца и повећањем броја двоструких веза. Генерално, густина биодизела је нешто већа од густине дизела и према европском стандарду треба да се налази у опсегу 860–900 kg/m<sup>3</sup> на 15 °C. Већина узорака биодизела од кукурузног уља има густину која задовољава спецификације стандарда квалитета (Folayan и сар. 2019).

**Вискозност**, као мера отпора протицању течности због унутрашњег трења једног слоја течности који се креће преко другог, утиче на понашање горива при убризгавању. Генерално, већа вискозност доводи до слабије атомизације

горива, већих капљица, лошијег испаравања, ужег угла млаза убризгавања и већег продора млаза горива у цилиндар. Ово може да доведе до свеукупног слабијег сагоревања, веће емисије гасова и повећаног разблаживања уља. Како се кашњење паљења повећава са повећањем вискозности, дуже кашњење паљења узрокује већу количину убризганог горива и продужење припреме за сагоревање. На вискозност у великој мери утиче температура, па многи проблеми настају због високе вискозности када су температуре околине ниске и код хладног старта мотора. Према европској спецификацији, кинематска вискозност биодизела треба да буде у граници 3,5–5 mm<sup>2</sup>/s на 40 °C. Биодизел из уља кукуруза, маслине и уљане репице има већу вискозност у односу на биодизел из уља соје, кокоса и палме, јер полазно уље садржи маснокиселинске остатке који се састоје од дугих угљоводоничних ланаца (Folayan и сар. 2019). То сугерише да дужина угљоводоничног ланца има већи утицај на кинематску вискозност од степена засићености (Folayan и сар. 2019). Иначе, кинематска вискозност биодизела од кукурузног уља је скоро два пута већа од вискозности дизела фосилног порекла (Folayan и сар. 2019).

**Јодни број** показује садржај незасићених масних киселина и одређује се мерењем количине јода коју веже 100 g естара. Стандард квалитета биодизела ЕН 14214 дефинише његову максималну вредност од 120 mg J<sub>2</sub>/100 g метил-естара масних киселина. Биодизел са мањим јодним бројем је мање запаљив, али су му слабија својства хладног течења. Јодни број је првобитно био укључен као спецификација у ЕН 14214 како би се осигурала задовољавајућа оксидациона стабилност горива. Међутим, јодни број је једноставно мера укупне незасићености, док на оксидациону стабилност јаче утиче количина молекула метил-естара масних киселина који имају вишеструке двоструке везе. Из тог разлога, постоје одређене контроверзе о потреби за дефинисањем јодног броја као стандарда. Тако, стандард АСТМ Д6751 не укључује ову спецификацију, јер се сматра да је оксидациона стабилност бољи показатељ квалитета горива. Биодизел добијен од уља кукуруза и уљане репице има јодни број око горње границе дефинисане стандардом ЕН 14214 (око 120 mg J<sub>2</sub>/100 g), док је јодни број биодизела од уља соје изнад ове границе (138 mg J<sub>2</sub>/100 g), а биодизела од уља кокоса и палме веома мали и износи 8,5 mg J<sub>2</sub>/100 g, односно 17 mg J<sub>2</sub>/100 g (Folayan и сар. 2019).

**Цетански број** је мера самозапаљења горива и служи за процену да ли су естри масних киселина погодни за примену у дизел моторима. Цетански број је у обрнутој сразмери са временом одлагања паљења, тј. времена између убризгавања горива у цилиндар и почетка паљења. Он зависи од процента незасићених масних киселина, тј. степена незасићености, броја двоструких веза присутних у масној киселини уља и молекулске масе масних киселина. Повећање степена незасићености доводи до смањења цетанског броја. Пошто се биодизел углавном састоји од естара масних киселина дугих угљоводоничних ланаца, он има већи цетански број него конвенционални дизел. Биодизел произведен од сировина богатих засићеним масним киселинама (као што су лој и палмино уље) има већи цетански број од горива произведених од

сировина са мањим садржајем засићених масних киселина (као што су уља соје и уљане репице). Када је цетански број већи, кашњење паљења је краће, а просечна температура сагоревања и емисије оксида азота ( $\text{NO}_x$ ) су смањене. Цетански број чистих метил-естара масних киселина се повећава са дужином угљоводоничног ланца, али овај ефекат је маскиран када се разматрају сложене мешавине горива. Према АСТМ стандарду, минимална вредност цетанског броја је 47, док је европска спецификација строжа и захтева минимум 51. Биодизел од кукурузног уља има цетански број близу граничне вредности, али је већи у поређењу са биодизелом од сојиног уља. Виши степен незасићености спрегнут са већим процентом полинезасићених масних киселина чини да естри сојиног уља имају нижи цетански број од естара кукурузног уља (Folayan и сар. 2019). Цетански број биодизела од уља камелине, шафранике, соје и сунцокрета је граничан (Folayan и сар. 2019).

Други показатељ самозапаљења горива је **цетански индекс** који представља процену стварног цетанског броја уз коришћење различитих својстава горива, као што су густина на  $15^\circ\text{C}$  и температура при којој предестилише 50% горива (Luning Prak и сар. 2021). У неким земљама се користи као алтернативна спецификација горива, јер је мерење цетанског броја коришћењем испитног мотора скупо. Цетански индекс је за неколико јединица мањи од цетанског броја. Важно је напоменути да не постоји корелација између цетанског броја и цетанског индекса. Цетански индекс се обично користи као приближни цетански број за средња дестилатна горива користећи формуле дефинисане у методама испитивања АСТМ Д976 и Д4737 и није поуздан за одређивање квалитета биодизела.

**Тачка запаљивости** је најнижа температура на којој узорак горива ствара довољну количину пара које се могу запалити применом испитног пламена под одређеним условима (по уклањању пламена, престаје сагоревање пара изнад узорка горива). Тачка запаљивости је обрнуто повезана са испарљивошћу горива и значајна је због безбедности при транспорту и чувању. Спецификација тачке запаљивости има за циљ заштиту од контаминације испарљивим нечистоћама, као што је вишак метанола. Пожељно је да тачка запаљивости буде довољно висока како би се осигурала безбедност у раду, транспорту и смањило испаравање у опсегу радних температура. Потребно је да је произведени естар довољно пречишћен, јер и мале количине метанола у смеси могу утицати на значајно смањење тачке запаљивости. Према ЕН 14214, минимална тачка паљења треба да буде  $101^\circ\text{C}$  и за биодизел од кукурузног уља ова вредност већа је од минималне вредности. Биодизел добијен од уља репице и соје има значајно веће тачке запаљивости (Folayan и сар. 2019). **Тачка паљења** је температура при којој се изнад површине горива образује довољна количина пара да се после извршеног паљења настави процес сагоревања горива. На температурама нижим од тачке запаљивости и тачке паљења може да се рукује горивом без опасности од пожара.

**Својства „хладног течења“** су битна својства горива за дизел моторе које произвођач мора да специфицира, а односе се на тачку замућења, температуру

течења (стињавања) и тачку филтрабилности. Рад мотора на ниским температурама је једно од најважнијих својстава биодизела за његову употребу као горива. Као и код конвенционалних дизел горива, морају да се предузму мере предострожности, како би се обезбедила задовољавајућа својства биодизела и његових мешавина на ниским температурама. Лоше перформансе мотора на ниским температурама индиковане су зачепљењем филтера восковима и смањеним протоком горива. Због велике сезонске и географске варијабилности температуре, ни амерички ни европски стандарди за биодизел немају чврсте спецификације за својства хладног течења на ниским температурама, мада су то најважнија својства за одређивање подобности употребе биодизела као горива. Лошија својства хладног течења резултат су присуства естара засићених масних киселина са дужим угљоводоничним ланцима у биодизелу. Метил-естри засићених масних киселина са угљоводоничним ланцима дужим од C12 значајно повећавају тачку замућења и температуру течења, чак и када се биодизел меша са конвенционалним дизелом. Уопштено говорећи, дужи угљоводонични ланац значи вишу тачку топљења и лошије перформансе на ниским температурама. Палмино уље и лој су сировине које садрже естре засићених масних киселина и дају биодизел са лошим својствима хладног течења. На другој страни, уља уљане репице и шафранике су сировине са високим садржајем естара незасићених масних киселина, па се од њих производи гориво које има боља својства хладног течења. Биодизел од кукурузног уља има већи садржај естара незасићених масних киселина (линолеинска) и тиме боља својства хладног течења.

**Тачка замућења** се дефинише као температура на којој најмање растворљива компонента биодизела кристалише из раствора. Компоненте биодизела које имају високу тачку топљења агломерирају док се биодизел хлади, тако да се формирају видљиве воштане структуре, а суспензија се замућује. Тачка замућења се може одредити термодинамичким путем, јер њоме управља равнотежа чврсто-течно која зависи од температуре. Замена метанола етанолом благо побољшава перформансе мотора на ниским температурама, јер етил-естри обично имају тачку топљења нижу за 5–10 °C од упоредивих метил-естара.

**Температура стињавања**, односно **температура течења** је најнижа температура на којој се при хлађењу горива при прописаним условима тестирања у датом кратком временском периоду више не уочава течење (температура стињавања), односно може да се још уочи течење (температура течења).<sup>1</sup> Као и тачка замућења, температура стињавања, односно течења није специфицирана стандардом ЕН 14214.

**Тачка филтрабилности** се дефинише као температура која одређује хладан старт мотора због могућег зачепљења филтера и цеви кристализацијом компонената горива на ниским температурама, које блокира проток горива.<sup>2</sup>

---

<sup>1</sup> Енгл. pour point.

<sup>2</sup> Енгл. cold filter plugging point (CFPP).

Захтеви о граничним вредностима тачке филтрабилности у оквиру седам класа дефинисани су стандардом ЕН 14214 у зависности од климатских услова.

**Оксидациона стабилност** је, поред тачке филтрабилности, веома важно својство горива за његову комерцијалну употребу. Оба својства зависе од односа садржаја естара засићених и незасићених масних киселина у биодизелу. У принципу, већи садржај засићених молекула води ка већем индукционом периоду као мери оксидационе стабилности и вишој тачки филтрабилности. Већа оксидациона стабилност је пожељна, али виша тачка филтрабилности значи смањену течљивост биодизела и на вишим температурама и при благим условима околине, што би представљало нежељено својство са аспекта рада мотора (Da Silva и сар. 2018). Сировине за биодизел које имају преко 50% метил-естара полинезасићених масних киселина укључују уља камелине, кукуруза, шафранике, соје и сунцокрета, па би се за њих очекивало да имају лошу оксидациону стабилност. Бинарне смеше састављене од биодизела добијеног од уља кукуруза и уља палме макауба (*Acromia aculeata*) у запреминском односу 85:15 показују добру оксидациону стабилност уз одржавање ниске вредности тачке филтрабилности. Својства биодизела из уља макаубе могу се приписати његовом саставу који има висок садржај естара засићених масних киселина кратких угљоводоничних ланаца са највише 14 угљеникових атома, што је разлог добрих својстава мешавине (Da Silva и сар. 2018).

**Топлотна вредност горива** је количина топлотне енергије која се ослобађа сагоревањем одређене количине горива под одређеним условима, која се може изразити гравиметријски по јединици масе (MJ/kg) или волуметријски по јединици запремине (MJ/l) горива. Она се повезује са садржајем енергије и количином горива коју ће мотор потрошити. Већа топлотна вредност одговара мањој потрошњи горива. Садржај влаге је главна детерминанта топлотне вредности. Топлотна вредност се повећава са повећањем вискозности и дужине угљоводоничног ланца у молекулу естра, али се смањује са повећањем степена незасићености (присуство двоструких веза). Ни амерички ни европски стандарди за биодизел не дефинишу спецификацију за топлотну вредност. Због великог садржаја кисеоника, опште је прихваћено да биодизел, без обзира на уљану сировину од које је добијен, има око 10% мањи топлотни садржај од дизела. Публиковани подаци о горњој топлотној вредности биодизела добијених од различитих сировина показују да највећу топлотну вредност има биодизел уља камелине (45,2 MJ/kg), а затим следе уља кукуруза (43,1 MJ/kg), шафранике (42,2 MJ/kg), соје, сунцокрета, лоја и жуте масти (сви испод 40 MJ/kg) и кокоса (38,1 MJ/kg) (Ноекман и сар. 2012). Када се користи за потребе загревања, било као чист или као компонента за намешавање, биодизел мора да има најмању доњу топлотну вредност од 35 MJ/kg (ISS 2019).

Биодизел има мањи садржај угљеника и водоника од дизел горива фосилног порекла због значајног садржаја кисеоника (око 11%) (Ноекман и сар. 2012). Међутим, због веће густине, енергетски садржај биодизела је за само 5–6% мањи у односу на енергетски садржај дизел горива. Биодизел има нешто већу

молекулску масу од дизел горива, што се огледа у нешто вишој температури дестилације.

## **8.2 Физичка, термофизичка и хемијска својства биодизела од кукурузног уља**

Најважнија физичка, термофизичка и хемијска својства биодизела добијеног од кукурузног уља, која су доступна у литератури, приказана су у табелама 8.2 и 8.3, где су, ради поређења, додате спецификације стандарда за биодизел ЕН 14214. Уопштено говорећи, већина својстава биодизела задовољава стандард квалитета биодизела са неколико изузетака (Ciftci и Temelli 2014, Mata и сар. 2012, Sun и сар. 2014). За биодизеле добијене базном и ензимски катализованом трансестерификацијом кукурузног уља апсолутним метанолом и етанолом, вискозност, садржај воде, киселински број и метали I групе су ван граница стандарда ЕН 14214 (Mata и сар. 2012). Етанолни биодизел има већу вискозност и садржај воде од метанолног. Вискозност већа од стандардне границе може изазвати потешкоће током сагоревања биодизела у мотору и оштетити систем убризгавања. Садржај воде је много већи од прописане границе. Висока вредност киселинског броја, која значи високу киселост, утиче на термичку стабилност биодизела у комори за сагоревање. Вредност алкалних метала изнад максималне границе за оба алкохола утиче на могућност стварања металних сапуна и абразивних чврстих материја и може да блокира филтере и инјекторе у мотору. Вредност кинематске вискозности биодизела, који су објавили Сун и сарадници (Sun и сар. 2014), ван је опсега прописаног стандардом ЕН 14214, али одговара стандарду АСТМ Д6751. Такође, кинематска вискозност и киселински број биодизела од уља суве цибре не задовољавају спецификацију биодизела, као резултат непотпуне конверзије уља (Ciftci и Temelli 2014).

Гулум (Gülüm) и сарадници су истраживали утицај главних процесних фактора на неколико својстава биодизела произведеног базно катализованом трансестерификацијом кукурузног уља и утврдили да су она у складу са стандардом ЕН 14214 (Gülüm и сар. 2015). Квалитет биодизела добијеног од кукурузног уља у мембранском реактору, такође, задовољава стандард ЕН 14214 у погледу садржаја ацилглицерола и слободног глицерола (Falahati и Tremblay 2012).

Својства већ произведеног биодизела зависе од реакције оксидације током дужег складиштења. Показано је да током складиштења биодизела од 30 месеци у атмосфери аргона, долази првенствено до повећања вредности пероксидног броја, киселинског броја и вискозности у првих неколико месеци, које су, затим, почеле да опадају, док вредност јодног броја стално опада током времена (El Boulifi и сар. 2010). Сви узорци биодизела, узети током дужег складиштења, никада нису прекорачили границе спецификоване стандардом.



Табела 8.2 Физичка и термофизичка својства биодизела кукурузног уља

| Гориво <sup>a</sup> | Својство (јединица)                      |                                              |                        |                                  |                          |                     | Референца                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|---------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------|------------------------|----------------------------------|--------------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                     | Густина<br>(15 °C),<br>kg/m <sup>3</sup> | Вискозност<br>(40 °C),<br>mm <sup>2</sup> /s | Тачка<br>палења,<br>°C | Тачка<br>филтраби-<br>лности, °C | Тачка<br>замућења,<br>°C | Тачка<br>течења, °C |                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| МКУ <sup>6,*</sup>  | 887                                      | 5,9                                          | 212                    | -2                               | -16                      | 49                  | Khan и Dessouky<br>(2009)<br>El Boulifi и сар.<br>(2010)                                                                                                                                                                                                                                                 |
| МКУ <sup>6</sup>    | 865                                      | 4,14                                         |                        |                                  |                          |                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| МКУ <sup>6</sup>    | 871                                      | 4,72                                         |                        |                                  |                          |                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| МКУ <sup>7</sup>    | 895                                      | 5,82                                         |                        |                                  |                          |                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| МКУ <sup>6</sup>    | 875 <sup>a</sup>                         | 4,22 <sup>b</sup>                            | 143                    |                                  |                          |                     | 42,56 <sup>c</sup><br>SenthilKumar и<br>Loganathan (2016)<br>Ravichandran и<br>сар. (2016)<br>Alviso и сар.<br>(2020)<br>Folayan и сар.<br>(2019)<br>Nagaraја и сар.<br>(2016)<br>Reddy и Raju,<br>(2018)<br>Yaşar (2020)<br>Basyouny и сар.<br>(2021)<br>Da Silva и сар.<br>(2018)<br>Efe и сар. (2018) |
| МКУ <sup>6</sup>    | 860                                      | 4,52                                         | 165                    |                                  |                          |                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| МКУ <sup>6</sup>    |                                          |                                              | 176                    |                                  |                          |                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| МКУ <sup>6</sup>    | 871                                      | 4,18                                         | 119                    | -5                               |                          | 47,6                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| МКУ <sup>6</sup>    | 836                                      | 4,36                                         | 167                    |                                  |                          | 55,4                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| МКУ <sup>6</sup>    | 904                                      | 4,51                                         | 168                    |                                  |                          | 52,5                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| МКУ <sup>6,**</sup> | 878                                      | 4,42                                         | 172                    | -13                              |                          | 56                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| МКУ <sup>6</sup>    | 840                                      | 3,12                                         | 146,7                  |                                  | 6,4                      | 6,5                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| МКУ <sup>6</sup>    |                                          |                                              |                        | -1,7                             | -2,5                     | -6,5                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| МКУ <sup>6</sup>    | 867,4                                    | 4,3                                          | 170                    | -4                               |                          | 47,4                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |

Табела 8.2 Наставак

| Гориво <sup>a</sup> | Својство (јединица)                      |                                              |                        |                                  |                          |                     |                  | Референца                      |
|---------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------|------------------------|----------------------------------|--------------------------|---------------------|------------------|--------------------------------|
|                     | Густина<br>(15 °C),<br>kg/m <sup>3</sup> | Вискозност<br>(40 °C),<br>mm <sup>2</sup> /s | Тачка<br>паљења,<br>°C | Тачка<br>филтраби-<br>лности, °C | Тачка<br>замућења,<br>°C | Тачка<br>течења, °C | Цетански<br>број | Топлотна<br>вредност,<br>MJ/kg |
| МКУ <sup>б</sup>    |                                          |                                              |                        | -8                               | -5                       | -6                  |                  | El Bouilfi и сар.<br>(2010)    |
| МКУ <sup>в</sup>    |                                          |                                              |                        | -8                               | -4                       | -6                  |                  |                                |
| МКУ <sup>г</sup>    |                                          |                                              |                        | -9                               | -3                       | -5                  |                  |                                |
| МКУ <sup>ж</sup>    | 882                                      | 4,71                                         | 150                    | -7,3                             |                          |                     |                  | Мата и сар. (2012)             |
| МКУ <sup>з</sup>    | 879                                      | 6,56                                         | 150                    | 4                                |                          |                     |                  |                                |
| ЕКУ <sup>и</sup>    | 890                                      | 9,15                                         | 150                    | 4                                |                          |                     |                  |                                |
| ЕКУ                 | 875,1                                    | 4,6                                          | 180                    |                                  |                          |                     | 51,5             | De Lima и<br>сар.(2013)        |
| МКУ <sup>ј</sup>    | 890                                      | 2,4                                          |                        |                                  |                          | -11                 |                  | Sun и сар. (2014)              |
| МКУ <sup>к</sup>    | 886,4                                    | 4,83                                         | 168                    |                                  | 0                        | -3                  | 43               | El-Gendy и сар.<br>(2014)      |
| МКУ <sup>л</sup>    | 877,1                                    | 4,095                                        | 169                    | -5                               |                          |                     |                  | Gülüm и сар.<br>(2015)         |
| МКУ <sup>ь</sup>    | 877,9                                    | 4,005                                        | 171                    | -4                               |                          |                     |                  | Mustata и Bicu<br>(2014)       |
| МКУ                 | 882 <sup>и</sup>                         | 4,06                                         |                        |                                  |                          |                     |                  | Cifici и Temelli,<br>(2014)    |
| МКЦ                 | 871                                      | 6,24                                         |                        |                                  | -8,48                    |                     |                  | 39,63                          |

Табела 8.2 Наставак

| Гориво <sup>a</sup>     | Својство (јединица)                      |                                              |                        |                                  |                          |                           | Референца                                     |
|-------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------|------------------------|----------------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------------------------|
|                         | Густина<br>(15 °C),<br>kg/m <sup>3</sup> | Вискозност<br>(40 °C),<br>mm <sup>2</sup> /s | Тачка<br>паљења,<br>°C | Тачка<br>филтраби-<br>лности, °C | Тачка<br>замућења,<br>°C | Тачка<br>Цетански<br>број | Топлотна<br>вредност,<br>MJ/kg                |
| МКУ +<br>ДУМС (Б20)     | 856                                      | 2,52                                         |                        |                                  | -12,1                    | -19,7                     | 44,4 <sup>e</sup><br>Moser и Vaughn<br>(2012) |
| МКЦ +<br>ДУМС (Б20)     | 856                                      | 2,48                                         |                        |                                  | -12,2                    | -18                       | 44,4 <sup>e</sup>                             |
| ЕКУ + ДУМС<br>(Б20)     | 854                                      | 2,52                                         |                        |                                  | -13,3                    | -20                       | 44,12 <sup>e</sup>                            |
| ЕКЦ +<br>ДУМС (Б20)     | 854                                      | 2,6                                          |                        |                                  | -12,7                    | -18                       | 44,28 <sup>e</sup>                            |
| МКУ+ ОЈУ                | 910,4                                    | 4,33                                         |                        |                                  |                          |                           | Kassem и сар.<br>(2020)                       |
| EN 14214,<br>мин./макс. | 860–900                                  | 3,50–5,00                                    | 101 мин.               | -5 макс.                         | Није<br>одређено         | Није<br>одређено          | Није<br>одређено                              |

<sup>a</sup> МКУ – метил-естар кукурузног уља. МКЦ – метил-естар кукурузне шибре. ЕКУ – етил-естар кукурузног уља. ЕКЦ – етил-естар кукурузне шибре. ДУМС – дизел са ултра-малом садржајем сумпора. <sup>b</sup> Пре складиштења. <sup>c</sup> После складиштења у атмосфери аргона. <sup>d</sup> После складиштења у атмосфери кисеоника. <sup>e</sup> На 20 °C. <sup>f</sup> На 30 °C. <sup>g</sup> Горња топлотна вредност. <sup>h</sup> Базно катализован процес са апсолутним метанолом. <sup>i</sup> Базно катализован процес са апсолутним метанолом. <sup>j</sup> На 20 °C. <sup>k</sup> Ензимски катализован процес са апсолутним етанолом. <sup>l</sup> Хетерогени процес са диметил-карбонатом као ацил ацептором. <sup>m</sup> Отпадно кухињско уље кукуруза као сировина. <sup>n</sup> NaOH као катализатор. <sup>o</sup> Остатак угљеника: 0,03%. <sup>p</sup> Остатак угљеника: 0,04%.

Табела 8.3 Хемијска својства биодизела кукурузног уља<sup>a</sup>

| Гориво           | Својство (јединица) |           |                |                    |                                    |               |                | Референца |
|------------------|---------------------|-----------|----------------|--------------------|------------------------------------|---------------|----------------|-----------|
|                  | КБТ                 | ОС,<br>h) | Вода,<br>mg/kg | КБ,<br>mg<br>KOH/g | ЈБ,<br>g J <sub>2</sub> /<br>100 g | ПБ,<br>meq/kg | МАГ,<br>%<br>% |           |
| МКУ*             |                     |           |                | 0,52               |                                    |               |                | 0,13      |
| МКУ <sup>б</sup> |                     |           | 150            | 0,047              | 126,6                              | 3             | 0,4            | 0,11      |
| МКУ <sup>в</sup> |                     |           | 210            | 0,21               | 98,4                               | 14            | 0,27           | 0,1       |
| МКУ <sup>г</sup> |                     |           | 290            | 0,7                | 80                                 | 31,8          | 0,3            | 0,1       |
| МКУ <sup>д</sup> | 1                   |           | 935            | 0,36               | 123,7                              |               |                | 13,5      |
| МКУ <sup>б</sup> | 1                   |           | 1653           | 1,49               | 118                                |               |                | 11,8      |
| ЕКУ <sup>е</sup> | 1                   |           | 1966           | 0,6                | 92                                 |               |                | 11,8      |
| ЕКУ              |                     | 7,75      | 470.2          | 0,5                |                                    |               |                | 0,02      |
| МКУ              |                     |           |                |                    |                                    |               | 0,235          | 0,029     |
|                  |                     |           |                |                    |                                    |               | -              | 0,003     |
| МКУ <sup>ж</sup> |                     |           |                | 0,4                |                                    |               | 0,243          | 0,013     |
| МКУ <sup>з</sup> |                     |           | 433            | 0,34               | 102                                |               |                | 0,007     |
| МКУ              |                     |           | 300            | 0,3                | 123                                |               |                |           |
| МКУ <sup>и</sup> |                     |           |                | 0,504              |                                    |               |                |           |
| МКУ              |                     | 7,1       |                |                    |                                    |               |                |           |
| МКУ***           |                     |           |                |                    |                                    |               |                |           |

Khan и Dessouky (2009)  
 El Boulifi и сар. (2010)  
 Mata и сар. (2012)  
 De Lima и сар. (2013)  
 Falahati и Tremblay (2012)  
 Sun и сар. (2014)  
 El-Gendy и сар. (2014)  
 Mustata и Bicu (2014)  
 Nagaraja и сар. (2016)  
 Da Silva и сар. (2018)  
 Efe и сар. (2018)

Табела 8.3 Наставак

| Гориво                                | Својство (јединица) |           |                |                    |                                    |                  |                                                             | Референца                |                             |     |                |
|---------------------------------------|---------------------|-----------|----------------|--------------------|------------------------------------|------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|-----|----------------|
|                                       | КБТ                 | ОС,<br>h) | Вода,<br>mg/kg | КБ,<br>mg<br>KOH/g | ЈБ,<br>g J <sub>2</sub> /<br>100 g | ПБ,<br>meq/kg    | МАГ,<br>%<br>ДАГ,<br>%<br>ТАГ,<br>%<br>СГ,<br>%<br>УГ,<br>% |                          | Метали<br>I групе,<br>mg/kg |     |                |
| МКУ <sup>#</sup>                      |                     |           |                |                    | 121,4                              |                  |                                                             | Folayan и сар.<br>(2019) |                             |     |                |
| МКУ <sup>##</sup>                     | 2,1                 | 1,3       | 197            | 0,15               |                                    |                  | 0                                                           | 0,09                     | 2,2                         |     |                |
| МКЦ                                   |                     |           |                | 3,82               |                                    |                  |                                                             |                          | Yaşar (2020)                |     |                |
| МКУ и<br>ДУМС<br>(Б20) <sup>###</sup> |                     | 6,9       | 57             | 0,13               |                                    |                  |                                                             |                          | Ciftci и Temelli<br>(2014)  |     |                |
| МКЦ и<br>ДУМС<br>(Б20)                |                     | 5         | 57             | 0,13               |                                    |                  |                                                             |                          | Moser и Vaughn<br>(2012)    |     |                |
| ЕКУ и<br>ДУМС<br>(Б20)                |                     | 9,6       | 62             | 0,13               |                                    |                  |                                                             |                          |                             |     |                |
| ЕКЦ и<br>ДУМС<br>(Б20)                |                     | 5,4       | 61             | 0,16               |                                    |                  |                                                             |                          |                             |     |                |
| EN 14214                              | 1                   | 8         | 500            | 0,50               | 120                                | Није<br>одређено | 0,20                                                        | 0,02                     | 0,25                        | 5,0 | макс.<br>макс. |

<sup>a</sup> МКУ – метил-естар кукурузног уља. МКЦ – метил-естар кукурузне цибре. ЕКУ – метил-естар кукурузног уља. ЕКЦ – етил-естар кукурузне цибре. ДУМС – дизел са ултра-малом садржајем сумпора. КБТ – корозија бакарне траке (3 h, 50°C), ОС – оксидациона стабилност на 110 °C, КБ – киселински број, ЈБ – јодни број, ПБ – пероксидни број, СГ – слободни глицерол, УГ – укупни глицерол, <sup>b</sup>Пре складиштења у атмосфери аргона. <sup>c</sup> После складиштења у атмосфери кисеоника. <sup>d</sup> Базно-катализовани процес са апсолутним метанолом. <sup>e</sup> Базно катализовани процес са апсолутним етанолом. <sup>f</sup> Ензимски катализовани процес са апсолутним етанолом. <sup>g</sup> Хетерогени процес са диметил-карбонатом као ацил акцептором. <sup>h</sup> Отпадно кухињско уље кукуруза као сировина.  
<sup>\*</sup> Сулфатни пепео: 0,01%, фосфор: 0,2 mg/kg. <sup>\*\*</sup> Угљеник: 76,31%, водоник: 11,14%, кисеоник: 10,96%, фосфор: 2 mg/kg. <sup>\*\*\*</sup> Угљеник: 75,2%, водоник: 11,6%, кисеоник: 11,9. <sup>#</sup> Сапонификациони број 191,8. <sup>##</sup> Садржај метил-естара: 98,4%, сумпор: 5,42 mg/kg. <sup>###</sup> Сумпор: 6 mg/kg.

У нормалној атмосфери кисеоника, пероксидни број, киселински број и вискозност узорака биодизела стално и значајно расту, док јодни број опада. Да би се избегла оксидација биодизела, морају да се предузму посебне мере предострожности током читавог периода складиштења.

Касем (Kassem) и сарадници су одређивали физичкохемијска својства биодизела који је био припремљен као мешавина естара различитих коришћених уља на следећи начин (Kassem и сар. 2020). Отпадна коришћена уља из процеса пржења рафинисаних биљних уља (сунцокрета, канола,<sup>1</sup> кукуруза и уљане репице) послужила су као сировина за добијање естара различитог састава базно катализованом метанолизом. Затим су, у различитим запреминским односима (од 20% до 80%), направљене следеће мешавине:

- естара сунцокретоног уља и естара канола уља,
- мешавина естара сунцокретоног уља и естара кукурузног уља са мешавином естара сунцокретоног уља и естара уља уљане репице,
- мешавина естара сунцокретоног уља и естара кукурузног уља са естрима канола уља,
- мешавина естара сунцокретоног уља и естара уља уљане репице са естрима канола уља,
- мешавина естара сунцокретоног уља и естара кукурузног уља са естрима сунцокретоног уља и
- мешавина естара сунцокретоног уља и естара уља уљане репице са естрима сунцокретоног уља.

У зависности од концентрације, након складиштења од 12 месеци, најбољу оксидациону стабилност имају мешавине у којима су се налазили естри кукурузног уља, које испуњавају све захтеве прописане стандардом ЕН 14214. Остале мешавине нису задовољиле захтеве овог стандарда, па је аутомобилски бензин у различитим концентрацијама коришћен као адитив за чист биодизел ради смањења кинематске вискозности, густине и својстава хладног течења. Мешавине биодизела са 15% и 20% бензина испуњавају стандард квалитета. Мешање биодизела добијеног од мешавине коришћеног сунцокретоног и кукурузног уља са бензином утицало је на смањење кинематске вискозности и густине до граничних вредности стандарда квалитета. Оксидациона стабилност је значајно смањена након продуженог складиштења, при чему су ови ефекти израженији на високим температурама складиштења. Ова истраживања потврдила су чињеницу да састав сировине у великој мери утиче на својства биодизела, укључујући оксидациону стабилност, вискозност, густину и својства хладног течења (Kassem и сар. 2020).

Естри масних киселина добијени трансестерификацијом отпадних уља (коришћеног уља из процеса пржења, кукурузног и канола) су међусобно намешавани у истим запреминским уделитема, и то (Saeed и сар. 2019):

---

<sup>1</sup> Седамдесетих година XX века, Удружење за уљану репицу Канаде одабрало је назив *канола* (*canola*) за уље добијено из семена уљане репице произведено у канадским лабораторијама. Према једној верзији, ова реч настала је као кованица од две речи **Can** за Канаду и **ola** за уље. Међутим, према другом речнику, назив је настао од речи **Can**(ada) + **o**(il) + **l**(ow) + **a**(cid).

- мешавина биодизела од отпадног коришћеног уља и биодизела од кукурузног уља (50:50) (мешавина 1),
- мешавина биодизела од отпадног коришћеног, кукурузног и канола уља (35:35:35) (мешавина 2) и
- мешавина биодизела од кукурузног и канола уља (50:50) (мешавина 3).

Истраживањем утицаја дужине складиштења (0 месеци за трећу мешавину, 8 месеци за прву и 30 месеци за другу) на константној температури на кинематску вискозност, установљено је да се у случају друге мешавине састављене од биодизела од три различита уља, она налази унутар опсега наведених стандардима ASTM Д445 ( $1,9\text{--}6,0\text{ mm}^2/\text{s}$ ) и EN 14214 ( $3,5\text{--}5,0\text{ mm}^2/\text{s}$ ), као и да има најбоља својства хладног течења (тачку замућења, температуру течења и тачку филтрабилности) у поређењу са другим мешавинама. После 8, односно 30 месеци складиштења у случају прве, односно друге мешавине биодизела измерене су веће вредности кинематске вискозности, густине и киселинског броја. На крају, извршено је међусобно мешање добијених мешавина биодизела 1, 2 и 3 у различитим запреминским односима и истраживана су својства заједничких мешавина (кинематска вискозност, густина и хладно течење). Додатак мешавине 2 у количинама 25%, 50% и 75% мешавини 1 и мешавини 3 побољшава њихова својстава хладног течења. Мешањем смеша биодизела 2 и 3 у односу 50:50 уочава се највећа кинематска вискозност у односу на све остале мешавине, док мешањем смеша биодизела 1 и 2 у односу 50:50, вискозност је већа него када је удео друге смеше 25% и 75% (Saeed и сар. 2019).

Својства биодизела добијеног из сировог палминог уља, кукурузног уља и отпадног коришћеног уља, као што су вискозност, густина, тачка паљења и киселински број праћена су током реакције (Yusof и сар. 2020). Киселински број, који указује на садржај слободних масних киселина у биодизелу, најмањи је за биодизел добијен од кукурузног уља, па је закључено да је са тог аспекта ово уље најбоља сировина за производњу биодизела и његову употребу у моторима. Међутим, најбоља својства у смислу вискозности, густине и тачке паљења има биодизел добијен од уља палме.

Јашар (Yaşar) проучавао је гориве карактеристике биодизела произведеног из различитих биљних уља, укључујући алгално, сојино, сунцокретово, кукурузно, памуково, маслиново, уље шафранике, лешника и уљане репице (Yaşar 2020). Најбоља својства хладног течења утврђена су за биодизел добијен од уља кукуруза и алги због ниских и блиских тачка филтрабилности ( $-14$  и  $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ , редом). Међутим, највећи цетански број (57) и садржај естара (98,7%) имао је биодизел добијен из уља алги, који се одликује минималним садржајем воде и највећим садржајем естара засићених масних киселина, па је закључено да овај биодизел поседује супериорна својства у односу на биодизел од осталих уљаних сировина (Yaşar 2020).

У другој студији, извршено је поређење тачке паљења, кинематске вискозности и индекса преламања за неколико мешавина биодизела и дизел горива, који је добијен метанолизом уља кукуруза у присуству натријум-

хидроксида као катализатора са дизел горивом (Alviso и сар. 2020). Кинематска вискозност и тачка паљења се повећавају, а индекс преламања смањује са повећањем садржаја биодизела у смеши од 0 до 100%. Корелационе једначине за прорачун кинематске вискозности и тачке паљења су квадратне, док је зависност индекса рефракције линеарна.

Цунг (Zhong) и сарадници истраживали су винтеризацију биодизела који је произведен од мешавине кукурузног, палминог и репичиног уља на различитим температурама као једноставну методу за уклањање естара дуголанчаних (C16 и више) засићених масних киселина, како би се побољшала својства хладног течења (Zhong и сар. 2016). Смањење естара засићених масних киселина је директно пропорционално са температуром и њиховим процентуалним уделом. Тачка филтрабилности веома зависи од фракције засићених масних киселина (Zhong и сар. 2016).

Биодизел добијен реакцијом фузелних алкохола (изобутанол, 3-метил-1-бутанол и (S)-(-)-2-метил-1-бутанол) са кукурузним уљем у присуству липазе изоловане из *A. oryzae* као катализатора има супериорна својства при употреби као гориво за дизел моторе (Monroe и сар. 2020). Одређивањем својстава сагоревања и хладног течења мешавина овако добијеног биодизела показало се да је тачка замућења нижа до 6 °C, а да су цетански број и топлота сагоревања већи за 4,8, односно до 2,1% него код чистог биодизела. Ова повољна својства пружају нову прилику за побољшање горивих својстава биодизела.

Биодизел добијен од кукурузног уља реакцијом трансестерификације уз третман микроталасима као начина унапређења процеса има мању емисију угљеник(II)-оксида (за 0,09–0,12 g/kWh), азот(II)-оксида (за 0,8–1,5 g/kWh), угљоводоника (за 0,09–0,25 g/kWh) и димности (за 0,4–0,45 BSU<sup>1</sup>) у односу на биодизел произведен конвенционалним путем (Rajan и сар. 2020).

Мозер (Moser) и Вон (Vaughn) су одређивали горива својства метил- и етил-естара добијених из рафинисаног кукурузног уља и уља кукурузне цибре (Moser и Vaughn 2012). Они су показали да су својства хладног течења (тачка замућења и температура течења) и оксидациона стабилност (индукциони период) естара добијених од уља кукурузне цибре мања од оних код естара добијених од рафинисаног кукурузног уља. Цетански број етил-естара од уља цибре је испод минималне границе спецификоване стандардом ЕН 14214, док су својства хладног течења, јодни број и енергетски садржај повољнији за етил-естре него за метил-естре. Одређена су и својства мешавина Б5 и Б20 алкил-естара са дизел горивом са ултра-малим садржајем сумпора. Вредности киселинског броја мешавина Б5 су ниже од вредности за мешавине Б20 због разблаживања биодизела дизел горивом, али су и вредности киселинског броја мешавина Б20 у границама стандарда. Мешавине биодизела од кукурузног уља и дизел горива имају боља својства хладног течења и оксидациону стабилност од мешавина биодизела од уља цибре. Такође, примећена су супериорна

---

<sup>1</sup> Bosch Smoke Unit.



својства за мешавине етил-естара него за мешавине метил-естара. Коначно, горива својства алкил естара од уља цибре су погодна за употребу као биодизел гориво и за мешање са дизел горивом.

### **8.3 Горива својства биодизела од кукурузног уља и његових мешавина са дизел горивом**

Горива својства биодизела, која су значајна за његову употребу као гориво у моторима са унутрашњим сагоревањем, утичу на перформансе мотора, перформансе сагоревања и емисионе карактеристике. Бројна су истраживања горивих својстава биодизела од кукурузног уља и његових мешавина са конвенционалним дизел горивом у различитим запреминским односима.

Баламуруган (Balamurugan) и сарадници су оцењивали перформансе мотора (ефективни степен корисности и ефективна специфична потрошња енергије горива), перформансе сагоревања (температура издувних гасова, максимална топлотна снага, кумулативно ослобађање топлоте и максимални притисак у цилиндру) и емисионе перформансе (емисије CO, угљоводоника и NO<sub>x</sub> и густина дима) мешавина биодизела кукурузног уља са дизел горивом (у количинама биодизела од 10%, 20% и 30% в/в) (Balamurugan и сар. 2018). Закључено је да су вредности ефективног степена корисности и кумулативно ослобођене топлоте ниже за све мешавине горива у односу на вредности за чисто дизел гориво и да се оне смањују са повећањем удела биодизела у смеси. Ефективна специфична потрошња енергије горива је већа у случају мешавина горива у односу на чисто дизел гориво и повећава се са повећањем удела биодизела у мешавини. Температура издувних гасова и максимални притисак у цилиндру се смањују, а максимална топлотна снага повећава са уделом биодизела у мешавини. Емисије угљеник(II)-оксида и угљоводоника и густина дима за све мешавине су веће, а количина азотових оксида присутних у издувним гасовима мања у односу на чисто дизел гориво (Balamurugan и сар. 2018).

Биодизел кукурузног уља је намешан са дизел горивом у различитим уделима (20–100%) у циљу тестирања емисија и перформанси мешавина коришћењем једноцилиндричног четворотактног дизел мотора, као и поређења са перформансама добијеним са 100% дизел горивом (Д100) (Nagaraја и сар. 2016). Показало се да су својства добијеног биодизела у границама наведеним стандардом АСТМ Д6751 и да је емисија издувних гасова мања у односу на дизел гориво. У односу на чисто дизел гориво Д100, чист биодизел Б100 има 4% мању специфичну потрошњу горива, али 8,5% већи максимални ефективни степен корисности. У случају мешавина биодизела са дизел горивом, максимални ефективни степен корисности варира у опсегу 5,9–7,45% и већи је него код чистог дизел горива Д100. Емисије гасова, као што су угљеник(II)-оксид, угљеник(IV)-оксид, угљоводоници и азотови оксиди, биле су мање од 2,3% до 18,8% у случају горива Б100 у односу на дизел гориво, а топлотна снага чистог биодизела и његових мешавина за 16–35% мања него код дизел горива

Д100. Најбоље перформансе сагоревања и емисионе карактеристике показала је смеша Б60 (60% биодизела), па се може сматрати добром алтернативом дизел гориву без потребе модификација мотора.

Али (Ali) и Ибрахим (Ibrahim) су истраживали емисију издувних гасова гасно-турбинског мотора у случају три мешавине биодизела са млазним горивом ЈетА-1 у количинама 10% (Б10), 20% (Б20) и 50% (Б50) (Ali и Ibrahim 2016). Биодизел је добијен трансестерификацијом смеше уља кукуруза и памука. Измерени параметри перформанси мотора и емисија издувних гасова су упоређивани са параметрима чистог млазног горива ЈетА-1. Мала побољшања у перформансама мотора и значајна побољшања у емисији издувних гасова постижу се мешавином Б50. За ову мешавину је утврђено да се, у поређењу са млазним горивом ЈетА-1, статички потисак мотора повећава за 2% при нижим и средњим брзинама мотора, а смањује за 11% при великој брзини мотора. У поређењу са млазним горивом ЈетА-1, специфична потрошња мешавине је мања, а ефикасност мотора већа за 14%. У издувним гасовима је концентрација кисеоника већа за 6%, а емисије угљеник(II)-оксида, угљоводоника и сумпор(IV)-оксида мање за 5%, 37% и 75% редом, а емисије угљеник(IV)-оксида и азотових оксида веће за 11% и 27%, редом у поређењу са млазним горивом ЈетА-1.

Реди (Reddy) и Рају (Raju) су процењивали могућност употребе метил-естара добијених од кукурузног уља као горива у мотору са компресијским паљењем (Reddy и Raju, 2018). Због великог садржаја кисеоника и великог цетанског броја, ефикасност биодизела је већа од ефикасности конвенционалног дизел горива. Експерименти су спроведени са различитим мешавинама биодизела са дизел горивом (Б10, Б15, Б20 и Б25) у једноцилиндричним четворотактним дизел моторима. Све мешавине биодизела и дизел горива, а посебно мешавина Б20, имају бољи ефективни степен корисности и бољу специфичну потрошњу горива у поређењу са дизел горивом. Емисије издувних гасова су за све мешавине биодизела занемарљиво веће у односу на дизел гориво, али је димност значајно мања за све мешавине биодизела са дизел горивом у односу на чисто дизел гориво (Reddy и Raju, 2018).

Истраживање карактеристика сагоревања мешавина метил-естара кукурузног уља са дизелом горивом, које су претходно загрејане на температурама од 50 °C, 70 °C и 90 °C у једноцилиндричним, четворотактним, водено хлађеним и дизел моторима са директним убризгавањем горива показала су да је, на основу већег ефективног степена корисности и ниже специфичне потрошње горива, оптимална температура 70 °C (SenthilKumar и Loganathan 2016). На овој температури, топлотна снага, кашњење паљења и трајање сагоревања мешавина су мање од вредности за чисто дизел гориво. Кумулативна топлотна снага и масени удео сагорелих етил-естара кукурузног уља већи су него код дизел горива. Максимални притисак у цилиндру и брзина пораста притиска за мешавине метил-естара били су већи него код дизел горива.

Равичандран (Ravichandran) и сарадници проценили су перформансе и карактеристике емисија једноцилиндричних, четворотактних, ваздушно хлађених и дизел мотора са компресијским паљењем који користе биодизел од кукурузног уља (Б100) и његову мешавину са 75% дизел горива (Б25) (Ravichandran и сар. 2016). Ефективни степен корисности биодизела Б100 и мешавине Б25 при раду клипа са тороидном шупљином са пуним оптерећењем је већа, док су емисије угљеник(IV)-оксида, угљоводоника и дима мање у поређењу са дизел горивом. Емисије азотних оксида из тороидног мотора су веће него из мотора са хемисферичним радом клипа, што значи да перформансе и емисионе карактеристике мотора могу да се побољшају коришћењем одговарајуће коморе за сагоревање.

У неколико студија је изучавано присуство наночестица као адитива биодизелу у циљу побољшања његових горивих и емисионих својстава. Манигандан (Manigandan) и сарадници су помешали биодизел добијен из кукурузног уља са наночестицама  $\text{TiO}_2$  (5%) и  $\text{ZnO}$  (5%), уз додатак пентанола (2%) и нејонског сурфактанта Span80 (1%), како би се истражио њихов ефекат на ефикасност дизел мотора. За тестирана својства, попут густине, вискозности, цетанског броја, тачке течења, тачке замућења и топлотне вредности, показало се да постоји позитиван утицај додавања наночестица у мешавину биодизела. Емисије угљеник(II)-оксида, угљоводоника и азотних оксида су смањене значајно, и то за 26%, 37%, односно 19%, редом, због високог садржаја кисеоника у биодизелу у поређењу са дизел горивом (Manigandan и сар. 2019).

Мешавина биодизела од кукурузног уља са дизел горивом (оптимални однос 10:90) у коју су додате наночестице церијум-оксида као адитива истраживана је са аспекта физичкохемијских и емисионих својстава (Muruganantham и сар. 2021). Додатком оптималне количине (50 ppm) наночестица церијум-оксида, ефективни степен корисности је побољшан за 34,7%. Специфична потрошња горива и емисија азотних оксида су биле повећане, а остале емисије, као што су угљеник(II)-оксид и несагорели угљоводоници, смањују се са повећаним садржајем кисеоника у гориву због присуства адитива.

Наночестице силицијум-диоксида могу, такође, бити додате биодизелу добијеном од кукурузног уља у количинама 50–100 ppm као адитив (Saravankumar и сар. 2019). Истраживања емисионих својстава у једноцилиндричном четворотактном мотору са директним убризгавањем показала су да додавање наночестица, као оксидационог катализатора, гориву са 20% биодизела (Б20) има позитиван ефекат на емисију издувних гасова (смањена емисија угљеник(II)-оксида, угљоводоника и дима) у односу на гориво без адитива.

## **9. Еколошки, социо-економски и политички аспекти производње и употребе биогорива од кукурузног уља**

Готово да нема истраживања еколошких, социо-економских и политичких импликација производње биодизела од кукурузног уља. Међутим, исте импликације гајења кукуруза, производње кукурузног уља и производње етанола на бази кукуруза су темељно истражене (Condon и сар. 2015, Langpar и Wu 2011, Tiffany 2009) и могу да се користе за њихову процену у случају производње биодизела од кукурузног уља. Поред тога, спроведена су многа истраживања економских, еколошких и друштвених импликација производње и употребе биодизела из других сировина (Živković и сар. 2017). Може се очекивати да су ове импликације биодизела од кукурузног уља исте или сличне онима које се везују за биодизел произведен од других уљаних сировина из истоветних разлога, као што су: обновљивост биљних уља, инхерентно својство јестивих уља да доприносе контроверзи „храна или гориво“, зависност од агротехничких мера и допринос енергетској безбедности. Као обновљив ресурс, кукурузно уље може да допринесе супституцији необновљиве нафте, што ће ублажити климатске промене, јер угљеник(IV)-оксид настао сагоревањем биодизела у моторима са унутрашњим сагоревањем, који је доминантни гас са ефектом стаклене баште, троше биљке током фотосинтезе. Осим тога, потенцијалне еколошке и друштвене импликације повећане производње биодизела од кукурузног уља смањују не само емисију угљеник(IV)-оксида, већ и негативне утицаје на ваздух, воду, земљиште и биодиверзитет, подстичу пољопривредни раст и рурални економски развој итд. Међутим, коришћење кукурузног уља као сировине за производњу биодизела допринеће контроверзи „храна или гориво“, јер се кукурузно уље претвара у биогориво, док је глад широко распрострањена у свету. Поред тога, како се кукурузом тргује на међународним тржиштима, повећање производње биогорива у целом свету, утицаће на повећање цене енергије и кукуруза. Даље, пошто се кукуруз гаји као прехранбена култура уз модерну и велику механизовану пољопривреду са високим учинком, неколико еколошких проблема ће бити узроковано ослањањем на пестициде, употребом ђубрива (загађење водених токова) и великом потрошњом енергије. На крају, раст производње биодизела из кукурузног

уља може допринети енергетској безбедности друштвене заједнице и уско је повезан са пољопривредном производњом. Сви ови економски, еколошки и друштвени утицаји настају у свим фазама гајења и прераде кукуруза и производње биодизела, али доминирају процеси повезани са променом и интензивирањем коришћења земљишта (FAO 2008).

У производњи етанола од кукурузног зрна користи се само скроб присутан у зрну кукурузу, остављајући протеине, сирову масноћу и влакна као споредне производе који су познати, када се комбинују, као сува цибра са растворљивим материјама. Са сваким произведеним литром етанола, произведе се приближно 0,69 kg суве цибре са растворљивим материјама (Lammens и сар. 2012). Тренутно, сува цибра са растворљивим материјама се првенствено користи као обogaћена сточна храна, а приход која она доноси значајно побољшава економску одрживост производње етанола од кукурузног зрна (Hettinga и сар. 2009, Lammens и сар. 2012). Цена суве цибра са растворљивим материјама јако варира током последњих деценија од 70–330 долара по метричкој тони (Wang и сар. 2015b), што чини економију индустрије етанола нестабилном (RFA 2014, Hettinga и сар. 2009). Наиме, порастом производње етанола од кукурузног зрна, понуда све веће количине суве цибра са растворљивим материјама тржишту може да засити или надмаши потражњу за сточном храном. Поред тога, забринутост због негативних ефеката товљења животиња сувом цибром са растворљивим материјама може да ограничи потражњу за њом (Song 2013). Сви ови фактори могу негативно да утичу на тржишну цену суве цибра са растворљивим материјама, што би могло да угрози економски учинак производње етанола од кукурузног зрна (Hettinga и сар. 2009). Да би се повећала економска исплативост производње етанола од кукурузног зрна, неопходно је да се побољша вредност суве цибре са растворљивим материјама ширењем њене примене као сировине за производњу енергије, биогорива или хемикалија на биолошкој бази (Lammens и сар. 2012, Tavasoli и сар. 2009). Сува цибра са растворљивим материјама има висок садржај енергије, па је погодна сировина за производњу сингаса процесом гасификације (Kumar и сар. 2009, Tavasoli и сар. 2009), али је цена добијеног горива двоструко већа од цене конвенционалног бензина због високих капиталних трошкова (Swanson и сар. 2010). Пиролизом суве цибра са растворљивим материјама добија се био-уље, које може да се надогради у транспортно гориво (Lei и сар. 2011), али овај производ својим високим садржајем азота може да деактивира катализаторе током његове надоградње, што је утврђено за био-уља из сличних сировина (Mullen и сар. 2010a,b, Mullen и Boateng 2011, Wang и сар. 2013). Кукурузно уље екстраховано из суве цибре може да се употреби као сировина за добијање биодизела (Gu и сар. 2015, Moser и Vaughn 2012) и

биомлазног горива (Wang и сар. 2015b) у интегрисаној производњи са етанолом.

Амерички произвођачи етанола од кукурузног зрна почели су, од недавно, да уводе нову технологију у којој се кукурузно уље екстрахује из суве цибре, које може да се користи за производњу биодизела или биомлазног горива. Поред тога, издвајање кукурузног уља повећава тржишну вредност цибре у виду њене потенцијалне употребе као сточне хране, јер је одмашћена цибра подједнако добра храна за животиње као и оригинална сува цибра, док кукурузно уље може да се користи као сировина за производњу биогорива или хране. Питања која израђају из овог приступа коришћења кукурузног зрна су да ли и у којој мери ова технологија може помоћи да се произведу биогорива са нижим емисијама које су резултат коришћења земљишта и како емисије треба да буду алоциране с обзиром на то да се кукурузно уље производи заједно са етанолом. Недавно истраживање је показало да одговори зависе од тога чему се приписују смањене емисије – етанолу, биодизелу или кукурузном уљу (Taheripour и Tyner 2014). Размотрене су четири алтернативне опције расподеле емисија: 1) приписати додатну произведену енергију етанолу пошто је кукурузно уље копроизвод, 2) приписати биодизел од кукурузног уља биодизелу од сојиног уља пошто је биодизел обавезни производ, 3) поделити кредит од кукурузног уља између етанола и биодизела од сојиног уља пропорционално доприносу сваког производа потрошњи енергије и 4) претпоставити да је биодизел од кукурузног уља независан производ са сопственом производном линијом, тако да има нулто оптерећење од емисија везаних за коришћење земљишта. За процену индукованих емисија из коришћења земљишта услед производње етанола и биодизела новом технологијом коришћен је ГТАП-БИО модел (Taheripour и Tyner 2014). Спроведене симулације су потврдиле очекивање да ће екстракција кукурузног уља смањити индуковане емисије из коришћења земљишта услед укупне производње биогорива. Оне су, такође, показале да одабрани метод алокације за кукурузно уље може имати значајан утицај на процењене емисије промене намене земљишта. Емисије из производње етанола од кукуруза и биодизела од соје мало су укључене у сва четири сценарија, али су за кукуруз разлике међу сценаријима релативно мале. Биодизел од сојиног уља је укључен зато што је са биодизелом од кукурузног уља потребна мања количина биодизела од сојиног уља да би се испунио захтев Стандарда за обновљива горива<sup>1</sup>, а самим тим и мања пренамена маргиналног земљишта. Суштина је да се веће количине биогорива

---

<sup>1</sup> Renewable Fuel Standard (RFS).

производе са истих или мањих површина земљишта, тако да се укупне емисије везане за коришћење земљишта смањују.

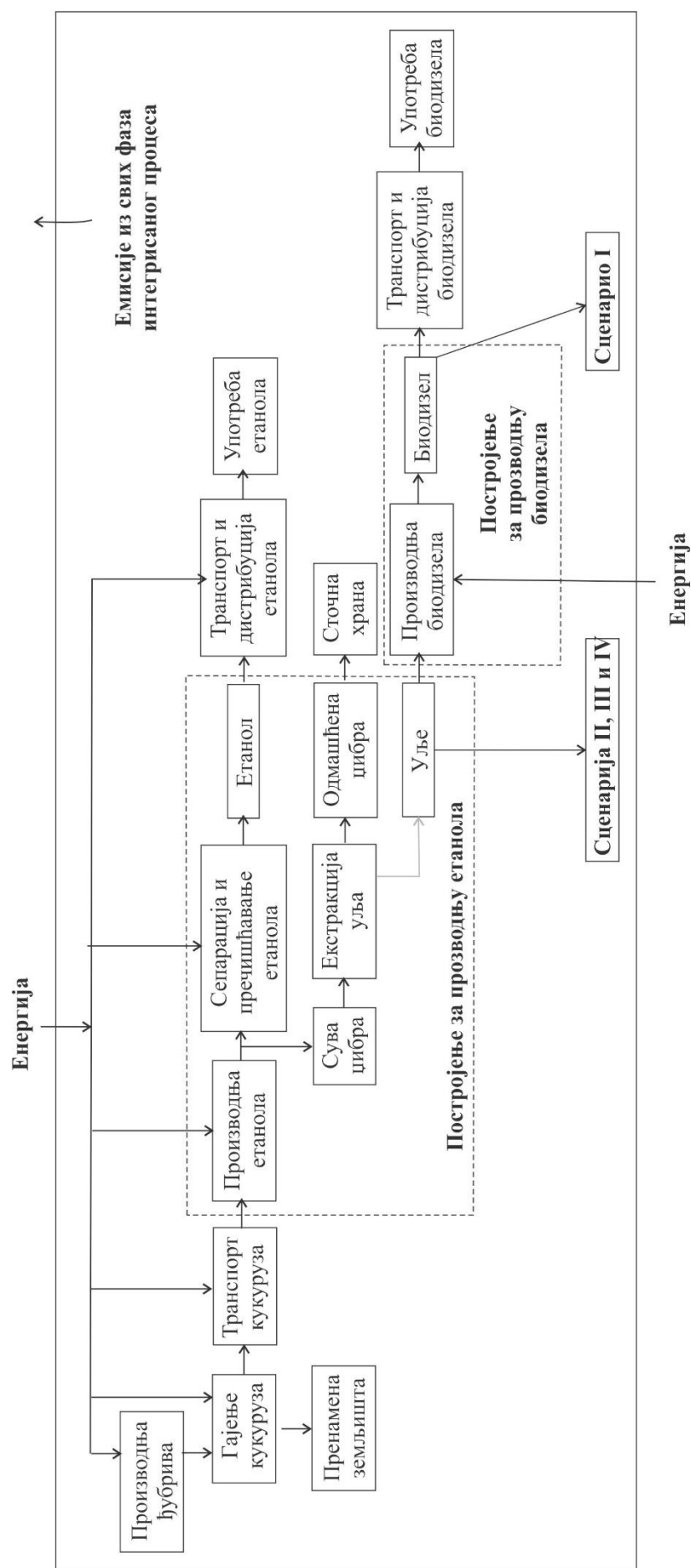
До сада су само Ванг (Wang) и сарадници указали на потребу за пажљивим приступом разматрању више производа (биоетанол, биодизел и сува цибра са растворљивим материјама) од једне сировине (кукуруз) приликом прецизне процене интензитета емисије гасова са ефектом стаклене баште у животном циклусу биоетанола и биодизела од кукурузног скроба и уља, редом, како би се избегло двоструко рачунање користи повезаних са њиховом производњом (Wang и сар. 2015a). Граница система обухвата све пољопривредне активности у гајењу кукуруза, производњу ђубрива, транспорт кукуруза до постројења за производњу етанола која укључује суво млевење, инпуте за производњу етанола и биодизела, производњу биодизела, транспорт етанола и биодизела и употребу ових горива у возилима, што се може видети на слици 9.1. Домаће и међународне пренамене земљишта повезане са производњом етанола од кукуруза су, такође, укључене и у потпуности приписане етанолу. Емисије гасова са ефектом стаклене баште рачунате су јавно доступним моделом GREETM (GREETM)<sup>1</sup>, који анализира потрошњу енергије, емисије гасова стаклене баште, потрошњу воде и емисије загађујућих супстанци у ваздух различитих технологија и транспортних горива (GREETM 2014).

У овом истраживању коришћене су четири методе третмана производа (Wang и сар. 2015a), које су назначене на слици 9.1 и табели 9.1: метода проширења граница система, метода маргиналне алокације, метода хибридне алокације и метода алокације енергије на нивоу процеса у циљу истраживања утицаја екстракције кукурузног уља на емисије гасова са ефектом стаклене баште у животном циклусу етанола и биодизела на бази кукурузног скроба и уља са избегавањем двоструког рачунање кредита од кукурузног уља као сировине за производњу биодизела. Поред одговарајућег обрачуна количине горива, свака метода избегава двоструко рачунање користи од замене биодизела од сојиног уља биодизелом од кукурузног уља.

Методом проширења граница система (позната као метода померања или метода супституције) настоји се да се прикажу стварни ефекти производње већег броја производа у једном процесу. Код ове методе прво се проширењем граница система одређују производи које треба заменити производима који нису горива, а затим потрошња енергије и оптерећења емисија које произилазе из производње иначе померених производа (Wang и сар. 2011). Сва оптерећења из укупне производње додељују се

---

<sup>1</sup> Greenhouse gases, Regulated Emissions, and Energy use in Transportation.



Слика 9.1 Граница система за интегрисану производњу етанола и биодизела од кукурузног зрна (адаптирано према Wang и сар. 2015a): сценарио I: биодизел од кукурузног уља истискује биодизел од сојиног уља, сценарио II: само енергија утрочена за екстракцију кукурузног уља додељује се уљу, сценарио III: алоцирање тржишних цена на суву цибру и енергетске производе (етанол и уље) и алокација енергије између етанола и уља и сценарио IV: расподела енергетског оптерећења производње етанола на етанол и суву цибру



Табела 9.1 Опис третмана производа различитим методама

| Фаза процеса                        | Метода проширења граница система                                         | Метода маргиналне алокације                                                       | Метода хибридне алокације                                                                                                            | Метода алокације на нивоу процеса                                                       |
|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| Гајење и транспорт кукуруза         | Сценарио I: Биодизел од кукурузног уља истискује биодизел од сојиног уља | Сценарио II: Само енергија утрочена за екстракцију кукурузног уља додељује се уљу | Сценарио III: Алокација тржишних цена на суву цибру и енергетске производе (етанол и уље) и алокација енергије између етанола и уља  | Сценарио IV: Расподела енергетског оптерећења производње етанола на етанол и суву цибру |
|                                     | Додељено етанолу                                                         | Додељено етанолу                                                                  | Најпре расподељено на суву цибру и енергетске производе алокацијом тржишних цена.                                                    | Додељено етанолу, сувој цибри и кукурузном уљу алокацијом енергије                      |
|                                     | Додељено етанолу                                                         | Додељено етанолу                                                                  | Алокација енергије коришћена за израчунавање појединачних оптерећења гасовима са ефектом стаклене баште за два енергетска производа. | Додељено етанолу, сувој цибри и кукурузном уљу алокацијом енергије                      |
| Сахарификација и ферментација       | Додељено етанолу                                                         | Додељено етанолу                                                                  |                                                                                                                                      | Додељено етанолу                                                                        |
| Дестилација и дехидратација етанола | Додељено етанолу                                                         | Додељено етанолу                                                                  |                                                                                                                                      | Додељено етанолу                                                                        |
| Екстракција кукурузног уља          | Додељено етанолу                                                         | Додељено етанолу                                                                  |                                                                                                                                      | Додељено биодизелу                                                                      |
| Сушење влажне цибре                 | Додељено етанолу                                                         | Додељено етанолу                                                                  |                                                                                                                                      | Додељено сувој цибри                                                                    |
| Производња биодизела                | Додељено етанолу                                                         | Додељено биодизелу                                                                | Додељено биодизелу                                                                                                                   | Додељено биодизелу                                                                      |
| Замењен кредит суве цибре           | Додељено етанолу                                                         | Додељено етанолу                                                                  | Неприменљиво                                                                                                                         | Неприменљиво                                                                            |
| Замењен кредит биодизела            | Додељено етанолу                                                         | Неприменљиво                                                                      | Неприменљиво                                                                                                                         | Неприменљиво                                                                            |

главном производу (етанолу), а кредити пријављују етанолу због замене конвенционалног производа копроизводом. На пример, кредит за замену биодизела од сојиног уља биодизелом од кукурузног уља додељује се етанолу, слично, етанол добија кредит од суве цибре као копроизвода која замењује сточну храну. Процењена потрошња енергије и процењена оптерећења емисија су кредити који се одузимају од укупне потрошње енергије и укупног оптерећења емисија у циклусу производње биогорива. Иако стандард ИСО 14040 заговара методу проширења граница система за анализу животног циклуса, њена примена је ограничена тешкоћама у идентификацији и квантификацији потенцијалних производа који ће бити замењени копроизводима (Wang и сар. 2011).

Метода маргиналне алокације подразумева да постројење за производњу етанола од кукурузног зрна производи етанол, док се екстракција кукурузног уља сматра маргиналном операцијом. Етанолу се приписује сва потрошња енергије у производњи, осим енергије која се троши за екстракцију кукурузног уља. Енергија и интензитет емисија гасова са ефектом стаклене баште биодизела од кукурузног уља односе се само на екстракцију кукурузног уља, процес производње биодизела и транспорт и употребу финалног производа биодизела као горива. Слично методи проширења граница система, етанолу се приписује кредит од суве цибре као копроизвода који замењује сточну храну.

Код методе хибридне алокације најпре се оптерећења за гајење кукуруза и потрошњу материјала и енергије у постројењу за добијање етанола распоређују између суве цибре и комбинованих енергетских производа, тј. кукурузног уља и етанола, постројења за производњу етанола коришћењем алокације просечних тржишних цена кукурузног уља, етанола и суве цибре на трогодишњем нивоу (USDA 2015, Wall Street Journal 2015). Оптерећење се, затим, распоређује на етанол и кукурузно уље алокацијом енергије. Овај хибридни приступ се користи зато што се сува цибра не сматра енергетским производом, за разлику од етанола и кукурузног уља.

Методом алокације на нивоу процеса израчунава се енергетски интензитет сваке операције и процеса у биорафинерији, као што су сахарификација, алкохолна ферментација, дестилација етанола, дехидратација етанола, упаравање течног дела цибре, сушење влажне цибре и производња биодизела (Kwiatkowski и сар. 2006). Затим се енергетска и емисиона оптерећења појединачних фаза биорафинеријског процеса унутар граница система додељују производу који је одговоран за постојање те фазе процеса. Ако се одређена фаза односи на већи број производа, оптерећења се расподељује на све њих на основу масеног или енергетског удела. На пример, етанолу се додељује сва енергија која се утроши у његовој сепарацији и дехидратацији, енергија која се утроши за добијање кукурузног уља приписује се кукурузном уљу, а енергија која се утроши на сушење влажне цибре додељује се сувој цибри. Енергија која се троши у другим процесима, као што је алкохолна ферментација, расподељује се на сва три производа алокацијом енергије. Исто

тако, оптерећења из пољопривредне производње кукуруза се деле између три производа на основу алокације енергије.

Резултати истраживања Ванга и сарадника показују да за биодизел од кукурузног уља, метода третмана производа има значајан утицај на ефекте емисије гасова са ефектом стаклене баште током животног циклуса (Wang и сар. 2015a). Емисије гасова са ефектом стаклене баште током животног циклуса биодизела од кукурузног уља су осетљивије на избор методе алокације производа, јер се производи значајно мања количина биодизела од количине етанола у процесу са сувим млевењем (Wang и сар. 2015a). Интензитет емисије гасова са ефектом стаклене баште у животном циклусу етанола одређен методама проширења граница система, маргиналне алокације и хибридне алокације су сличне (59–62 g CO<sub>2</sub>e/MJ). Иако етанол и сува цибра деле оптерећења гајења кукуруза и конверзије и у методи хибридне алокације и у методи алокације енергије на нивоу процеса, сува цибра носи веће оптерећење у случају друге методе, јер она има нижи енергетски садржај по продајној цени него етанол. Као резултат тога, по методи алокације на нивоу процеса, емисије гасова са ефектом стаклене баште током животног циклуса етанола су ниже за 46 g CO<sub>2</sub>e/MJ. Интензитет емисије гасова стаклене баште у животном циклусу биодизела од кукурузног уља процењене методама маргиналне, хибридне и алокације енергије на нивоу процеса биле су 14 g CO<sub>2</sub>e/MJ, 59 g CO<sub>2</sub>e/MJ и 45 g CO<sub>2</sub>e/MJ, редом. Са методом проширења граница система биодизел од кукурузног уља не оптерећује животну средину емисијама гасова са ефектом стаклене баште.

Ванг и сарадници су, такође, применом анализе осетљивости идентификовали пет кључних фактора, као што су: принос кукурузног уља, кредит због замене биодизела од сојиног уља биодизелом од кукурузног уља, кредит одмашћене суве цибре због замене сточне хране, потрошња енергије у производњи кукурузног уља и потрошња енергије у производњи биодизела од овог уља, који би могли значајно да утичу на емисије гасова са ефектом стаклене баште у животном циклусу етанола и биодизела, тј. све емисије које се односе на производњу, прераду, дистрибуцију и употребу горива (Wang и сар. 2015a). Ова анализа је показала да је према методи маргиналне алокације највећи утицај потрошње енергије за добијање кукурузног уља за производњу биодизела, док ниједан параметар није утицао више од 4% према методама хибридне алокације и алокације на нивоу процеса.

Ванг и сарадници верују да њихови резултати могу да утичу на то како треба да се поступа са овим биогоривом у оквиру две кључне политике у Сједињеним Америчким Државама – Стандарда за обновљива горива и Стандарда за ниско угљенична горива<sup>1</sup> (Wang и сар. 2015a). Према њима, важно је да регулаторне агенције и произвођачи биогорива размотре уочени утицај метода третмана производа на емисије гасова са ефектом стаклене

---

<sup>1</sup> Low Carbon Fuel Standard (LCFS).

баште, јер политика и регулатива могу да утичу и на тржиште и на производњу биогорива.

Полазећи са становишта да је избор правих сировина за производњу биодизела први корак ка његовој масовној производњи, Анвар (Anwar) је недавно објавио студију о стратегији избора сировине за производњу биодизела на основу економског, техничког и одрживог аспекта, коришћењем анализе различитих вишеструких критеријума одлучивања (Anwar 2021). Изабрано је шеснаест најпопуларнијих сировина, како јестивих, тако и нејестивих, које се у свету примењују у производњи биодизела, међу којима је истраживано и уље кукуруза. Поступак одабира правих сировина почиње утврђивањем садржаја уља, приноса уља (количине уља по хектару годишње), приноса биодизела и, као најважније, цене конверзије уља по литру биодизела. Највећи садржај уља имало је уље кокоса (63–65%), а најмањи уље соје (15–22%) и пиринча (15–23%). Иако се показало да уље кукуруза има најнижи годишњи принос уља од 172 l/ha, констатовано је да се са њим може остварити скоро највећи принос биодизела (99,48%), заједно са приносима добијеним из уља јатрофе (99,87%), лоја (99,3%) и отпадног коришћеног уља (99,38%). Ова студија је показала да цена производње биодизела зависи од више фактора, као што су трошкови сировина (инвестиција, период поврата и трошкови гајења и жетве), рада, складиштења и транспорта, као и да се цена рада не мења у тој мери да може значајно утицати на укупне трошкове производње биодизела. Највеће трошкове производње има биодизел добијен из уља кикирикија, и то 1,08 \$/l, а ови трошкови су у области 0,24–0,99 \$/l за случај осталих уљних сировина. Најмањи трошкови су израчунати за случај производње биодизела из уља јатрофе и понгамије (0,27 и 0,24 \$/l), док су из уља кукуруза они износили 0,52 \$/l. Изведена истраживања су била заснована на петнаест критеријума у процесу селекције сировина уз примену пет метода пондерисања, и то на основу економских (трошкови производње биодизела), техничких (физичкохемијска својства и маснокиселински састав) и аспекта од значаја за заштиту животне средине (одрживо коришћење земљишта за биљну производњу). Уље кокоса је најпогоднија сировина за производњу биодизела од јестивих уља, са 14 повољних од укупно 20 добијених резултата истраживања. На другом месту добро ранжираних уља нашла су се уља кукуруза, беле слачице и моринге, као и лој. Као најмање фаворизоване сировине у рангирању су отпадно коришћено и сојино уље. Значај ове опсежно урађене студије је у томе што она може помоћи доносиоцима одлука, као што су произвођачи мотора и инжењери у сектору истраживања и развоја, у анализи потенцијалних уљних сировина и избору прикладне одрживе сировине у процесу производње биодизела.

За успешна еколошка, социо-економска и политичка разматрања процеса производње биодизела из кукурузног уља, неопходно је дефинисати политику, циљеве, задатке, одговорне раднике и рокове за сваки део производног погона. Политика треба да има за циљ смањење или елиминисање било које емисије у ваздух и водене токове током целокупног производног процеса доследном

применом упутстава за употребу и добре производне праксе. Главни циљеви су да се спречи цурење сировог кукурузног уља из постројења за екстракцију, да се смањи ризик од емисије хексана у ваздух или воду, да се елиминише загађење отпадних вода чврстим отпадом и да се повећа ефикасност примарних таложника биоаугментацијом. Важни задаци су превентивно одржавање и хитне поправке на цевима, вентилима, сепараторима и резервоарима, редовна калибрација детектора хексана, сакупљање и одлагање чврстог отпада компостирањем и смањење садржаја уља у излазним отпадним водама.

Карактеристични параметри загађења у производњи кукуруза су слични онима за друге културе. Повећана употреба минералних ђубрива наноси еколошку штету, смањује квалитет воде за људску употребу и загађује водене токове. Примена пестицида загађује земљиште и водене токове, ствара отпорност на пестициде и повећава учесталост и цену третмана. Осим тога, енергија уграђена у хемикалије (ђубрива, агрохемикалије и метанол) мора бити укључена у процену животног циклуса биодизела од кукурузног уља. Неправилно управљање земљиштем узрокује ерозију земљишта, док крчење шума и дренажа земљишта смањује биодиверзитет. Коначно, производња биодизела, посматрана током целог животног циклуса, обично троши необновљиву енергију за рад машина у гајењу и преради сировина, екстракцији уља, производњи и пречишћавању биодизела, транспорту сировина, хемикалија и биодизела при дистрибуцији, што се мора узети у обзир при процени утицаја биодизела на животну средину.

Гадери (Ghaderi) и сарадници су предложили оквир за планирање, а затим и модел динамике система за проучавање, анализу интеракција и симулацију кључних фактора ланаца снабдевања биоетанолом и биодизелом кроз представљање реалне апликације са стварним подацима о њиховој производњи у САД (Ghaderi и сар. 2020). Предложени модел се може користити ради израде сценарија за истраживање одговарајућих опција политике и њихових могућих будућих ефеката на тржишни удео биоетанола и биодизела, као најважнијим транспортним биогоривима у САД. У циљу повећања тржишних удела биоетанола и биодизела и стварања разумне равнотеже између њих, спроводена је анализа осетљивости заснована на сценарију. Одлуке којима се бавила ова студија односиле су се на идентификовање кључних фактора и њихових образаца понашања у ланцима снабдевања биоетанолом и биодизелом, дизајнирање системске мапе ових ланаца снабдевања, њиховог тржишног удела и утврђивање начина за њихово повећање. Показано је да повећање производње уљарица и биодизела и смањење производње кукуруза и биоетанола резултира повећањем тржишних удела и биоетанола и биодизела, као и праведне равнотеже између њих. У раду су дате и импликације политике које се односе на повећање производње биогорива у САД и урађен је тест репродукције понашања ради валидације предложеног модела.

У последњих неколико деценија, проширена употреба биодизела и биоетанола утицала је на успостављање међусобне везе између тржишта

енергије и тржишта пољопривредних производа. Интеракција између будућих тржишта сирове нафте и будућих тржишта два пољопривредна производа, као што су кукуруз и соја, и истраживања биваријантних односа њихових будућих цена на берзи су употребљене у циљу примене ауторегресивног дистрибуираног модела кашњења (Zafeiriou и сар. 2018). Разлог због којег су коришћене будуће, а не тренутно важеће цене, је тај што оне укључују све информације доступне на тржишту пољопривредних производа, те су прикладније и ефикасније у идентификацији изненадних промена („шокова“) понуде и потражње у глобалној економији, укључујући економске кризе и промене девизних курсева. Значајни догађаји који утичу на цене сирове нафте и пољопривредних производа или промене у главним правцима енергетске политике могу да се одразе на модел процене. Цена сирове нафте утиче на цене пољопривредних производа који се користе у производњи биодизела, потврђујући интеракцију тржишта енергије и пољопривредних производа. Иако међусобне везе са тржиштима пољопривреде доводе до високих цена хране, истовремено повећање цена сировина може бити штетно за конкурентност биогорива на тржишту течних горива, захтевајући потребу за субвенционисањем и другим протекционистичким политикама. Коначни закључак везан за утицај цена енергије на цене сировина, тј. међусобне везе између тржишта енергије и пољопривредних производа, односи се на то да креатори политике у вези хране треба да обезбеде алат за предвиђање цена хране и спровођење политике хране у погледу еволуције цена енергије, како би, утичући на цене сирове нафте, промовисали биодизел или биоетанол.



## Литература

- Abbas, C., Ramelsberg, A. M., Beery, K., 2008. Extraction of phytosterols from corn fiber using green solvents. U.S. Patent 7,368,138.
- ABC Machinery, 2017. Corn oil production process. ABC Machinery. <http://www.bestoilmillplant.com/corn-oil-production-process.html>.
- Abdallah, H. A, 2017. Review on catalytic membranes production and applications. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, 12, 136–156. <https://doi.org/10.9767/bcrec.12.2.462.136-156>.
- Abdulkadir, M., Abubakar, G. I., 2011. Production and refining of corn oil from hominy feed a by-product of dehulling operation. *ARNP Journal of Engineering and Applied Science* 6, 22–28.
- Abo El-Enin, S. A., Attia, N. K., El-Ibiari, N. N., El-Diwani, G. I., El-Khatib, K. M., 2013. In-situ transesterification of rapeseed and cost indicators for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 18, 471–477. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.033>.
- Abouziena, H. E., El-Saeid, M. H., El-Said Amin, A. A., 2015. Water loss by weeds: a review. *International Journal of Chemtech Research* 7, 323–336. [http://sphinxesai.com/2015/ch\\_vol7\\_no1](http://sphinxesai.com/2015/ch_vol7_no1).
- Abukhadra, M. R., Adlii, A., Jumah, M. N. B., Othman, S. I., Alruhaimi, R. S., Salama, Y. F., Allam, A. A., 2021. Sustainable conversion of waste corn oil into biofuel over different forms of synthetic muscovite based K<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> sodalite as basic catalysts; characterization and mechanism. *Materials Research Express* 8, 065502. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac0367>.
- Aca-Aca, G., Loría-Bastarrachea, M. I., Ruiz-Treviño, F. A., Aguilar-Vega, M., 2018. Transesterification of soybean oil by PAAc catalytic membrane: sorption properties and reactive performance for biodiesel production. *Renewable Energy* 116, 250-257.
- Adeola, O., Bajjalieh, N. L., 1997. Energy concentration of high-oil corn varieties for pigs. *Journal of Animal Science* 75, 430–436. <https://doi.org/10.2527/1997.752430x>.
- Adesoji, A. G., Abubakar, I. U., Ishaya, D. A., 2010. Crop residue management for nutrient recycling: overview. In: *Re-strategizing nigerian agriculture in a rapidly*



- changing climatic conditions for sustainable food security, Akinlade, J.A., Ogunwale, A.B., Asaolu, V.O., Aderinola, O.A., Ojebiyi, O.O., Rafiu, T.A. (eds.), Proceedings of the 44th Annual Conference of the Agricultural Society of Nigeria (ASN), Ladoke Akintola University of Technology, Ogbomosho, Oyo State, Nigeria, pp. 1153–1156.
- Adewuyi, A., 2020. Challenges and prospects of renewable energy in Nigeria: A case of bioethanol and biodiesel production. *Energy Reports* 6, 77–88. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2019.12.002>.
- Adhikari, S., Nam, H., Chakraborty, J. P., 2018. Conversion of solid wastes to fuels and chemicals through pyrolysis. In: Waste biorefinery. Bhaskar, T., Pandey, A., Mohan, S. V., Lee, D.-J., Khanal, S.K. (eds). Elsevier, pp. 239–263. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63992-9.00008-2>
- Afsharizadeh, M., Mohsennia, M., 2021. Novel rare-earth metal oxides-zirconia nanocatalysts for biodiesel production from corn oil and waste cooking oil. *Fuel* 304, 121350. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121350>.
- Aggarwal, A., Ezaki, B., Munjal, A., Tripathi, B. N., 2015. Physiology and biochemistry of aluminum toxicity and tolerance in crops. In: Stress responses in plants. Tripathi, B. N., Müller, M. (eds), Springer International Publishing Switzerland, Basel. [http://www.10.1007/978-3-319-13368-3\\_2](http://www.10.1007/978-3-319-13368-3_2).
- Aghababaie, M., Beheshti, M., Razmjou, A., Bordbar, A.-K., 2019. Two phase enzymatic membrane reactor for the production of biodiesel from crude *Eruca sativa* oil, *Renewable Energy* 140, 104–110. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.03.069>.
- Aghbashlo, M., Tabatabaei, M., Hosseinpour, S., 2018. On the exergoeconomic and exergoenvironmental evaluation and optimization of biodiesel synthesis from waste cooking oil (WCO) using a low power, high frequency ultrasonic reactor. *Energy Conversion and Management* 164, 385–398. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.02.086>.
- Aghel, B., Mohadesi, M., Razmehgir, M. H., Gouran, A., 2022. Biodiesel production from waste cooking oil in a micro-sized reactor in the presence of cow bone-based KOH catalyst. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-02262-7>. Article in Press
- Ahmad, S.Q., Khan, S., Ghaffar, M., Ahmad, F., 2011. Genetic diversity analysis for yield and other parameters in maize (*Zea mays* L.) genotypes. *Asian Journal of Agricultural Science* 3(5), 385–388. <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.1067.9903&rep=rep1&type=pdf>.
- Ahmed, M., Abdullah, A., Patle, D.S., Shahadat, M., Ahmad, Z., Athar, M., Aslam, M., Vo, D.-V. N., 2022. Feedstocks, catalysts, process variables and techniques

- for biodiesel production by one pot extraction transesterification: a review. *Environmental Chemistry Letters*. 20, 335-378. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01358-w>.
- Ahorsu, R., Medina, F., Magda Constantí, M., 2018. Significance and challenges of biomass as a suitable feedstock for bioenergy and biochemical production: a review. *Energies* 11, 3366. <https://doi.org/10.3390/en11123366>.
- Ai, Y., Jane, J., 2016. Macronutrients in corn and human nutrition. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 15, 581–598. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12192>.
- Al-Fedhli, S. A.-A., 2008. Thermal requirements for the growth of agricultural crops. *Uruk Journal of Human Sciences* 1, 44-60.
- Alhassan, Y., Kumar, N., Bugaje, I. M., Pali, H. S., Kathkar, P., 2014. Co-solvents transesterification of cotton seed oil into biodiesel: effects of reaction conditions on quality of fatty acids methyl esters. *Energy Conversion and Management* 84, 640-648. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.04.080>.
- Ali, A. H. H., Ibrahim, M. N., 2016. Performance and environmental impact of a turbojet engine fueled by blends of biodiesels. *International journal of Environmental Science and Technology* 14, 1-10. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1228-4>.
- Ali, A., Ullah, S., 2012. Effect of nitrogen on achene protein, oil, fatty acid profile, and yield of sunflower hybrids. *Chilean Journal of Agricultural Research* 72, 564–567. <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-58392012000400016>.
- Ali, M. A. M., Gimbut, J., Lau, K. L., Cheng, C. K., Vo, D.-V. N., Lam, S. S., Yunus, R. M., 2020. Biodiesel synthesized from waste cooking oil in a continuous microwave assisted reactor reduced PM and NOx emissions. *Environmental Research* 185, 109452. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109452>.
- Ali, S. D., Javed, I. N., Rana, U. A., Nazar, M. F., Ahmed, W., Junaid, A., Pasha, M., Nazir, R., Nazir, N., 2017. Novel SrO-CaO mixed metal oxides catalyst for ultrasonic-assisted transesterification of *Jatropha* oil into biodiesel. *Australian Journal of Chemistry* 70, 258–264. <https://doi.org/10.1071/CH16236>.
- Aliyu, D. F., Ismail, S., Rabi, S. M., Yusuf, O. I., 2019. Evaluation of economic importance of locally produced manure over inorganic fertilizer for maize production: Vegetative performance and cost implication. *American Journal of Molecular Biology* 9, 64–74. <https://doi.org/10.4236/ajmb.2019.92006>.
- Alptekin, E., Canakci, M., Sanli, H., 2014. Biodiesel production from vegetable oil and waste animal fats in a pilot plant. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 34, 2146–2154. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.07.019>.

- Al-Saadi, A., Bobby Mathan, B., He, Y., 2020. Esterification and transesterification over SrO–ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a novel bifunctional catalyst for biodiesel production. *Renewable Energy* 158, 388–399. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.05.171>.
- Alviso, D., Saab, E., Clevenot, P., Romano, S. D., 2020. Flash point, kinematic viscosity and refractive index: variations and correlations of biodiesel–diesel blends. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering* 42, 1–15. <https://doi.org/10.1007/s40430-020-02428-w>.
- Amarante, R. C. A., Oliveira, P. M., Schwantes, F. K., Morón-Villarreyes, J. A., 2014. Oil extraction from castor cake using ethanol: kinetics and thermodynamics. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 53, 16, 6824–6829. <https://doi.org/10.1021/ie500508n>.
- Anand, K., Sharma, R. P., Mehta, P. S., 2011. A comprehensive approach for estimating thermo-physical properties of biodiesel fuels. *Applied Thermal Engineering* 31, 235–242. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2010.09.003>.
- Andrae, J. G., Hunt, J. G., Duckett, S. K., Kennington, L. R., Feng, P., Owens, F. N., Sonduland, S., 2000. Effect of high-oil corn on growth performance, diet digestibility, and energy content of finishing diets fed to beef cattle. *Journal of Animal Science* 78, 2257–2262. <https://doi.org/10.2527/2000.7892257x>.
- Andressa, K., Cassiana, P., Hoscheid, J., Tiuman, T. S., Gonçalves, J. E., Cardozo-Filho, L., da Silva, E. A., 2017. Candeia (*Eremanthus erythropappus*) oil extraction using supercritical CO<sub>2</sub> with ethanol and ethyl acetate cosolvents. *Journal of Supercritical Fluids* 128, 323–330. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.03.029>.
- Antoniassi, R., Esteves, W., Meirelles, A. J. D., 1998. Pretreatment of corn oil for physical refining. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 75, 1411–1415. <https://doi.org/10.1007/s11746-998-0191-8>.
- Anwar, M., 2021. Biodiesel feedstocks selection strategies based on economic, technical, and sustainable aspects. *Fuel* 283, 119204. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119204>.
- Araus, J. L., Serret, M. D., Edmeades, G. O., 2012. Phenotyping maize for adaptation to drought. *Frontiers in Physiology* 3, 305. <https://doi.org/10.3389/fphys.2012.00305>.
- Ardebili, S. M. S., Ge, X., Cravotto, G., 2019. Flow-mode biodiesel production from palm oil using a pressurized microwave reactor. *Green Processing and Synthesis* 8, 8–14. <https://doi.org/10.1515/gps-2017-0116>.
- Ariel, J. R. C., Durán, N. P., Sánchez, J. de J., Ron, J. P., Raymundo, D. G. E., Eguiarte, G., Holland, J. B., Medina, G. G., 2008. Climatic adaptation and

- ecological descriptors of 42 Mexican maize races. *Crop Science* 48, 1502–1512. <https://doi.org/10.2135/cropsci2007.09.0518>.
- Arnold, L. K., Rowe, W. E., 1956. Extraction of corn oil by three petroleum solvents. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 33, 396–399. <https://doi.org/10.1007/BF02630765>.
- Arpia, A. A., Chen, W. H., Lam, S. S., Rousset, P., de Luna, M. D. G., 2021. Sustainable biofuel and bioenergy production from biomass waste residues using microwave-assisted heating: a comprehensive review. *Chemical Engineering Journal* 403, 126233. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126233>.
- Ashgan Abou Gabal, A., Amera Zaitoun, F., 2015. Seed oil content and fatty acids composition of maize under heat and water stress. *Alexandria Science Exchange Journal* 36, 274–280. <https://doi.org/10.21608/ASEJAIQJSAE.2015.2915>.
- Atabani, A. E., Mahlia, T. M. I., Masjuki, H. H., Badruddin, I. A., Yussof Hafizuddin, W., Chong, W. T., Lee, K. T., 2013a. A comparative evaluation of physical and chemical properties of biodiesel synthesized from edible and non-edible oils and study on the effect of biodiesel blending. *Energy* 58, 296–304. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.05.040>.
- Atabani, A. E., Silitonga, A. S., Ong, H. C., Mahlia, T. M. I., Masjuki, H. H., Badruddin, I. A., Fayaza, H., 2013b. Non-edible vegetable oils: a critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. *Renewable Sustainable Energy Reviews* 18, 211–245. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.013>.
- Atadashi, I. M., 2015. Purification of crude biodiesel using dry washing and membrane technologies. *Alexandria Engineering Journal* 54, 1265–1272. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2015.08.005>.
- Athar, M., Zaidi, S., Hassan, S. Z., 2020. Intensification and optimization of biodiesel production using microwave-assisted acid-organo catalyzed transesterification process, *Scientific Reports* 10, 21239. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-77798-1>.
- ATSDR, 1997. Toxicological profile for hexane, draft for public comment. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.
- Aydeniz Güneşer, B., Yılmaz, E., Ok, S., 2017. Cold pressed versus refined winterized corn oils: quality, composition and aroma. *Grasas y Aceites* 68, 103989/gya1168162 2017. <http://orcid.org/0000-0003-1527-5042>.
- Azevedo, A. Q. P. L., Juchen, P. T., Hamerski, F., Ramos, L. P., Santos, A. F., Corazza, M. L., 2021. Corn germ oil extraction with compressed propane

- compared with Soxhlet extraction. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* <https://doi.org/10.1007/s43153-021-00184-5>.
- Azmir, J., Zaidul, I. S. M., Rahman, M. M., Sharif, K. M., Sahena, F., Jahurul, M. H. A., Mohamed, A., 2014. Optimization of oil yield of *Phaleria macrocarpa* seed using response surface methodology and its fatty acids constituents. *Industrial Crops and Products* 52, 405–412. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.11.009>
- Babić, V., Ivanović, M., Babić, M., 2012. Nastanak i evolucija kukuruza i putevi uvođenja u naše krajeve. *Ratarstvo i povrtarstvo* 49, 92–104. <https://doi.org/10.5937/ratpov49-1354>.
- Badday, A. S., Abdullah, A. Z., Lee, K.-T., 2013a. Ultrasound-assisted transesterification of crude *Jatropha* oil using alumina-supported heteropolyacid catalyst. *Applied Energy* 105, 380–388. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.01.028>.
- Badday, A. S., Abdullah, A. Z., Lee, K.-T., 2013b. Optimization of biodiesel production process from *jatropha* oil using supported heteropolyacid catalyst and assisted by ultrasonic energy. *Renewable Energy* 50, 427–432. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.07.013>.
- Badday, A. S., Abdullah, A. Z., Lee, K.-T., 2013c. Ultrasound-assisted transesterification of crude *Jatropha* oil using cesium doped heteropolyacid catalyst: interactions between process variables. *Energy* 60, 283–291. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.08.002>.
- Badenes, S. M., Lemos, F., Cabral, J. M., 2011. Performance of a cutinase membrane reactor for the production of biodiesel in organic media. *Biotechnology and Bioengineering* 108, 1279–1289. <https://doi.org/10.1002/bit.23054>.
- Badnore, A. U., Jadhav, N. L., Pinjari, D. V., Pandit, A. B., 2018. Efficacy of newly developed nano-crystalline calcium oxide catalyst for biodiesel production. *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification* 133, 312–319. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.09.007>.
- Badu-Apraku, B., Fakorede, M. A. B., Menkir, A., Sanogo, D., 2012. Conduct and management of maize field trials. *International Institute of Tropical Agriculture (IITA)*. Ibadan, Nigeria, p. 59. <http://hdl.handle.net/10883/1376>.
- Bagi, F., Bodnar, K., 2012. *Fitomedicina*. Univerzitet u Novom Sadu, Poljoprivredni fakultet. Novi Sad.
- Balamurugan, T., Arun, A., Sathishkumar, G. B., 2018. Biodiesel derived from corn oil – a fuel substitute for diesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 94, 772–778. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.048>.

- Balasubramaniyan, P., Plalaniappan, S. P., 2017. Principle and practice of agronomy. 2<sup>nd</sup> ed., Agrobios, Jodhpur, India.
- Balem, Z., Modolo, A. J., Trezzi, M. M., Vargas, T. O., Baesso, M. B., Brandelero, E. M., Trogello, E., 2014. Conventional and twin-row spacing in different population densities for maize (*Zea mays* L.). African Journal of Agricultural Research 23, 1787–1792. <https://doi.org/10.5897/AJAR2014.8714>.
- Balke, D.T., 2006. The production of higher value food ingredients from white mustard via aqueous extraction. Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, University of Toronto, Canada.
- Banković-Ilić, I. B., Stamenković, O. S., Veljković, V. B., 2012. Biodiesel production from non-edible plant oils. Renewable and Sustainable Energy Reviews 16, 3621–3647. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.03.002>.
- Banković-Ilić, I. B., Stojković, I. J., Stamenković, O. S., Veljković, V. B., Hung, Y.-T., 2014. Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews 32, 238–254. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.038>.
- Barekati-Goudarzi, M., Boldor, D., Nde, D. B., 2016. In-situ transesterification of seeds of invasive Chinese tallow trees (*Triadica sebifera* L.) in a microwave batch system (GREEN3) using hexane as co-solvent: biodiesel production and process optimization. Bioresource Technology 201, 97-104. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.11.028>.
- Baroutian, S., Aroua, M. K., Abdul Aziz, A. R., Sulaiman, N. M. N., 2012. TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Membrane reactor equipped with a methanol recovery unit to produce palm oil biodiesel. International Journal of Energy Research 36, 120-129. <https://doi.org/10.1002/er.1784>.
- Baroutian, S., Aroua, M. K., Raman, A. A. A., Sulaiman, N. M. N., 2011. A packed bed membrane reactor for production of biodiesel using activated carbon supported catalyst. Bioresource Technology 102, 1095–1102. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.076>.
- Barredo-Damas, S., Alcaina-Miranda, M. I., Bes-Piá, A., Iborra-Clar, M. I., Iborra-Clar, A., Mendoza-Roca, J. A., 2010. Ceramic membrane behavior in textile wastewater ultrafiltration. Desalination 250, 623–628. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.037>.
- Barrera-Arellano, D., Badan-Ribeiro, A. P., Serna-Saldivar, S. O., 2019. Corn oil: composition, processing, and utilization. In: Corn – chemistry and technology, third ed. Serna-Saldipp. var, S. O. (ed.), Woodhead Publishing, Cambridge, USA, and Kidlington, UK, pp. 593–613.

- Barrios, V. A., Olmos, D. A., Noyola, R. A., Lopez-Munguia, C. A., 1990. Optimization of an enzymatic process for coconut oil extraction. *Oleagineux* 45, 35–42.
- Bashir, O. F., Khalili, F. I., Sweileh, B. A., 2014. Combustion and emission characteristics of straight vegetable oils and diesel fuel blends. *Jordan Journal of Chemistry* 9, 134–147. <https://doi.org/10.12816/0026475>.
- Bassey, E. U., Onyinyechi, J. K., 2019. Crop water requirements during growth period of maize (*Zea mays* L.) in a moderate permeability soil on coastal plain sands. *International Journal of Plant Research* 9, 1–7. <https://doi.org/10.5923/j.plant.20190901.01>.
- Bastiaans, L. 2010. Crop rotation and weed management. *Proceedings of 15th EWRS Symposium*, pp. 244–245, 12–15 July, Kaposvar, Hungary.
- Basyouny, M. G., Abukhadra, M. R., Alkhaledi, K., El-Sherbeeney, A. M., El-Meligy, M. A., Soliman, A. T. A., Luqman, M., 2021. Insight into the catalytic transformation of the waste products of some edible oils (corn oil and palm oil) into biodiesel using MgO/clinoptilolite green nanocomposite. *Molecular Catalysis* 500, 111340. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111340>.
- Bateni, H., Saraeian, A., Able C., 2017. A comprehensive review on biodiesel purification and upgrading. *Biofuel Research Journal* 4, 668–690. <https://doi.org/10.18331/BRJ2017.4.3.5>.
- Bear-McGuinness, L., 2018. Pressurized *n*-propane shows promise as extraction method for hemp seed oil. *Analytical cannabis: extraction, science, testing*. <https://www.analyticalcannabis.com/articles/pressurized-n-propane-shows-promise-as-extraction-method-for-hemp-seed-oil-310067>.
- Bebić, Z., Jakovljević, J., Dokic-Baucal, Lj., 2000. Supercritical fluid extraction of wet milled corn germ with carbon dioxide (SC-CO<sub>2</sub>): composition and quality of defatted residue and protein isolate. *Hemijska Industrija* 54, 157–161.
- Bekavac, G., Purar, B., Jocković, Đ., Stojaković, M., Ivanović, M. I., Malidža, G., 2010. Proizvodnja kukuruza u uslovima globalnih klimatskih promena. *Ratarstvo i povrtarstvo* 47, 443–450.
- Bekrić, V., 1997. Upotreba kukuruza. Institut za kukuruz, Beograd-Zemun.
- Bello, A. M., Yacob, A. R., 2021. Kinetics of corn oil methanolysis reaction over nano-modified mesoporous gamma alumina catalyst. *Physical Chemistry Research* 9, 137–149. <https://doi.org/10.22036/PCR.2020.243966.1812>.
- Bello, K., 2018. Development and optimization of novel heterogeneous catalysts for in situ transesterification of vegetable oils into biodiesel. *AIP Conference Proceedings* 2039, 020015. <https://doi.org/10.1063/1.5078974>.

- Bender, R. R., Haegele, J. W., Ruffo, M. L., Below, F. E., 2013. Nutrient uptake, partitioning, and remobilization in modern, transgenic insect-protected maize hybrids. *Agronomy Journal* 105, 161–170. <https://doi.org/10.2134/agronj2012.0352>.
- Benz, F. B., 2001. Archaeological evidence of teosinte domestication from Guila Naquitz, Oaxaca. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 98, 2104–2106. <https://doi.org/10.1073/pnas.98.4.2104>.
- Bhargavi, G., Nageswara Rao, P., Renganathan, S., 2018. Production of biodiesel from *Thespesia populnea* seed oil through rapid in situ transesterification - an optimization study and assay of fuel properties. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 330, 012046. .
- Bhattacharjee, P., Singhal, R. S., Tiwari, S. R., 2006. Supercritical carbon dioxide extraction of cottonseed oil. *Journal of Food Engineering* 79 892–899. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.03.009>.
- Bi, Y.-G., Wu, S.-S., 2013. Orthogonal optimization of ultrasound-assisted ionic liquid transesterification of oil biodiesel. *Advanced Materials Research* 791–793, 196–199. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.791-793.196>.
- Biberdžić, M., Barać, S., Deletić, N., Stojković, S., Knežević, B., Lalević, D., Đekić, V., 2019. The influence of the acid soils tillage system on winter wheat and maize yield. *Proceedings of the Sixth International Conference “Research people and actual tasks on multidisciplinary sciences”*, Vol. 1, pp. 23–27, 12-15 Jun, Lozenec, Bulgaria.
- Biberdžić, M., Jovović, Z., Barać, S., Maksimović, G. J., 2012. Corn yield in dependence on climatic conditions of the year. *Proceedings of the International Symposium for Agriculture and Food, Book of Abstracts*, pp. 20–24. 12–14 December, Skopje, Republic of Macedonia.
- Biberdžić, M., Jovović, Z., Lazović, D., Deletić, N., 2000a. Dinamika formiranja lisne površine kukuruza u zavisnosti od genotipa i roka setve. *Selekcija i semenarstvo* 7, 73–76.
- Biberdžić, M., Lazović, D., Jovović, Z., Barać, S., Ilić, T., 2001. Prinos hibrida kukuruza u zavisnosti od deficita padavina u vegetacionom periodu. *Agroznanje* 2, 58–64.
- Biberdžić, M., Lazović, D., Jovović, Z., Deletić, N., 2000b. Pouzdanost nekih metoda u određivanju dužine trajanja fenofaza kukuruza. *Poljoprivreda i šumarstvo* 46, 91–96.
- Biberdžić, O. M., Barać, R. B., Lalević, N. D., Stojilković, V. J., Knežević, P. B., Beković, K. D., 2018a. Uticaj tipa i sabijenosti zemljišta na prinos kukuruza.



- Journal of Agricultural Sciences 63, 323–334.  
<https://doi.org/10.2298/JAS1804323B>.
- Biberdžić, M., Barać, S., Jovović, Z., Dugalić, G., Lazović, D., Deletić, N., 2004. Uticaj roka setve i vremena osnovne obrade na prinos kukuruza na smonici. *Zemljište i biljka* 53, 63–70.
- Biberdžić, M., Stojilković, J., Barać, S., Djikić, A., Prodanović, D., Lalević, D., 2018b. The influence of hybrids and sowing term on yield and dry down of corn grain. *Genetika* 50, 959–970. <https://doi.org/10.2298/GENSR1803959B>.
- Bilgin, O., Orak, H. H., Korkut, K. Z., Baser, Đ., Orak, A., Balkan, A., 2010. Interrelationships among some quality characteristics in dent corn (*Zea mays* L.). *Cereal Research Communications* 38, 233–242. <https://doi.org/10.1556/CRC>.
- Binder, D. L., Sander, D. H., Walters, D. T., 2000. Maize response to time of nitrogen application as affected by level of nitrogen deficiency. *Agronomy Journal*, 92 1228–1236. <https://doi.org/10.2134/agronj2000.9261228x>.
- Birla, A., Singh, B., Upadhyay, S.N., Sharma, Y.C., 2012. Kinetics studies of synthesis of biodiesel from waste frying oil using a heterogeneous catalyst derived from snail shell. *Bioresource Technology* 106, 95–100. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.065>.
- Blanchard, P. H., 1992. Wet milling. In: *Technology of corn wet milling (and associated processes)*. Industrial Chemistry Library Vol. 4. Elsevier Publishers, Amsterdam-London-New York-Tokyo, pp. 92–93. <https://doi.org/10.1002/star.19920441117>.
- Blažić, M., 2006. Uticaj različitih azotnih đubriva na prinos i kvalitet zrna kukuruza. Magistarska teza, Poljoprivredni fakultet, Beograd–Zemun.
- Bocevska, M., Karlović, D., Turkulov, J., Pericin, D., 1993. Quality of corn germ oil obtained by aqueous enzymatic extraction. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 70, 1273–1277. <https://doi.org/10.1007/BF02564241>.
- Bocevska, M., Karlović, Dj., Turkulov, J., 1992. Enzymatic extraction of corn germ oil. *Proceedings of the World Conference on Oilseed Technology and Utilization*. Applewhite, T. H. (ed.), pp. 470–474. 13-18 September, Budapest, Hungary, AOCS Press, Champaign.
- Bokhari, A., Yusup, S., Asif, S., Chuah, L. F. Michelle, L. Z. Y., 2020. Process intensification for the production of canola-based methyl ester via ultrasonic batch reactor: optimization and kinetic study. In *Bioreactors: Sustainable Design and Industrial Applications in Mitigation of GHG Emissions*, Singh, L., Yousuf, A. (eds.), Elsevier, pp. 27–42. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821264-6.00003-6>.

- Boocock, D. G. B., Konar, S. K., Mao, V., Sidi, H., 1996. Fast one-phase oil-rich processes for the preparation of vegetable oil methyl esters. *Biomass and Bioenergy* 11, 43–50. [https://doi.org/10.1016/0961-9534\(95\)00111-5](https://doi.org/10.1016/0961-9534(95)00111-5).
- Borton, J., Lopez, F. D. N., Doan, L., Holmes, W. E., Benson, T. J., 2019. Conversion of high free fatty acid lipid feedstocks to biofuel using triazabicyclodecene catalyst (homogeneous and heterogeneous). *Energy Fuels* 33, 3322–3330. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00359>.
- Brankov, M., Simić, M., Dragičević, V., Kresović, B., 2017. Integrirani sistem suzbijanja korova u kukuruzu: značaj plodoreda, hibrida kukuruza i herbicida. *Acta herbologica* 26, 95–101. <https://doi.org/10.5937/ActaHerb1702095B>.
- Brekke, O. L., Weinecke, L. A., 1964. Corn dry-milling: A comparative evaluation of commercial degerminator samples. *Cereal Chemistry* 41, 321–327.
- Brekke, O. L., Weinecke, L. A., Boyd, J. N., Griffin, E. L., 1963. Corn dry milling: effects of first temper moisture, screen perforation, and rotor speed on Beall degerminator throughput and products. *Cereal Chemistry* 40, 423–29.
- Brignole, E., Pereda, S., 2013. Phase equilibrium engineering. *Supercritical fluid science and technology*, vol. 3. Elsevier, Amsterdam, pp. 2–331.
- Buasri, A., Inkaew, T., Kodephun, L., Yenying, W., Loryuenyong, V., 2015a. Natural hydroxyapatite (NHAp) derived from pork bone as a renewable catalyst for biodiesel production via microwave irradiation. *Key Engineering Materials* 569, 216–220. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.659.216>.
- Buasri, A., Rattanapan, T., Boonrin, C., Wechayan, C., Loryuenyong, V., 2015b. Oyster and Pyramidella shells as heterogeneous catalysts for the microwave-assisted biodiesel production from *Jatropha curcas* oil. *Journal of Chemistry* 578625. <https://doi.org/10.1155/2015/578625>.
- Buchanan, C. M., Buchanan, N. L., Debenham, J. S., Shelton, M. C., Wood, M. D., Visneski, M. J., Aruugumam, B. K., Sanders, J. K., Lingerfelt Jr., L. R., Blair, L., 2002a. Corn fiber for the production of advanced chemicals and materials: separation of monosaccharides and methods thereof. U.S. Patent 6,352,845.
- Buchanan, C. M., Buchanan, N. L., Debenham, J. S., Shelton, M. C., Wood, M. D., 2002b. Corn fiber for the production of advanced chemicals and materials: arabinoxylan and arabinoxylan derivatives made therefrom. U.S. Patent 6,388,069.
- Budarin, V. L., Shuttlesworth, P. S., Dodson, J. R., Hunt, A. J., Lanigan, B. Marriott, R., Milkowski, K. J., Wilson, A. J., Breeden, S. W., Fan, J., Sin, E. H. K., Clark, J. H., 2011. Use of green chemical technologies in an integrated biorefinery. *Energy and Environmental Science* 4, 471–479. <https://doi.org/10.1039/C0EE00184H>.

- Cai, Z., Wei, Y., Zhang, H., Rao, P., Wang, Q., 2021. Holistic review of corn fiber gum: structure, properties, and potential applications. *Trends in Food Science and Technology* 111, 756–770. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.03.034>.
- Cairns, J. E., Sonder, K., Zaidi, P. H., Verhulst, P. N., Mahuku, G., Babu, R., Nair, S. K., Devi, P., San Vicente, F., Prasanna, B. M., 2012. Maize production in a changing climate: impacts, adaptation, and mitigation strategies. *Advances in Agronomy* 114, 1–65. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394275-3.00006-7>.
- Canselier, J. P., Delmas, H., Wilhelm, A. M., Abismail, B., 2002. Ultrasound emulsification - an overview. *Journal of Dispersion Science and Technology* 23, 333–349. <https://doi.org/10.1080/01932690208984209>.
- Cao, P., Dubé, M. A. and Tremblay, A. Y., 2008. Methanol Recycling in the Production of Biodiesel in a Membrane Reactor. *Fuel* 87, 825-833. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.05.048>.
- Cao, P., Tremblay, A. Y., Dubé, M. A., Morse, K., 2007. Effect of membrane pore size on the performance of a membrane reactor for biodiesel production. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 46, 52–8. <https://doi.org/10.1021/ie060555o>.
- Caragay, A. B., 1983. Pacing technologies in the fats and oils industry. *Journal of American Oil Chemist's Society* 60, 1641–1644. <https://doi-org.libproxy.viko.lt/10.1007/BF02662422>.
- Caransa, A., Simell, M., Lehmuusaari, A., Vaara, M., Vaara, T., 1988. A novel enzyme application for corn wet milling. *Starch/Stärke* 40, 409–411. <https://doi.org/10.1002/star.19880401102>.
- Carvalho, R. H. R., Galvão, E. L., Barros, J. Â. C., Conceição, M., Sousa, B. D., 2012. Extraction, fatty acid profile and antioxidant activity of sesame extract (*Sesamum indicum* L.). *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 29, 409–420. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322012000200020>
- Casas, S. J. F., Ramírez, D. J. L., Sánchez, G. J. J., Ron, P. J., Montes, H. S., Chuela B. M., 2003. Características agronómicas en retrocruzamientos maízteocintle. *Revista Fitotecnica Mexicana* 26, 239–248.
- Casimiro, M. H., Silva, A. G., Alvarez, R., Ferreira, L. M., Ramos, A. M., Vital, J., 2014. PVA supported catalytic membranes obtained by  $\gamma$ -irradiation for biodiesel production. *Radiation Physics and Chemistry* 94(1), 171-175. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2013.05.058>.
- Castejón, N., Luna, P., Señoráns, F. J., 2018. Alternative oil extraction methods from *Echium plantagineum* L. seeds using advanced techniques and green solvents. *Food Chemistry* 244, 75–82. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.10.014>.

- Cater, C. M., Rhee, K. C., Hagenmaier, R. D., Mattil, K. F., 1974. Aqueous extraction alternative oilseed milling process. *Journal of American Oil Chemist's Society* 51, 137–141. <https://doi.org/10.1007/BF02639723>.
- Chanthon, N., Ngaosuwan, K., Kiatkittipong, W., Wongsawaeng, D., Appamana, W., Assabumrungrat, S., 2021. A review of catalyst and multifunctional reactor development for sustainable biodiesel production. *ScienceAsia* 47, 531–541. <https://doi.org/10.2306/scienceasia1513-1874.2021.095>.
- Chellappan, S., Aparna, K., Chingakham, C., Sajith, V., Nair, V., 2019. Microwave assisted biodiesel production using a novel Brønsted acid catalyst based on nanomagnetic biocomposite. *Fuel* 246, 268–276. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.104>.
- Cherubini, F., Ulgiati, S., 2010. Crop residues as raw materials for biorefinery systems – A LCA case study. *Applied Energy* 87, 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.08.024>.
- Cheryan, M., 2002. Corn oil and protein extraction method. U.S. Patent 6,433,146.
- Chhetri, A. B., Islam, M. R. 2008. Towards producing a truly green biodiesel. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 30, 754–764. <https://doi.org/10.1080/15567030600817795>.
- Chipurici, P., Vlaicu, A., Calinescu, I., Vinatoru, M., Vasilescu, M., Ignat, N. D., Mason, T. J., 2019. Ultrasonic, hydrodynamic and microwave biodiesel synthesis – a comparative study for continuous process. *Ultrasonic Sonochemistry* 57, 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.05.011>.
- Choedkiatsakul, I., Ngaosuwan, K., Assabumrungrat, S., Mantegna, S., Cravotto, G., 2015a. Biodiesel production in a novel continuous flow microwave reactor. *Renewable Energy* 83, 25–29. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.04.012>.
- Choedkiatsakul, I., Ngaosuwan, K., Assabumrungrat, S., Tabasso, S., Cravotto, G., 2015b. Integrated flow reactor that combines high-shear mixing and microwave irradiation for biodiesel production. *Biomass Bioenergy* 77, 186–191. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100310>.
- Choedkiatsakul, I., Ngaosuwan, K., Cravotto, G., Assabumrungrat, S., 2014. Biodiesel production from palm oil using combined mechanical stirred and ultrasonic reactor. *Ultrasonic Sonochemistry* 21, 1585–1591. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.12.025>.
- Chowdhury, M. A. H., Hassan, M. S., 2013. Hand book of agricultural technology. Bangladesh agricultural research council. Farmgate, Dhaka, Bangladesh.
- Chrastil, J., 1982. Solubility of solids in supercritical gases. *Journal of Physical Chemistry* 86, 3016–3021. <http://dx.doi.org/10.1021/j100212a041>.

- Christianson, D. D., Friedrich, J. P., 1985. Production of food-grade corn germ product by supercritical fluid extraction. U.S. Patent 4,495,207.
- Christianson, D. D., Friedrich, J. P., List, G. F., Warner, K., Bagley, E. B., Stringfellow, A. C., Inglett, G. E., 1984. Supercritical fluid extraction of dry-milled corn germ with carbon dioxide. *Journal of Food Science* 49, 229–232. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1984.tb13714.x>.
- Chueluecha, N., Kaewchada, A., Jaree, A., 2017. Enhancement of biodiesel synthesis using co-solvent in a packed-microchannel. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 51, 162–171. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.02.028>.
- Ciftci, O. N., Calderon, J., Temelli, F., 2012. Supercritical carbon dioxide extraction of corn distiller's dried grains with solubles: experiments and mathematical modeling. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60, 12482–2490. <https://doi.org/10.1021/jf302932w>.
- Ciftci, O. N., Temelli F., 2011. Continuous production of fatty acid methyl esters from corn oil in a supercritical carbon dioxide bioreactor. *Journal of Supercritical Fluids* 58, 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.05.011>.
- Ciftci, O. N., Temelli F., 2013. Enzymatic conversion of corn oil into biodiesel in a batch supercritical carbon dioxide reactor and kinetic modeling. *Journal of Supercritical Fluids* 75, 172–180. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.12.029>.
- Ciftci, O. N., Temelli, F., 2014. Continuous bioconversion of the lipids of corn, wheat, and triticale distiller's dried grains with solubles to biodiesel in supercritical carbon dioxide and characterization of the products. *BioEnergy Research* 7, 702–710. <https://doi.org/10.1007/s12155-013-9394-4>.
- Ciontu, C., Sandoiu, D. I., Penesku, A., Gidea, M., Obrisca, M., 2011. Research concerning the influence of crop rotation on maize grown on the reddish preluvosoil from Moara Doamneasca. *Scientific Papers. Series A. Agronomy* 55, 217–222.
- Codex Alimentarius, 1999. Codex Standard for Named Vegetable Oils. FAO/OMS. Rome. [www.codexalimentarius.org](http://www.codexalimentarius.org).
- Coleman, D., Gathergood, N., 2010. Biodegradation studies of ionic liquids. *Chemical Society Reviews* 39, 600–637. <https://doi.org/10.1039/b817717c>.
- Collins, G. N., 1919. Structure of the maize ear as indicated in *Zea-Euchlaena* hybrids. *Journal of Agricultural Research* 17, 127–135. <https://naldc.nal.usda.gov/10113/IND43966182>.
- Comin, L. M., Temelli, F., Saldaña, M. D. A., 2012. Impregnation of flax oil in pregelatinized corn starch using supercritical CO<sub>2</sub>. *Journal of Supercritical Fluids* 61, 221–228. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.08.013>.

- Condon, N., Klemick, H. Wolverton, A., 2015. Impacts of ethanol policy on corn prices: a review and meta-analysis of recent evidence. *Food Policy* 51, 63–73. <https://doi.org/10.1016/j.foodpol.2014.12.007>.
- Cooper, M., Ghossein, C., Leafgren, R., Tang, T., Messina, C., 2014. Breeding drought-tolerant maize hybrids for the US corn-belt: discovery to product. *Journal of Experimental Botany* 65, 6196–6204. <https://doi.org/10.1093/jxb/eru064>.
- Cornes, D. W., 2015. IWM: An industry view. In: Optimizing of herbicide use in an integrated weed management (IWM) context. EWRS Workshop. Book of Abstracts, Kudsk, P., Chachalis, D., Travlos, I. S. (eds.), p. 8. 5-7 March, Heraklion, Crete, Greece.
- Corso, M. P., Silva, E. A., Klen, M. R. F., Cardozo-Filho, L., Santos, J. N., Freitas, L. S., Dariva, C., 2010. Extraction of sesame seed (*Sesamun indicum* L.) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids* 52, 56–61. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.11.012>.
- CRA, 2007. Corn – part of a global economy. Annual Report 2007. Corn Refiners Association, Washington D.C. <https://corn.org/wp-content/uploads/2009/12/CRAR2007.pdf>.
- Da Silva, W. L. G., Salomão, A. A., de Souza, P. T., Ansolin, M., Tubino, M., 2018. Binary blends of biodiesel from Macauba (*Acromia aculeata*) kernel oil with other biodiesels. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 29, 240–247. <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20170134>.
- Dabrowski, G., Konopka, I., Czaplicki, S., 2018. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction in chia oils production: impact of process duration and co-solvent addition. *Food Science and Biotechnology* 27, 677–686. <https://doi.org/10.1007/s10068-018-0316-2>.
- Dailey, O. D. Jr., 2000. Variability in water absorption of germ and endosperm during laboratory steeping of a yellow dent corn hybrid. *Cereal Chemistry* 77, 721–723. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.2000.77.6.721>.
- Dall'Oglio, E. L., Sousa, P. T. Jr., Oliveira, P. T. d. J., Vasconcelos, L. G. d., Parizotto, C. A., Kuhn, C. A., 2014. Use of heterogeneous catalysts in methylic biodiesel production induced by microwave irradiation. *Química Nova* 37, 411–417. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140081>.
- Darnoko, D., Cheryan, M., 2000. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 77, 1263–1267. <https://doi.org/10.1007/s11746-000-0198-y>.
- Das, A. K., Singh, V., 2016. Antioxidative free and bound phenolic constituents in botanical fractions of Indian specialty maize (*Zea mays* L.) genotypes. *Food Chemistry* 201, 298–306. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.01.099>.

- Davies, E., Deutz, P., Zein, S. H., 2020. Single-step extraction-esterification process to produce biodiesel from palm oil mill effluent (POME) using microwave heating: a circular economy approach to making use of a difficult waste product. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00856-1>.
- De Jesus, S., Ferreira, G. F., Moreira, L. S., Maciel, R., 2020. Biodiesel production from microalgae by direct transesterification using green solvents. *Renewable Energy* 160, 1283–1294. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.07.056>.
- De Lima, A. P., de Lima, A. L., Santos, D. Q., Neto, W. B., 2013. Application of factorial design and response surface methods to optimize ethyl biodiesel production from corn oil. *Revista Virtual de Quimica* 5, 817–827. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130059>.
- Dehghani, S., Haghighi, M., 2019. Sono-dispersion of MgO over Al-Ce-dopedMCM-41 bifunctional nanocatalyst for one-step biodiesel production from acidic oil: influence of ultrasound irradiation and Si/Ce molar ratio. *Ultrasonic Sonochemistry* 54, 142–152. <https://doi.org/10.1016/j.ulsonch.2019.02.005>.
- DEKALB, 2016. DEKALB – Katalog hibrida kukuruza 2016. [dekalb-katalog-hibrida-kukuruza-2016-1.pdf](#).
- Del Valle, J. M., de la Fuente, J. C., Uquiche, E., 2012. A refined equation for predicting the solubility of vegetable oils in high-pressure CO<sub>2</sub>. *Journal of Supercritical Fluids* 67, 60–70. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.02.004>.
- Demirbas, A., 2016. Biodiesel from corn germ oil catalytic and noncatalytic supercritical methanol transesterification. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 38, 1890–1897. <https://doi.org/10.1080/15567036.2015.1004388>.
- Deng, X., Fang, Z., Liu, Y.-H., Yu, C.-L., 2011. Production of biodiesel from jatropha oil catalyzed by nanosized solid basic catalyst. *Energy* 36, 777–784. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.12.043>.
- Deobald, H. J., Singer, P. A., 1945. Method of solvent extraction of oil from seeds. US Patent, 2377975 A.
- Dickey, L. C., Cooke, P. H., McAloon, A., Parris, N., Moreau, R. A., 2007. Using microwave heating and microscopy to estimate optimal corn germ oil yield with a bench-scale press. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 84, 489–495. <https://doi.org/10.1007/S11746-007-1051-7>.
- Dickey, L. C., Johnston, D. B., Kurantz, M. J., McAloon, A., Moreau, R. A., 2011. Modification of aqueous enzymatic oil extraction to increase the yield of corn oil from dry fractionated corn germ. *Industrial Crops and Products* 34, 845–850. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.02.006>.

- Dickey, L. C., Kurantz, M. J., Johnston, D. B., McAloon, A., Moreau, R. A., 2010. Grinding and cooking dry-fractionated corn germ to optimize aqueous enzymatic oil extraction. *Industrial Crops and Products* 32, 36–40. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.02.014>.
- Dickey, L. C., Kurantz, M. J., McAloon, A., Parris, N., Moreau, R. A., 2009. Foam separation of oil from enzymatically treated wet milled corn dispersions. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 86, 927–932. <https://doi.org/10.1007/s11746-009-1429-9>.
- Dickey, L. C., Kurantz, M. J., Parris, N., 2008. Oil separation from wet-milled corn germ dispersions by aqueous oil extraction and aqueous enzymatic oil extraction. *Industrial Crops and Products* 27, 303–307. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2007.11.006>.
- Dietzel, R., Liebman, M., Ewing, R., Helmers, M., Horton, R., Jarchow, M., Archontoulis, S., 2015. How efficiently do corn-and soybean-based cropping systems use water? A systems modeling analysis. *Global Change Biology* 22, 666–681. <https://doi.org/10.1111/gcb.13101>.
- Dijkstra, A. J., Segers, J. C., 2007. Production and refining of oils and fats. In: *The Lipid Handbook*. Gunstone, F. D., Harwood, J. L., Dijkstra, A. J. (eds.). CRC Press, New York, NY, pp. 143–262.
- Ding, H., Ye, W., Wang, Y., Wang, X., Li, L., Liu, D., Gui, J., Song, C., Ji, N., 2018. Process intensification of transesterification for biodiesel production from palm oil: microwave irradiation on transesterification reaction catalyzed by acidic imidazolium ionic liquids. *Energy* 144, 957–967. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.12.072>.
- Doebley, J. F., 2004. The Genetics of maize evolution. *Annual Review of Genetics* 38, 37–59. <https://doi.org/10.1146/annurev.genet.38.072902.092425>.
- Doebley, J., Stec, A., 1993. Inheritance of the morphological differences between maize and teosinte: comparison of results for two F2 populations. *Genetics* 134, 559–570. <https://doi.org/10.1093/genetics/134.2.559>.
- Doner, L. W., Chau, H. K., Fishman, M. L., Hicks, K. B., 1998. An improved process for isolation of corn fiber gum. *Cereal Chemistry* 75, 408–411. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.1998.75.4.408>.
- D'Or, D., Destain, M.-F., 2016. Risk assessment of soil compaction in the Walloon region in Belgium. *Mathematical Geosciences*, 48, 89–103. <https://doi.org/10.1007/s11004-015-9617-7>.
- Dorado, J., Lopez-Fando, C., 2006. The effect of tillage system and use of a paraplow on weed flora in a semiarid soil from central Spain. *Weed Research* 46, 424–431. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3180.2006.00526.x>.



- Drenth, A. C., Denef, K., Cabot, P. E., Olsen, D. B., 2015. Evaluation of industrial corn oil as an on-farm biofuel feedstock. *Applied Engineering in Agriculture* 31, 683–693. <https://doi.org/10.13031/aea.31.11280>.
- Dubé, M. A., Tremblay, A. Y., Liu J., 2007. Biodiesel production using a membrane reactor. *Bioresource Technology* 93, 639–647. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.02.019>.
- Dubreuil, P., Warburton, M. L., Chastanet, M., Hoisington, D., Charcosset, A., 2006. More on the introduction of temperate maize into Europe: large-scale bulk SSR genotyping and new historical elements. *Maydica* 51, 281–291. <http://hdl.handle.net/10883/3026>.
- Dunford, N. T., Teel, J. A., King, J. W., 2003. A continuous counter current supercritical fluid deacidification process for phytosterol ester fortification in rice bran oil. *Food Research International* 36, 175–181. [https://doi.org/10.1016/S0963-9969\(02\)00134-5](https://doi.org/10.1016/S0963-9969(02)00134-5).
- Dowd, M. K., 1998. Gas chromatographic characterization of soapstocks from vegetable oil refining. *Journal of Chromatography A*, 816, 185–193. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(98\)00503-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(98)00503-2).
- Đorđević, N., Dinić, B., 2011. Proizvodnja smeša koncentrata za životinje. Institut za krmno bilje, Kruševac.
- Đurić N., Kresović B., Glamočlija Đ. 2015. Sistemi konvencionalne i organske proizvodnje ratarskih useva. Institut PKB Agroekonomik. Beograd.
- Eckhoff, S. R., Watson, S. A., 2009. Corn and sorghum starches production. In *Starch: chemistry and technology*. BeMiller, J., Whistler, R. (eds.). Academic Press, New York, pp. 373–439.
- Eckhoff, S., 2010. Correct terminology usage in corn processing. *Cereal Foods World* 55, 144–1478. <https://doi.org/10.1094/CFW-55-3-0144>.
- Efe, Ş., Ceviz, M. A., Temur, H., 2018. Comparative engine characteristics of biodiesels from hazelnut, corn, soybean, canola and sunflower oila on DI diesel engine. *Renewable Energy* 19, 142–151. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.12.011>.
- El Boulifi, N., Bouaid, A., Martinez, M., Aracil, J., 2010. Process optimization for biodiesel production from corn oil and its oxidative stability. *International Journal of Chemical Engineering* 518070. <https://doi.org/10.1155/2010/518070>.
- El-Gendy, N. S., Deriase, S. F., Hamdy, A., 2014. The optimization of biodiesel production from waste frying corn oil using snails shells as a catalyst. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 36, 623–637. <https://doi.org/10.1080/15567036.2013.822440>.

- El-Hack, M. A., Alagawany, M., Fara, M. R., Dhama, K., 2015. Use of maize distiller's dried grains with solubles (DDGS) in laying hen diets: trends and advances, *Asian Journal of Animal and Veterinary Advances* 10, 690–707. <https://doi.org/10.3923/ajava.2015.690.707>.
- Elliot, J. P., Drackley, J. K., Jasper, E. H., 1993. Diets containing high oil corn and tallow for dairy cows during early lactation. *Journal of Dairy Science* 76, 775–789. [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(93\)77401-9](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(93)77401-9),
- Encinar, J. M., Pardal, A., Martínez, G., 2012. Transesterification of rapeseed oil in subcritical methanol conditions. *Fuel Processing Technology* 94, 40–46. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.10.018>.
- Encinar, J. M., Pardal, A., Sánchez, N., 2016. An improvement to the transesterification process by the use of co-solvents to produce biodiesel. *Fuel* 166, 51-58. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.110>.
- EPA, 2001. National emissions standards for hazardous air pollutants: solvent extraction for vegetable oil production. Environmental Protection Agency, 40 CFR Part 63. Final Rule, Federal Register 66, 19005–19026.
- Erenstein, O., Chamberlin, J., Sonder, K., 2021. Estimating the global number and distribution of maize and wheat farms. *Global Food Security* 30, 100558. <https://doi.org/10.1016/j.gfs.100558>.
- Esmat, A. Y., Hassan, R. E., Abo-ElWafa, G. A., Abou-ElSoud, M. M., Megahed, M. G., 2018. Physicochemical characteristics and oxidative stability of Egyptian corn germ oil produced by aqueous enzymatic extraction. *Grasas y Aceites* 69, e275. <https://doi.org/10.3989/gya.0112181>.
- European Parliament, 2003. Directive 2003/30/EC of the European Parliament and of the Council of 8 May 2003 on the promotion of the use of biofuels or other renewable fuels for transport. Brussels.
- Eurostat, 2019. Agriculture, forestry and fishery statistics – 2019 edition. Cook, E. (ed.). Publications Office of the European Union, Luxembourg. <https://ec.europa.eu/eurostat/documents/3217494/10317767/KS-FK-19-001-EN-N.pdf/742d3fd2-961e-68c1-47d0-11cf30b11489>.
- Fadhil, A. B., Al-Tikrity, E. T., Albadree, M. A., 2015. Transesterification of a novel feedstock, *Cyprinus carpio* fish oil: Influence of co-solvent and characterization of biodiesel. *Fuel* 162, 215-223. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.001>.
- Falahati, H., Tremblay, A. Y., 2011. Flux dependent oil permeation in the ultrafiltration of highly concentrated and unstable oil-in-water emulsions. *Journal of Membrane Science* 371, 239–47. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.01.047>.

- Falahati, H., Tremblay, A. Y., 2012. The effect of flux and residence time in the production of biodiesel from various feedstocks using a membrane reactor. *Fuel* 91, 126–133. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.06.019>.
- Fallah Kelarijani, A., Gholipour Zanjani, N., Kamran Pirzaman, A., 2020. Ultrasonic assisted transesterification of rapeseed oil to biodiesel using nano magnetic catalysts. *Waste and Biomass Valorization* 11, 2613–2621. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00593-1>.
- Falowo, O. A., Oloko-Oba, M. I., Betiku, E., 2019. Biodiesel production intensification via microwave irradiation-assisted transesterification of oil blend using nanoparticles from elephant-ear tree pod husk as a base heterogeneous catalyst. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 140, 157–170. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.04.010>.
- Fan, M., Huang, J., Yang, J., Zhang, P., 2013. Biodiesel production by transesterification catalyzed by an efficient choline ionic liquid catalyst. *Applied Energy* 108, 333–339. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.03.063>.
- FAO, 2008. The state of food and agriculture 2008. Biofuels: prospects, risks and opportunities. Food and agriculture organization of the United Nations, Rome.
- FAO, 2021a. World Food and Agriculture - Statistical Yearbook 2021. Rome. <https://doi.org/10.4060/cb4477en-fig21>.
- FAO, 2021b. World Food and Agriculture - Statistical Yearbook 2021. Rome. <https://doi.org/10.4060/cb1329en>.
- FAO. 2020. World Food and Agriculture - Statistical Yearbook 2020. Rome. <https://doi.org/10.4060/cb1329en>.
- Farvardin, M., Hosseinzadeh Samani, B., Rostami, S., Abbaszadeh-Mayvan, A., Najafi, G., Fayyazi, E., 2019. Enhancement of biodiesel production from waste cooking oil: ultrasonic-hydrodynamic combined cavitation system. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. <https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1657524>.
- Fatimah, I., Rubiyanto, D., Nugraha, J., 2018. Preparation, characterization, and modelling activity of potassium fluoride modified hydrotalcite for microwave assisted biodiesel conversion. *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 8, 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2018.02.004>.
- Fatimah, I., Rubiyanto, D., Taushiyah, A., Najah, F. B., Azmi, U., Sim, Y.-L., 2019. Use of ZrO<sub>2</sub> supported on bamboo leaf ash as a heterogeneous catalyst in microwave-assisted biodiesel conversion. *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 12, 100129. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2019.100129>.

- Fatimah, I., Yudha, S. P., 2017. KF-modified natural halloysite as green catalyst in microwave assisted biodiesel conversion. *Energy Procedia* 105, 1796–1805. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.522>.
- Fayyazi, E., Ghobadian, B., Najafi, G., Hosseinzadeh, B., 2014. Genetic algorithm approach to optimize biodiesel production by ultrasonic system. *Chemical Product and Process Modeling* 9, 59–70. <https://doi.org/10.1515/cppm-2013-0043>.
- Feng, F., Myers, D. J., Hojilla-Evangelista, M. P., Miller, K. A., Johnson, L. A., Singh, S. K., 2002. Quality of corn oil obtained by sequential extraction processing. *Cereal Chemistry* 79, 707–709. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.2002.79.5.707>.
- Fernandes, F. A. N., Mazzone, L. C. A., Matos, L. J. B. L., Cartaxo, S. J. M., Rodrigues, S., 2012. Ultrasound-assisted transesterification of corn oil with ethanol. *Latin American Applied Research* 42, 193–196. [http://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0327-07932012000200013&lng=en&tlng=en](http://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0327-07932012000200013&lng=en&tlng=en).
- Fetzer, D. L., Cruz, P. N., Hamerski, F., Corazza, M. L., 2018. Extraction of baru (*Dipteryx alata vogel*) seed oil using compressed solvents technology. *Journal of Supercritical Fluids* 137, 23–33. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.03.004>.
- Flint-Garcia, S. A., 2013. Genetics and consequences of crop domestication. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 61, 8267–8276. <https://doi.org/10.1021/jf305511d>.
- Folayan, A. J., Anawe, P. A. L., Aladejare, A. E., Ayeni, A. O., 2019. Experimental investigation of the effect of fatty acids configuration, chain length, branching and degree of unsaturation on biodiesel fuel properties obtained from lauric oils, high-oleic and high-linoleic vegetable oil biomass. *Energy Reports* 5, 793–806. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2019.06.013>.
- Foster, G., 2005. Corn fractionation process. USPTO Application No. 60\649,970.
- Freitas, L. S., Oliveira, J. V., Dariva, C., Jacques, R. A., Caramão, E. B., 2008. Extraction of grape seed oil using compressed carbon dioxide and propane: extraction yields and characterization of free glycerol compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56, 2558–2564. <https://doi.org/10.1021/jf0732096>.
- Frey, F. P., Urbany, C., Hüttel, B., Reinhardt, R., Stich, B., 2015. Genome-wide expression profiling and phenotypic evaluation of European maize inbreds at seedling stage in response to heat stress. *BMC Genomics* 16, 123. <https://doi.org/10.1186/s12864-015-1282-1>.

- Friedrich, J., Pryde, E., 1984. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of lipid-bearing materials and characterization of the products. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 61, 223–228. <https://doi.org/10.1007/BF02678773>.
- Georgogianni, K. G., Kontominas, M. G., Pomonis, P. J., Avlonitis, D., Gergis, V., 2008a. Conventional and in situ transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel. *Fuel Processing Technology* 89, 503–509. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.10.004>.
- Georgogianni, K. G., Kontominas, M. G., Pomonis, P. J., Avlonitis, D., Gergis, V., 2008b. Alkaline conventional and in situ transesterification of cottonseed oil for the production of biodiesel. *Energy and Fuels* 22, 2110–2115. <https://doi.org/10.1021/ef700784j>.
- Gertz, C., Klostermann, S., Kochhar, S. P., 2000. Testing and comparing oxidative stability of vegetable oils and fats at frying temperature. *European Journal of Lipid Science* 102, 543–551. [https://doi.org/10.1002/1438-9312\(200009\)102:8/9<543::AID-EJLT543>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/1438-9312(200009)102:8/9<543::AID-EJLT543>3.0.CO;2-V).
- Ghaderi, H., Hossein G., Pishvae M. S., 2020. A system dynamics approach to analysing bioethanol and biodiesel supply chains: increasing bioethanol and biodiesel market shares in the USA. *International Journal of Energy Technology and Policy* 16, 57–84. <https://doi.org/10.1504/IJETP.2020.103849>.
- Ghosh, P. K., Jayas, D. S., Agrawal Y. C., 2007. Enzymatic hydrolysis of oilseeds for enhanced oil extraction: current status. *ASAE Annual Meeting* 076207. <https://doi.org/10.13031/2013.23522>.
- Gibbons, W. R., Hughes, S. R., 2009. Integrated biorefineries with engineered microbes and high-value co-products for profitable biofuels production. *In Vitro Cellular and Developmental Biology – Plant* 45, 218–228. <https://doi.org/10.1007/s11627-009-9202-1>.
- Glamočlija, Đ., 2012. Posebno ratarstvo (žita i zrnene mahunarke). Poljoprivredni fakultet, Beograd – Zemun.
- Goffman, F. D., Böhme, T., 2001. Relationship between fatty acid profile and vitamin E content in maize hybrids (*Zea mays* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49, 4990–4994. <https://doi.org/10.1021/jf010156y>.
- Gogate, P. R., Kabadi, A. M., 2009. A review of applications of cavitation in biochemical engineering/biotechnology. *Biochemical Engineering Journal* 44, 60–72. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2008.10.006>.
- Goosen, R., Vora, K., Vona, C., 2007. Establishment of the guidelines for the development of biodiesel standards in the APEC region. Report no. APEC #208-RE-01.5. <https://www.apec.org/docs/default-source/Publications/2008/4/Establishment-of-the-Guidelines-for-the->

Development-of-Biodiesel-Standards-in-the-APEC-Region-  
April/08\_ewg\_Biodiesel\_Std.pdf

- Govindaraju, R., Chen, S.-S., Wang, L.-P., Chang, H.-M., Pasawan, M., 2021. Significance of membrane applications for high-quality biodiesel and byproduct (glycerol) in biofuel industries—review. *Current Pollution Reports* 7, 128–145. <https://doi.org/10.1007/s40726-021-00182-8>.
- GREETTM, 2014. GREET model. Argonne National Laboratory. <https://greet.es.anl.gov/>.
- Grijó, D. R., Gryele Karen Piva, G. K., Osorio, I. V., Cardozo-Filho, L., 2019. Hemp (*Cannabis sativa* L.) seed oil extraction with pressurized n-propane and supercritical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids* 143, 268–274. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.09.004>.
- Grooms, L. 2014. Biodiesel industry turns to corn oil. *Farm Industry News* April 29. <http://www.farministrynews.com/biofuel/biodiesel-industry-turns-corn-oil>.
- Gu, J., Xin, Z., Meng, X., Sun, S., Qiao, Q., Deng, H., 2015. Studies on biodiesel production from DDGS-extracted corn oil at the catalysis of Novozym 435/super absorbent polymer. *Fuel* 146, 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.12.080>.
- Guan, G., Kusakabe, K., 2009. Synthesis of biodiesel fuel using an electrolysis method. *Chemical Engineering Journal* 153, 159–163. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.06.005>.
- Guan, G., Kusakabe, K., 2012. Development of advanced biodiesel fuel production process. *Journal of the Japan Petroleum Institute* 55, 171–181. <https://doi.org/10.1627/jpi.55.171>.
- Guan, G., Kusakabe, K., Sakurai, N., Moriyama, K., 2007. Rapid synthesis of biodiesel fuels at room temperature in the presence of dimethyl ether. *Chemistry Letters* 36, 1408–1409. <https://doi.org/10.1246/cl.2007.1408>.
- Guan, G., Kusakabe, K., Sakurai, N., Moriyama, K., 2009a. Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using acid catalysts in the presence of dimethyl ether. *Fuel* 88, 81–86. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.07.021>.
- Guan, G., Sakurai, N., Kusakabe, K., 2009b. Synthesis of biodiesel from sunflower oil at room temperature in the presence of various cosolvents. *Chemical Engineering Journal* 146, 302–306. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.10.009>.
- Guan, Q., Shang, H., Liu, J., Gu, J., Li, B., Miao, R., Ning, P., 2016. Biodiesel from transesterification at low temperature by  $\text{AlCl}_3$  catalysis in ethanol and carbon dioxide as cosolvent: process, mechanism and application. *Applied Energy* 164, 380–386. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.11.029>.

- Gude, V. G., Patil, P., Martinez-Guerra, E., Deng, S., Nirmalakhandan, N., 2013. Microwave energy potential for biodiesel production. *Sustainable Chemical Processes* 1, 5. <https://doi.org/10.1186/2043-7129-1-5>.
- Guderjan, M., Töpfl, S., Angersbach, A., Knorr, D., 2005. Impact of pulsed electric field treatment on the recovery and quality of plant oils. *Journal of Food Engineering* 67, 281–287. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.04.029>.
- Guerrero-Corona, A., De la Cruz-Larios, L., De Jesús Sánchez-González, J., Ron-Parra, J., Sánchez-Nuño, J. A., Rodríguez-Guzmán, E., Santacruz-Ruvalcaba F., 2021. Identification of teosinte populations (*Zea* spp.) useful for grain yielding improvement in maize (*Zea mays* L.). *Maydica* electronic publication, 66 – M6.
- Gülüm, M., Bilgin, A., Çakmak, A., 2015. Comparison of optimum reaction parameters of corn oil biodiesels produced by using sodium hydroxide (NaOH) and potassium hydroxide (KOH). *Journal of The Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University* 30, 503–511. <https://doi.org/10.17341/gummfd.81237>.
- Gunstone, F. D., 2002. *Vegetable oils in food technology: composition, properties and uses*. Blackwell Publishing CRC Press. Boca Raton. <https://doi.org/10.1002/9781444339925>.
- Gunstone, F. D., 2005. *Vegetable oils*. In: Shahidi, F. (ed.), *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. John Wiley & Sons, New Jersey, pp. 213–267.
- Gunstone, F. D., Harwood, J. L., Padley, F. B., 1986. Major vegetable oils. In *The Lipid Handbook*, 1st ed.; Gunstone, F. D., Harwood, J. L., Padley, F. B. (eds.). Chapman and Hall: New York, pp 55-112.
- Guo, W., Li, H., Ji, G., Zhang, G., 2012. Ultrasound-assisted production of biodiesel from soybean oil using Brønsted acidic ionic liquid as catalyst. *Bioresource Technology* 125, 332–334. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.132>.
- Gupta, A. R., Rathod, V. K., 2018. Calcium diglyceroxide catalyzed biodiesel production from waste cooking oil in the presence of microwave: optimization and kinetic studies. *Renewable. Energy* 121, 757–767.
- Gupta, A. R., Yadav, S. V., Rathod, V. K., 2015. Enhancement in biodiesel production using waste cooking oil and calcium diglyceroxide as a heterogeneous catalyst in presence of ultrasound. *Fuel* 158, 800–806. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.05.064>.
- Gupta, M. K., 2008. *Practical guide to vegetable oil processing*, second ed. American Oil Chemists' Society, AOCS Press – Academic Press, London.
- Haagenson, D. M., Brudvik, R. L., Lin, H., Wiesenborn, D. P., 2010. Implementing an in situ alkaline transesterification method for canola biodiesel quality

- screening. *Journal of the American Oil Chemist's Society* 87, 1351–1358. <https://doi.org/10.1007/s11746-010-1607-9>.
- Haas, M. J., Scott, K. M., Foglia, T. A., Marmer, W. N., 2007. The general applicability of in situ transesterification for the production of fatty acid esters from a variety of feed stocks. *Journal of the American Oil Chemist's Society* 84, 963–970. <https://doi.org/10.1007/s11746-007-1119-4>.
- Haas, M. J., Scott, K. M., Marmer, W. N., Foglia, T. A., 2004. In situ alkaline transesterification: an effective method for the production of fatty acid esters from vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 81, 83–89. <https://doi.org/10.1007/s11746-004-0861-3>.
- Hafeez, S., Al-Salem, S. M., Manos, G., Constantinou, A., 2020. Fuel production using membrane reactors: a review. *Environmental Chemistry Letters* 18, 1477–1490. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01024-7>.
- Hallauer, A. R., Miranda, J. B., 1988. Quantitative genetics in maize breeding. Iowa State University Press, Ames, Iowa, USA. pp. 375–405.
- Ham, B., Butler, B., Thionville, P., 2000. Evaluating the isolation and quantification of sterols in seed oils by solid-phase extraction and capillary gas-liquid chromatography. *LC-GC North America* 18, 1174–1181.
- Hamdan, S., Daood, H. G., Toth-Markus, M., Illés, V., 2008. Extraction of cardamom oil by supercritical carbon dioxide and sub-critical propane. *Journal of Supercritical Fluids* 44, 25–30. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2007.08.009>.
- Hamm, W., Hamilton, R.J., 2000. Edible oil processing. Sheffield Academic Press, Sheffield.
- Han, C., Liu, Q., Jing, Y., Wang, D., Zhao, Y., Zhang, H., Jiang, L., 2018. Ultrasound-assisted aqueous enzymatic extraction of corn germ oil: analysis of quality and antioxidant activity. *Journal of Oleo Science* 67 (6) 745–754. <https://doi.org/10.5650/jos.ess17241>.
- Han, H., Cao, W., Zhang, J., 2005. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO<sub>2</sub> as co-solvent. *Process Biochemistry* 40, 3148–3151. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.03.014>.
- Hanjra, M., Qureshi, E., 2010. Global water crisis and future food security in an era of climate change. *Food Policy* 35, 365–377. <https://doi.org/10.1016/j.foodpol.2010.05.006>.
- Hapońska, M., Nurra, C., Abelló, S., Makkee, M., Salvadó, J., Torras, C., 2019. Membrane reactors for biodiesel production with strontium oxide as a heterogeneous catalyst. *Fuel Processing Technology* 185, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.11.010>.



- Harrington, K. J., D'Arcy-Evans, C., 1985. A comparison of conventional and in situ methods of transesterification of seed oil from a series of sunflower cultivars. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 62, 1009–1013. <https://doi.org/10.1007/BF02935703>.
- Harvey, A. P., Khurana, R., Lee, J. G. M., 2007 In-situ transesterification of jatropha seeds to produce biodiesel using alcohol mixture. *Proceedings of the 4th International Biofuels Conference*, pp. 187–193, New Delhi, India.
- Hassan, A. A., Alhameedi, H. A., Smith, J. D., 2020. Using ethanol for continuous biodiesel production with trace catalyst and CO<sub>2</sub> co-solvent. *Fuel Processing Technology* 203, 106377. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106377>.
- Hatefi, H., Mohsennia, M., Niknafs, H., 2014. Transesterification of corn oil using MgO and ZnO as catalysts. *International Conference on Chemistry, Biomedical and Environment Engineering (ICCBEE'14)*, October 7-8, Antalya (Turkey).
- Helmi, A., Gallucci, F., 2020. Latest developments in membrane (bio)reactors. *Processes* 8, 1239. <https://doi.org/10.3390/pr8101239>.
- Hettinga, W. G., Junginger, H. M., Dekker, S. C., Hoogwijk, M., McAloon, A. J., Hicks, K. B., 2009. Understanding the reductions in US corn ethanol production costs: An experience curve approach. *Energy Policy* 37 (1), 190–203. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2008.08.002>.
- Hicks, K. B., Moreau, R. A., 2001. Phytosterols and phytostanols: functional food cholesterol busters. *Food Technology* 55, 63–67.
- Hincapié, G., Mondragón, F., López, D., 2011. Conventional and in situ transesterification of castor seed oil for bio diesel production. *Fuel* 90, 1618–1623. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.01.027>.
- Hoekman, S. K., Broch, A., Robbins, C., Cenicerros, E., Natarajan, M., 2012. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 143–169. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.143>.
- Hojilla-Evangelista, M. P., Johnson, L. A., 2002. Factors affecting oil extraction/water adsorption in sequential extraction processing of corn. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 79, 815–823. <https://doi.org/10.1007/s11746-002-0564-9>.
- Hojilla-Evangelista, M. P., Johnson, L. A., Myers, D. J., 1992. Sequential extraction processing of flaked whole corn: alternative corn fractional technology for ethanol production. *Cereal Chemistry* 69, 643–647. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.2003.80.6.679>.
- Hoogenboom, G., Jones, J. W., Wilkens, P. W., Porter, C. H., Batchelor, W. D., Hunt, L. A., Boote, K. J., Singh, U., Uryasev, U. O., Bowne, W. T., Gijsman,

- A. J., du Toit, A., White, J. W., Tsuji, G. Y., 2004. Decision support system for agrotechnology transfer, Version 4.0., CD-ROM. Honolulu, University of Hawaii.
- Horton, D. E., Johnson, N. C., Singh, D., Swain, D. L., Rajaratnam, B., Diffenbaugh, N. S., 2015. Contribution of changes in atmospheric circulation patterns to extreme temperature trends. *Nature* 522, 465–469. <https://doi.org/10.1038/nature14550>.
- Hsiao, M.-C., Liao, P.-H., Lan, N. V., Hou, S.-S., 2021. Enhancement of biodiesel production from high-acid-value waste cooking oil via a microwave reactor using a homogeneous alkaline catalyst. *Energies* 14, 437. <https://doi.org/10.3390/en14020437>.
- Hsiao, M.-C., Lin, C.-C., Chang, Y.-H., 2011. Microwave irradiation-assisted transesterification of soybean oil to biodiesel catalyzed by nanopowder calcium oxide. *Fuel* 90, 1963–1967. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.01.004>.
- Hu, A., Zhao, S., Liang, H., Qiu, T., Chen, G., 2007. Ultrasound assisted supercritical fluid extraction of oil and coixenolide from adlay seed. *Ultrasonics Sonochemistry* 14, 219–224. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.03.005>.
- Hussain, A., Ali, S., Ahmed, I., Gimbun, J., Albeirutty, M. H., Rehan, Z. A., 2016. Microwave reinforced transesterification of rubber seed oil using waste cement clinker catalyst. *Current Nanoscience* 12, 576–585. <https://doi.org/10.2174/1573413712666160314200607>.
- Idrizović, Dž., Matović, G., Gregorić, E., Anđelković, V., Domanović, Z., 2018. Procena gubitka prinosa usled proizvodnje kukuruza u uslovima bez navodnjavanja, primenom Cropwat modela. XXXII savetovanje agronoma, veterinara, tehnologa i agroekonomista. Zbornik radova, Vol. 24(1–2), 31–39.
- Ikujenlola, A. V., Fashakin, J. B., 2005. The physico-chemical properties of a complementary diet prepared from vegetable proteins. *Journal of Food Agriculture and Environment* 3, 23–26.
- Ilham, Z., Saka, S., 2009. Dimethyl carbonate as potential reactant in non-catalytic biodiesel production by supercritical method. *Bioresource Technology* 100, 1793–1796. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.050>.
- Illés, V., Daood, H. G., Perneczki, L. S., Szokonya, L., Then, M., 2000. Extraction of coriander seed oil by CO<sub>2</sub> and propane at super- and subcritical conditions. *Journal of Supercritical Fluids* 17, 177–186. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(99\)00049-2](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(99)00049-2).
- Indarti, E., 2016. Hydrated calcined *Cyrtopleura costata* seashells as an effective solid catalyst for microwave-assisted preparation of palm oil biodiesel. *Energy*

Conversion and Management 117, 319–325.  
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.03.030>.

- ISS, 2019. SRPS EN 14214:2019: Tečni naftni proizvodi – Metilestri masnih kiselina (MEMK) za primenu u dizel-motorima i za potrebe zagrevanja – Zahtevi i metode ispitivanja. Institut za standardizaciju Srbije. [www.iss.rs](http://www.iss.rs).
- Ivanović, M., Nastasić, A., Stojaković, M., Jocković, Đ., 2008. Rejonizacija hibrida kukuruza. Zbornik radova Instituta za ratarstvo i povrtarstvo 43, 89–94.
- Jain, D., Ebine, N., Jia, X., Kassis, A., Marinangeli, C., Fortin, M., Beech, R., Hicks, K. B., Moreau, R. A., Kubow, S., Jones, P. J. H., 2008. Corn fiber oil and sitostanol decrease cholesterol absorption independently of intestinal sterol transporters in hamsters. *Journal of Nutritional Biochemistry* 19, 229–236. <https://doi.org/10.1016/j.jnutbio.2007.02.012>
- Jain, S., Sharma, M. P., Rajvanshi, S., 2011. Acid base catalyzed transesterification kinetics of waste cooking oil. *Fuel Processing Technology* 92, 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.08.017>.
- Janković, S., Glamočlija, Đ., Prodanović, S., 2017. Energetski usevi. Tehnologija proizvodnje i prerade. Institut za primenu nauke u poljoprivredi, Beograd, str. 1–271.
- Jaramaz, M., 2015. Uticaj gustine useva na prinos i kvalitet zrna kukuruza u uslovima navodnjavanja i prirodnog vodnog režima. Doktorska disertacija. Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet, Zemun.
- Jeremić, K., Stojanović, Ž., Jovanović, S., 2000. Modification of starch properties. *Hemijska industrija* 54, 434–446.
- Jesus, A. A., Almeida, L. C., Silva, E. A., Filho, L. C., Egues, S. M. S., Franceschi, E., Fortuny, M., Santos, A. F., Araujo, J., Sousa, E. M. B. D., Dariva, C., 2013. Extraction of palm oil using propane, ethanol and its mixtures as compressed solvent. *Journal of Supercritical Fluids* 81, 245–253. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.06.011>.
- Ji, J., Wang, J., Li, Y., Yu, Y., Xu, Z., 2006. Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics* 44, e411–e414. <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2006.05.020>.
- Jiyane, P. C., Tumba, K., Musonge, P., 2018. Optimisation of Croton gratissimus oil extraction by n-hexane and ethyl acetate using response surface methodology. *Journal of Oleo Science* 67, 369–377. <https://doi.org/10.5650/jos.ess17197>
- Jogi, R., Murthy, Y. S., Satyanarayana, M., Rao, T. N., Javed, S., 2016. Biodiesel production from degummed *Jatropha curcas* oil using constant-temperature ultrasonic water bath. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and*

- Jogić, V., Veladzić, M., Nikitović, J., 2016. Uticaj đubriva na morfološke karakteristike i prinos odabranog hibrida kukuruza. XXI savetovanje o biotehnologiji, Zbornik radova, Vol. 21(23), str. 193–198. Agronomski fakultet, Čačak.
- Johnson, L. A., Lusas, E. W., 1983. Comparison of alternative solvents for oils extraction. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 60:229–242. <https://doi.org/10.1007/BF02543490>.
- Johnston, D. B., Singh, V., 2001. Use of Protease to reduce steep time and SO<sub>2</sub> requirements in corn wet-milling process. *Cereal Chemistry* 78, 401–411. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.2001.78.4.405>.
- Johnston, D. B., Singh, V., 2004. Enzymatic milling of corn: optimization of soaking, grinding, and enzyme incubation steps. *Cereal Chemistry* 81, 626–632. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.2004.81.5.626>.
- Johnston, D., McAloon, A. J., Moreau, R. A., Hicks, K. B., Singh, V. J., 2005. Composition and economic comparison of germ fractions from modified corn processing technologies. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 82, 603–608. <https://doi.org/10.1007/s11746-005-1116-z>.
- Kadioglu, S. I., Phan, T. T., Sabatini, D. A., 2011. Surfactant-based oil extraction of corn germ. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 88, 863–869. <https://doi.org/10.1007/s11746-010-1719-2>.
- Kalantari, M., Yu, M., Jambhrunkar, M., Liu, Y., Yang, Y., Huang, X., Yu, C., 2018. Designed synthesis of organosilica nanoparticles for enzymatic biodiesel production. *Material Chemistry Frontiers* 2, 1334–1342. <https://doi.org/10.1039/C8QM00078F>.
- Kaloudas, D., Pavlova, N., Penchovsky, R., 2021. Lignocellulose, algal biomass, biofuels and biohydrogen: a review. *Environmental Chemistry Letters* 19, 2809–2824. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01213-y>.
- Kamal-Eldin, A., 2005. Minor components of fats and oils. In: Bailey's industrial oil and fat products. Shahidi, F. (ed.), John Wiley & Sons, New Jersey, pp. 319–359.
- Kamal-Eldin, A., Anderson, P., 1997. A multivariate study of the correlation between tocopherol content and fatty acid composition in vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 74, 375–380. <https://doi.org/10.1007/S11746-997-0093-1>.
- Kamjam, M., Wijittra W., Wongsawaeng, D., Ngaosuwan, K., Kiatkittipong, W., Hosemann, P., Assabumrungrat, S., 2021. Continuous biodiesel production

- based on hand blender technology for sustainable household utilization. *Journal of cleaner production* 297, 126737. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126737>.
- Kant Bhatia, S., Kant Bhatia, R., Jeon, J.-M., Pugazhendhi, A., Awasthi, M. K., Kumar, D., Kumar, G., Yoon, J.-J., Yang, Y.-H., 2021. An overview on advancements in biobased transesterification methods for biodiesel production: oil resources, extraction, biocatalysts, and process intensification technologies. *Fuel* 285, 119117. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119117>.
- Kappe, C. O., 2004. Controlled microwave heating in modern organic synthesis. *Angewandte Chemie International Edition* 43, 6250–6284. <https://doi.org/10.1002/anie.200400655>.
- Karlovic, D. J., Bocevskaja, M., Jakolevic, J., Turkulov, J., 1994. Corn germ oil extraction by a new enzymatic process. *Acta Alimentaria* 23, 389–400.
- Kashyap, S. S., Gogate, P. R., Joshi, S. M., 2019. Ultrasound assisted intensified production of biodiesel from sustainable source as karanja oil using interesterification based on heterogeneous catalyst (gamma-alumina). *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification* 136, 11–16. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.12.006>.
- Kasim, F. H., Harvey A. P., 2011. Influence of various parameters on reactive extraction of *Jatropha curcas* L. for biodiesel production. *Chemical Engineering Journal* 171, 1373–1378. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.050>.
- Kasim, F. H., Harvey, A. P., Zakaria, R., 2010. Biodiesel production by in situ transesterification. *Biofuels* 1, 355–365. <https://doi.org/10.4155/bfs.10.6>.
- Kassem, Y., Çamur, H., Alassi, E., 2020. Biodiesel production from four residential waste frying oils: Proposing blends for improving the physicochemical properties of methyl biodiesel. *Energies* 13, 4111. <https://doi.org/10.3390/en13164111>.
- Khan, M. A., Adewuyi, Y. G., 2019. Techno-economic modeling and optimization of catalytic reactive distillation for the esterification reactions in bio-oil upgradation. *Chemical Engineering Research and Design* 148, 86–101. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.05.037>.
- Khan, N. A., Dessouky, H., 2009. Biodiesel production from corn oil by transesterification process. *Nucleus* 46, 241–252.
- Khemthong, P., Luadthong, C., Nualpaeng, W., Changsuwan, P., Tongprem, P., Viriya-Empikul, N., Faungnawakij, K., 2012. Industrial eggshell wastes as the heterogeneous catalysts for microwave-assisted biodiesel production. *Catalysis Today* 190, 112–116. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.12.024>.

- Khosravi, E., Shariati, A., Nikou, M. R. K., 2016. Instant biodiesel production from waste cooking oil under industrial ultrasonic irradiation. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology* 11, 308–317. <https://doi.org/10.1504/IJOGCT.2016.074772>.
- Kildiran, G., Yücel, S., Türkay, S., 1996. In-situ alcoholysis of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 73, 225–228. <https://doi.org/10.1007/BF02523899>.
- Kim, B., Heo, H. Y., Son, J., Yanga, J., Yong-Keun Chang, S.-K., Lee, J. H., Lee, J. W. 2019. Simplifying biodiesel production from microalgae via wet in situ transesterification: A review in current research and future prospects. *Algal Research* 41, 101557. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2019.101557>.
- Kiple, K. F., Ornelas, K. C., 2000. *The Cambridge world history of food*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Kirubakaran, M., Arul Mozhi Selvan, V., 2021. Biodiesel production from waste chicken oil using nanoeggshell heterogeneous catalyst with isopropyl ether as cosolvent. *Management* 31, 51–64. <https://doi.org/10.1002/tqem.21718>.
- Kiwjaroun, C., Tubtimdee, C., Piumsomboon, P., 2009. LCA studies comparing biodiesel synthesized by conventional and supercritical methanol methods. *Journal of Cleaner Production* 17(2), 143–153. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2008.03.011>.
- Korkut, I., Bayramoglu, M., 2018. Selection of catalyst and reaction conditions for ultrasound assisted biodiesel production from canola oil. *Renewable Energy* 116, 543–551. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.10.010>.
- Kos, J., 2014. Aflatoksini: analiza pojave, procena rizika i optimizacija metodologije određivanja u kukuruзу i mleku. Doktorska disertacija, Univerzitet u NovomSadu, Tehnološki fakultet.
- Kostić, M. D., Joković, N. M., Stamenković, O. S., Rajković, K. M., Milić, P. S., Veljković, V. B., 2013. Optimization of hempseed oil extraction by *n*-hexane. *Industrial Crops and Products* 48, 133–143. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.04.028>
- Kostić, M. D., Joković, N. M., Stamenković, O. S., Rajković, K. M., Milić, P. S., Veljković, V. B., 2014. The kinetics and thermodynamics of hempseed oil extraction by *n*-hexane. *Industrial Crops and Products* 52, 679–686. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.11.045>
- Kostić, M. D., Tasić, M. B., Djalović, I. G., Biberdžić, M. O., Mitrović, P. M., Stamenković, O. S., Veljković, V. B., 2018. Optimization of biodiesel production from corn oil by methanolysis catalyzed by corn cob ash. *Recycling and Sustainable Development* 11, 53–62, <https://doi.org/10.5937/ror1801053K>.

- Kostić, M. D., Veličković, A. V., Joković, N. M., Stamenković, O. S., Veljković, V. B., 2016. Optimization and kinetic modeling of esterification of the oil obtained from waste plum stones as a pretreatment step in biodiesel production. *Waste Management* 48, 619–629. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.11.052>.
- Koutsouki, A. A., Tegou, E., Badeka, A., Kontakos, S., Pomonis, P. J., Kontominas, M. G., 2016. In situ and conventional transesterification of rapeseeds for biodiesel production: the effect of direct sonication. *Industrial Crops and Products* 84, 399–407. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.031>.
- Kovačević, V., Rastija, M., 2014. *Žitarice*. Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku Poljoprivredni fakultet. Osijek.
- Kovačević, D., Momirović, N., 2008. Uloga agrotehničkih mera u suzbijanju korova u savremenim konceptima poljoprivrede. *Acta Herbológica* 17, 223–239.
- Kovačević, V., Kovačević, D., Pepo, P., Marković, M., 2013. Climate change in Croatia, Serbia, Hungary and Bosnia and Herzegovina: comparison the 2010 and 2012 maize growing seasons. *Poljoprivreda* 19, 16–12.
- Kresović, B., Tolimir, M., 2009. Uticaj sistema obrade na prinos kukuruza i poroznost oraničnog sloja navodnjavanog černoze. *Poljoprivredna tehnika* 34, 43–51.
- Krstić, M., Mladenov, V., Ovuka, J., Stanisavljević, D., Mitrović, B., Krstić, J., Gvozdenc, S., 2021. Varijabilnost između zavisnosti osobina hibrida kukuruza različite dužine vegetacije. *Selekcija i semenarstvo* 27, 7–16. <https://doi.org/10.5937/SelSem2101007K>.
- Kumar, A., Eskridge, K., Jones, D. D., Hanna, M. A., 2009. Steam–air fluidized bed gasification of distillers grains: effects of steam to biomass ratio, equivalence ratio and gasification temperature. *Bioresource Technology* 100, 2062–2068. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.10.011>.
- Kumar, D., Jharia, A.N., 2013. Nutritional, medicinal and economical importance of corn: a mini review. *Research Journal of Pharmaceutical Sciences* 2, 7–8.
- Kumar, D., Kumar, G., Singh, C., 2010. Ultrasonic-assisted transesterification of *Jatropha curcas* oil using solid catalyst, Na/SiO<sub>2</sub>. *Ultrasonics Sonochemistry* 17, 839–844. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.03.001>.
- Kuo, C.-H., Peng, L.-T., Kan, S.-C., Liu, Y.-C., Shieh, C.-J., 2013. Lipase-immobilized biocatalytic membranes for biodiesel production. *Bioresource Technology* 145, 229–232. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.054>.
- Kwiatkowski, J. R., Cheryan, M., 2002. Extraction of oil from ground corn using ethanol. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 79, 825–830. <https://doi.org/10.1007/s11746-002-0565-8>.

- Kwiatkowski, J. R., McAloon, A. J., Taylor, F., Johnston, D. B., 2006. Modeling the process and costs of fuel ethanol production by the corn dry-grind process. *Industrial Crop and Products* 23, 288–296. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2005.08.004>.
- Lam, M. K., Lee, K. T., 2013. Catalytic transesterification of high viscosity crude microalgae lipid to biodiesel: effect of co-solvent. *Fuel Processing Technology* 110, 242–248. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.12.021>.
- Lambert, R. J., Alexander, D. E., Ham, R. J., 1998. A high oil pollinator enhancement of kernel oil and effects on grain yields of maize hybrids. *Agronomy Journal* 90, 211–215. <https://doi.org/10.2134/agronj1998.00021962009000020016x>.
- Lambert, R., 2001. High-oil corn hybrids. In: *Pecialty corns*, 2nd ed., Hallauer, A. (ed.), SCRC Press, Boca Raton, pp 131–154.
- Lammens, T. M., Franssen, M. C. R., Scott, E. L., Sanders, J. P. M., 2012. Availability of protein-derived amino acids as feedstock for the production of bio-based chemicals. *Biomass and Bioenergy* 44, 168–181. <https://doi.org/10.1002/bbb.1529>.
- Lamsal, B. P., Wang, H., Johnson, L.A., 2011. Effect of corn preparation methods on dry-grind ethanol production by granular starch hydrolysis and partitioning of spent beer solids. *Bioresource Technology* 102, 6680–6686. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.03.040>.
- Langpap, C., Wu, J., 2011. Potential environmental impacts of increased reliance on corn-based bioenergy. *Environmental and Resource Economics* 49, 147–171. <https://doi.org/10.1007/s10640-010-9428-8>.
- Laosuttiwong, T., Ngaosuwan, K., Kiatkittipong, W., Wongsawaeng, D., Kim-Lohsoontorn, P., Assabumrungrat, S., 2018. Performance comparison of different cavitation reactors for biodiesel production via transesterification of palm oil. *Journal of Cleaner Production* 205, 1094–1101. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.159>.
- Lardon, L., Hélias, A., Sialve, B., Steyer, J. P., Bernard, O., 2009. Life-cycle assessment of biodiesel production from microalgae. *Environmental Science and Technology* 43, 6475–6481. <https://doi.org/10.1021/es900705j>.
- Latković D., Jaćimović G., Marinković B., Malešević M., Crnobarac J., 2009. Sistem đubrenja u funkciji prinosa kukuruza u monokulturi i dvopolju. *Letopis naučnih radova Poljoprivrednog fakulteta* 33, 77–84.
- Latković, D., Starčević, Lj., Marinković, B., Crnobarac, J., Jaćimović, G., 2006. Prinosa zrna i iznošenje azota pri različitom đubrenju u monokulturi kukuruza. *Letopis naučnih radova Poljoprivrednog fakulteta* 30, 134–140.



- Lee, B. D., Kim, D. J., Lee, S. J., 2001. Nutritive and economic values of high oil corn in layer diets. *Poultry Science* 80, 1527–1534. <https://doi.org/10.1093/ps/80.11.1527>.
- Lee, H., Wu, W.-H., Chen, B.-H., Liao, J.-D., 2021. Heterogeneous catalysts using strontium oxide agglomerates depositing upon titanium plate for enhancing biodiesel production. *Catalysts* 11, 30. <https://doi.org/10.3390/catal11010030>.
- Lee, S. B., Lee, J. D., Hong, I. K., 2011. Ultrasonic energy effect on vegetable oil based biodiesel sythetic process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 17, 138–143. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.12.012>.
- Lei, H. W., Ren, S. J., Wang, L., Bu, Q., Julson, J., Holladay, J., Ruan, R., 2011. Microwave pyrolysis of distillers dried grain with solubles (DDGS) for biofuel production. *Bioresource Technology* 102, 6208–6213. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.02.050>.
- Leibovitz, Z., Ruckenstein, C., 1983. Our experiences in processing maize (corn) germ oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 60, 395–399. <https://doi.org/10.1007/BF02543526>.
- Leitner, D., Felderer, B., Vontobel, P., Schnepf, A., 2014. Recovering root system traits using image analysis exemplified by two-dimensional neutron radiography images of lupine. *Plant Physiology* 164, 24–35. <https://doi.org/10.1104/pp.113.227892>.
- Lekić, S. 2003. Životna sposobnost semena, Društvo selekcionara i semenara Srbije, Beograd.
- Li, H., He, Y., Zheng, H., Chen, S., 2015. Study on the parameters of extrusion pretreatment of corn germ with semi-wet milling in solvent oil extraction. *Cereal Chemistry* 92, 411–417. <https://doi.org/10.1094/CCHEM-04-14-0084-R>.
- Li, J., Guo, Z., 2017. Structure evolution of synthetic amino acids-derived basic ionic liquids for catalytic production of biodiesel. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 5, 1237–1247. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02732>.
- Li, J., Peng, X., Luo, M., Zhao, C.-J., Gu, C.-B., Zu, Y.-G., Fu, Y.-E., 2014. Biodiesel production from *Camptotheca acuminata* seed oil catalyzed by novel Brönsted-Lewis acidic ionic liquid. *Applied Energy* 115, 438–444. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.10.025>.
- Li, S.-F., Fan, Y.-H., Hu, R.-F., Wu, W.-T., 2011. *Pseudomonas cepacia* lipase immobilized onto the electrospun PAN nanofibrous membranes for biodiesel production from soybean oil. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 72, 40–45. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2011.04.022>.

- Li, S., Yang, W., 2008. Microwave synthesis of zeolite membranes: A review. *Journal of Membrane Science* 316, 3–17. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.08.054>.
- Liang, J.-H., Ren, X.-Q., Wang, J.-T., Jinag, M., Li, Z.-J., 2010. Preparation of biodiesel by transesterification from cottonseed oil using the basic dication ionic liquids as catalysts. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 38, 275–280. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(10\)60033-3](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(10)60033-3).
- Liao, C.-C., Chung, T.-W., 2013. Optimization of process conditions using response surface methodology for the microwave-assisted transesterification of *Jatropha* oil with KOH impregnated CaO as catalyst. *Chemical Engineering Research and Design* 91, 2457–2464. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.04.009>.
- Licht, F. O., 2007. World ethanol production 2007 to hit new record. *World Ethanol and Biofuels Report* 5. <http://www.agra-net.com/portal/>.
- Liebman, M., Mohler, C. L., Staver, C. P., 2001. Ecological management of agricultural weeds. Cambridge University press, pp. 1–532. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511541810>.
- Lin, J.-J., Chen, Y.-W., 2017. Production of biodiesel by transesterification of *Jatropha* oil with microwave heating. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 75, 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.03.034>.
- Lin, Y.-C., Amesho, K. T. T., Chen, C.-E., Cheng, P.-C., Chou, F.-C., 2020. A cleaner process for green biodiesel synthesis from waste cooking oil using recycled waste oyster shells as a sustainable base heterogeneous catalyst under the microwave heating system. *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 17, 100310. .
- Lin, Y.-C., Yang, P.-M., Chen, S.-C., Lin, J.-F., 2013. Improving biodiesel yields from waste cooking oil using ionic liquids as catalysts with a microwave heating system. *Fuel Processing Technology* 115, 57–62. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.04.004>.
- List, G. R., Friedrich, J. P., 1989. Oxidative stability of seed oils extracted with supercritical carbon dioxide. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 66, 98–101. <https://doi.org/10.1007/BF02661793>.
- List, G. R., Friedrich, J. P., Christianson, D. D., 1984. Properties and processing of corn oils obtained by extraction with supercritical carbon dioxide. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 61, 1849–1851. <https://doi.org/10.1007/BF02540815>.
- Liu, J., Nan, Y., Tavlarides, L.L., 2017. Continuous production of ethanol-based biodiesel under subcritical conditions employing trace amount of homogeneous catalysts. *Fuel* 193, 187–196. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.058>.

- Liu, K., 2011. Chemical composition of distillers grains, a review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59, 1508–1526. <https://doi.org/10.1021/jf103512z>.
- Liu, Y., Lu, H., Ampong-Nyarko, K., MacDonald, T., Tavlarides, L. L., Liu, S., Liang, B., 2016. Kinetic studies on biodiesel production using a trace acid catalyst. *Catalysis Today* 264, 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.07.004>.
- Liu, Y., Tan, H., Zhang, X., Yan, Y., Hameed, B. H., 2010a. Effect of monohydric alcohols on enzymatic transesterification for biodiesel production. *Chemical Engineering Journal* 157, 223–229. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.12.024>.
- Liu, Y., Yan, Y., Hu, F., Yao, A., Wang, Z., Wei, F., 2010b. Transesterification for biodiesel production catalyzed by combined lipases: optimization and kinetics. *AIChE Journal* 56, 1659–665. <https://doi.org/10.1002/aic.12090>.
- Lokman, I. M., Rashid, U., Taufiq-Yap, Y. H., 2015. Microwave-assisted methyl ester production from palm fatty acid distillate over a heterogeneous carbon-based solid acid catalyst. *Chemical Engineering and Technology* 38, 1837–1844. <https://doi.org/10.1002/ceat.201500265>.
- Longati, A.A., Batista, G., Cruz, A.J.G., 2020. Brazilian integrated sugarcane-soybean biorefinery: trends and opportunities. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 26, 100400. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100400>.
- Lu, Y., Rosentrater, K. A., 2015. Physical and chemical properties of whole stillage, thin stillage and syrup. *American Society of Agricultural and Biological Engineers (ASABE) Paper Number 152184612*. July 26–29, New Orleans, Louisiana.
- Luning Prak, L., Cooke, J., Dickerson, T., McDaniel, A., Cowart, J., 2021. Cetane number, derived cetane number, and cetane index: When correlations fail to predict combustibility. *Fuel* 289, 119963. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119963>.
- Luo, H., Fan, W., Li, Y., Nan, G., 2013. Biodiesel production using alkaline ionic liquid and adopted as lubricity additive for low-sulfur diesel fuel. *Bioresource Technology* 140, 337–341. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.11.112>.
- Luo, Y., Wang, Q., 2012. Bioactive compounds in corn. In *Cereals and pulses: nutraceutical properties and health benefits*. Yu, L., Tsao, R., Shahidi, F. (eds.), John Wiley & Sons, Inc., Oxford, UK, 2012, pp. 85–103.
- Luque de Castro, M.D., Priego-Capote, F., 2010. Soxhlet extraction: past and present panacea. *Journal of Chromatography A* 1217, 2383–2389. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.11.027>.

- Lusas, E. W., Lawhon, J. T., Rhee, K. C., 1982. Producing edible oil and protein from oilseeds by aqueous processing. *Oil Mill Gazetteer* 4, 28–34.
- Luu, P. D., Takenaka, N., Van Luu, B., Pham, L. N., Imamura, K., Maeda, Y., 2014a. Co-solvent method produce biodiesel from waste cooking oil with small pilot plant. *Energy Procedia* 61, 2822–2832. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.12.303>.
- Luu, P. D., Truong, H. T., Van Luu, B., Pham, L. N., Imamura, K., Takenaka, N., Maeda, Y., 2014b. Production of biodiesel from Vietnamese *Jatropha curcas* oil by a co-solvent method. *Bioresource technology* 173, 309–316. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.114>.
- Ma, G., Hu, W., Pei, H., Jiang, L., Song, M., Mu, R., 2015. In situ heterogeneous transesterification of microalgae using combined ultrasound and microwave irradiation. *Energy Conversion and Management* 90, 41–46. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.10.061>
- Ma, Y., Wang, Q., Sun, X., Wu, C., Gao, Z., 2017. Kinetics studies of biodiesel production from waste cooking oil using FeCl<sub>3</sub>-modified resin as heterogeneous catalyst, *Renewable Energy* 107, 522–530. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.02.007>.
- Madankar, C. S., Pradhana, S., Naika, S. N., 2013. Parametric study of reactive extraction of castor seed (*Ricinus communis* L.) for methyl ester production and its potential use as bio lubricant. *Industrial Crops and Products* 43, 283–290. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.07.010>.
- Madhawan, A., Arora, A., Das, J., Kuila, A., Sharma, V., 2018. Microreactor technology for biodiesel production: a review. *Biomass Conversion and Biorefinery* 8, 485–496. <https://doi.org/10.1007/s13399-017-0296-0>.
- Mahlinda, Supardan, M. D., Husin, H., Riza, M., Muslim, A., 2017. A comparative study of biodiesel production from screw pine fruit seed: Using ultrasound and microwave assistance in in-situ transesterification. *Journal of Engineering Science and Technology* 12, 3412–3425.
- Mahmood, S., 2013. Interaction of cycle ratio and tillage depth on furrow water advance during surge irrigation. *Pakistan Journal of Water Resources* 10, 31–41.
- Majewski, M. W., Pollack, S. A., Curtis-Palmer, V. A., 2009. Diphenylammonium salt catalysts for microwave assisted triglyceride transesterification of corn and soybean oil for biodiesel production. *Tetrahedron Letters* 50, 5175–5177. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2009.06.135>.
- Malešević, M., Crnobarac, J., Kastori, R., 2005. Primena azotnih đubriva i njihov uticaj na prinos i kvalitet proizvoda. U: *Azot – agrohemijski, agrotehnički,*

- fiziološki i ekološki aspekti. Kastori, R., ured., Naučni institut za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad, str. 233–267.
- Malidža, G., Vrbničanin, S., 2015. Integrated weed management in field crops: sustainability and practical implementation. Proceedings of the 7th Congress on Plant Protection. Plant Protection Society of Serbia, IOBC-EPRS, IOBC-WPRS, Belgrade, pp. 33–41.
- Malik, H. N., Malik, S. I., Hussain, M., Chughtai, S. R., Javed, H. I., 2005. Genetic correlation among various quantitative characters in maize (*Zea mays* L.) hybrids. Journal of Agriculture and Social Sciences (Pakistan) 1, 262–265.
- Mallen, E., Najdanovic-Visak, V., 2018. Brewers' spent grains: Drying kinetics and biodiesel production. Bioresource Technology Reports 1, 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2018.01.005>.
- Mamtani, K., Shahbaz, K., Farid, M. M., 2021. Deep eutectic solvents – versatile chemicals in biodiesel production. Fuel 295, 120604. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120604>.
- Mandić, V., Bijelić, Z., Krnjaja, V., Tomić, Z., Stanojković-Sebić, A., Stanojković, A., Caro-Petrović, V., 2016. The effect of crop density on maize grain yield. Biotechnology in Animal Husbandry 32, 83–90. <https://doi.org/10.2298/BAH1601083M>.
- Maneechakr, P., Samerjit, J., Karnjanakom, S., 2015. Ultrasonic-assisted biodiesel production from waste cooking oil over novel sulfonic functionalized carbon spheres derived from cyclodextrin via one-step: a way to produce biodiesel at short reaction time. RSC Advances 5, 55252–55261. <https://doi.org/10.1039/C5RA09499B>.
- Mani, Y., Devaraj, T., Devaraj, K., AbdurRawoof, S. A., Subramanian, S., 2020. Experimental investigation of biodiesel production from *Madhuca longifolia* seed through in situ transesterification and its kinetics and thermodynamic studies. Environmental Science and Pollution Research 27, 36450–36462. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09626-y>.
- Manigandan, S., Gunasekar, P., Nithya, S., Devipriya, J., 2019. Effects of nanoadditives on emission characteristics of engine fuelled with biodiesel. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects 42, 1–9. <https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1587048>.
- Mansfield, B. D., Mumm, R. H., 2014. Survey of plant density tolerance in U.S. maize germplasm. Crop Science 54, 157–173. <https://doi.org/10.2135/cropsci2013.04.0252>.
- Manzanares, P., 2020. The role of biorefining research in the development of a modern bioeconomy. Acta Innovations 37, 47–56. <https://doi.org/10.32933/ActaInnovations.37.4>.

- Marinho, C. M., Lemos, C., Arvelos, S., de Souza Barrozo, M. A., Hori, C. E., Watanabe, É. O., 2019. Extraction of corn germ oil with supercritical CO<sub>2</sub> and cosolvents. *Journal of Food Science and Technology* 56, 4448–4456. <https://doi.org/10.1007/s13197-019-03923-2>.
- Marjanović, A. V., Stamenković, O. S., Todorović, Z. B., Lazić, M. L., Veljković, V. B., 2010. Kinetics of the base-catalyzed sunflower oil ethanolysis. *Fuel* 89, 665–671. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.09.025>.
- Markov, V. A., Kamaltdinov, V. G., Loboda, S. S., 2016. Optimization of diesel fuel and corn oil mixtures composition. *Procedia Engineering* 150, 225–234. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.751>.
- Marković, M., 2013. Utjecaj navodnjavanja i gnojidbe dušikom na urod i kvalitetu zrna hibrida kukuruza (*Zea mays* L.). Doktorska disertacija. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Fakultet agrobiotehničkih znanosti, Osijek.
- Martinez, J., Monteiro, A. R., Rosa, P. T. V., 2003. Multicomponent model to describe extraction of ginger oleoresin with supercritical carbon dioxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42, 1057–1063. <https://doi.org/10.1021/ie020694f>.
- Martinez-Guerra, E., Gnanaswar, V., Mondala, A., Holmes, W., Hernandez, R., 2014. Microwave and ultrasound enhanced extractive transesterification of algal lipids. *Applied Energy* 129, 354–363. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.04.112>.
- Martinez-Guerra, E., Gude, V. G., 2015. Continuous and pulse sonication effects on transesterification of used vegetable oil. *Conversion and Management* 96, 268–276. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.02.073>.
- Mata, T. M., Sousa, I. R. B. G., Vieira, S. S., Caetano, N. S., 2012. Biodiesel production from corn oil via enzymatic catalysis with ethanol. *Energy Fuels* 26, 3034–3041. <https://doi.org/10.1021/ef300319f>.
- Matsuoka, Y., Vigouroux, Y., Goodman, M. M., Sanchez Garcia, J., Buckler, E., Doebley, J., 2002. A single domestication for maize shown by multilocus microsatellite genotyping. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 99, 6080–6084. <https://doi.org/10.1073/pnas.052125199>.
- Mburu, M. W., Gikonyo, N. K., Kenji, G. M., Mwasaru, A. M., 2012. Nutritional and functional properties of a complementary food based on Kenyan amaranth grain (*Amaranthus cruentus*). *African Journal of Food, Agriculture, Nutrition and Development* 12, 5959–5977. <https://hdl.handle.net/1807/55805>.
- Meireles, M. A. A., 2008. Extraction of bioactive compounds from Latin American plants. In: *Supercritical fluid extraction of nutraceuticals and bioactive*

- compounds. Martinez, J. (ed.), CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, pp 243–274.
- Melo Júnior, C. A. R., Albuquerque, C. E. R., Carneiro, J. S. A., Dariva, C., Fortuny, M., Santos, A. F., Egues, S. M. S.; Ramos, A. L. D., 2010. Solid-acid-catalyzed esterification of oleic acid assisted by microwave heating. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 49, 12135–12139. <https://doi.org/10.1021/ie100501d>.
- Menkir, A., 2008. Genetic variation for grain mineral content in tropical-adapted maize inbred lines. *Food Chemistry* 110, 454–464. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.02.025>.
- Menkiti, M. C., Agub, C. M., Udeigw, T. K., 2015. Extraction of oil from *Terminalia catappa* L.: process parameter impacts, kinetics, and thermodynamics. *Industrial Crops and Products* 77, 713–723. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.08.019>.
- Michielin, E. M. Z., Salvador, A. A., Riehl, C. A. S., Smânia, A., Smânia, E. F. A., Ferreira, S. R. S., 2009. Chemical composition and antibacterial activity of *Cordia verbenacea* extracts obtained by different methods. *Bioresorces Technology* 100, 6615–6623. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.07.061>.
- Miladinović, M., Lukić, I., Stamenković, O., Veljković, V., Skala, D., 2010. Heterogena bazno katalizovana metanoliza biljnih ulja: presek stanja. *Hemijska industrija* 64(2), 63–80. <https://doi.org/10.2298/HEMIND100304012M>.
- Milašinović, M., 2005. Fizičke, hemijske i tehnološke karakteristike novih ZP hibrida kukuruza, Magistarska teza, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
- Milašinović, M., Radosavljević, M., Dokić, Lj., Jakovljević, J., Kapusniak, J., Jane, J., 2007. Tehnološka vrednost u skrobarskoj preradi i karakterizacija skroba različitih genotipova kukuruza, XVI simpozijum Žito-hleb: „Tehnologija, kvalitet i bezbednost hrane“, Zbornik radova, str. 105–112, Novi Sad.
- Milašinović-Šeremešić, M., Radosavljević, M., Terzić, D., Nikolić, V., 2017. Upotrebna vrednost kukuruzne biljke (biomase) za silažu. *Journal on Processing and Energy in Agriculture* 21, 86–90. <https://doi.org/10.5937/JPEA1702086S>.
- Milošev, D., Đalović, I., Knežević, A., Nikolić, Lj., Đžigurski, D., Šeremešić S., Nestorović, S., 2009. Uticaj sistema obrade zemljišta i plodoreda na građu korovske zajednice useva kukuruza. *Acta Herbologica*, 18, 17–27.
- Mohan, S., Pal, A., Singh, R. K., Mishra, R., 2019. Pressurized ultrasonic production of biodiesel from *Jatropha* oil: optimization and energy analysis. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 41, 261–268. <https://doi.org/10.1080/15567036.2018.1515276>.

- Mojović, Lj., Nikolić, S., Rakin, M., Vukasinović, M., 2006. Production of bioethanol from corn meal hydrolyzates. *Fuel* 85, 1750–1755. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.01.018>.
- Mojović, Lj., Pejin, D., Lazić, M., 2007. Bioetanol kao gorivo - stanje i perspektive, Tehnološki fakultet, Leskovac, pp. 1–149.
- Monroe, E., Shinde, S., Carlson, J. S., Eckles, T. P., Liu, F., Varman, A. M., George, A., Davis, R. W., 2020. Superior performance biodiesel from biomass-derived fusel alcohols and low grade oils: Fatty acid fusel esters (FAFE). *Fuel* 268, 117408. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117408>.
- Moradi, G., Mohadesi, M., Hojabri, Z., 2014. Biodiesel production by CaO/SiO<sub>2</sub> catalyst synthesized by the sol–gel process. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 113, 169–186. <https://doi.org/10.1007/s11144-014-0728-9>.
- Moradi, G., Mohadesi, M., Rezaei, R., Moradi, R., 2015. Biodiesel production using CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst synthesized by sol-gel method. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 93, 1531–1538. <https://doi.org/10.1002/cjce.22258>.
- Moreau, R. A., 2002. Corn oil. In: *Vegetable oils in food technology*. Gunstone, F. D. (ed.), Sheffield Academic Press, Sheffield, pp. 278–296.
- Moreau, R. A., 2003. Phytosterols in functional foods. In: *Phytosterols as functional food components and nutraceuticals*. Dutta, P. (ed.), Marcel Dekker: New York, pp. 317–345.
- Moreau, R. A., 2005. Corn oil, In *Bailey's industrial oil and fat products*, vol. 2, *Edible oil and fat products: edible oils*, 6th ed. Shahidi, F. (ed. ), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, pp. 149–172.
- Moreau, R. A., Dickey, L. C., Johnston, D. B. Hicks, K. B., 2009b. A process for the aqueous enzymatic extraction of corn oil from dry-milled corn germ and enzymatic wet milled corn germ (E-germ), *Journal of the American Oil Chemists' Society* 86, 469–474. <https://doi.org/10.1007/s11746-009-1363-x>
- Moreau, R. A., Hicks, K. B., Nicolosi, R. J., Norton, R. A., 1998. Corn fiber oil its preparation and use. U.S. Patent 5,843,499.
- Moreau, R. A., Hicks, K. B., 2005. The composition of corn oil obtained by the alcohol extraction of ground corn. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 82, 809–815. <https://doi.org/10.1007/s11746-005-1148-4>.
- Moreau, R. A., Hicks, K. B., 2006. Reinvestigation of the effect of heat pretreatment of corn fiber and corn germ on the levels of extractable tocopherols and tocotrienols. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54, 8093-8102. <https://doi.org/10.1021/jf061422g>.



- Moreau, R. A., Hicks, K. B., Johnston, D. B., Laun, N. P., 2010. The composition of crude corn oil recovered after fermentation via centrifugation from a commercial dry grind ethanol process. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 87, 895–902. <https://doi.org/10.1007/s11746-010-1568-z>.
- Moreau, R. A., Hicks, K. B., Powell, M. J., 1999b. Effect of heat pretreatment on the yield and composition of oil extracted from corn fiber. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47, 2869–2871. <https://doi.org/10.1021/jf981186c>.
- Moreau, R. A., Johnson, D. B., Hicks, K. B., 2007. A comparison of the levels of lutein and zeaxanthin in corn germ oil, corn fiber oil, and corn kernel oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 84, 1039–1044. <https://doi.org/10.1007/s11746-007-1137-2>.
- Moreau, R. A., Johnston, D. B., Hicks, K. B., 2005. The influence of moisture content and cooking on the screw pressing and prepressing of corn oil from corn germ. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 82, 851–854. <https://doi.org/10.1007/s11746-005-1154-6>.
- Moreau, R. A., Johnston, D. B., Powell, M. J., Hicks, K. B., 2004. A comparison of commercial enzymes for the aqueous enzymatic extraction of corn oil from corn germ. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 81, 77–84. <https://doi.org/10.1007/s11746-004-1023-3>.
- Moreau, R. A., Liu, K., Singh, V., Winkler-Moser, J. K., 2011. Changes in lipid composition during dry grind ethanol processing of corn. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 88, 435–442. <https://doi.org/10.1007/s11746-010-1674-y>.
- Moreau, R. A., Powell, M. J., Hicks, K. B., 1996. Extraction and quantitative analysis of oil from commercial corn fiber. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 44, 2149–2154. <https://doi.org/10.1021/jf950743h>.
- Moreau, R. A., Singh, V., Eckhoff, S. R., Powell, M. J., Hicks, K. B., Norton, R. A., 1999a. Comparison of the yield and composition of oil extracted from corn fiber and corn bran. *Cereal Chem.* 76, 449–451. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.1999.76.3.449>.
- Moreau, R. A., Singh, V., Hicks, K. B., 2001. Comparison of oil and phytosterol levels in germplasm accessions of corn, teosinte, and Job's tears. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49, 3793–3795. <https://doi.org/10.1021/jf010280h>.
- Moreau, R. A., Singh, V., Nunez, A., Hicks, K. B., 2000. Phytosterols in the aleurone layer of corn kernels. *Biochemical Society Transactions* 28, 803–806. <https://doi.org/10.1042/bst0280803>.

- Moreau R. A., Singh, V., Powell, M. J., Hicks, K. B., 2009a. Corn kernel oil and corn fiber oil. In *Gourmet and health-promoting specialty oils*. Moreau, R. A., Kamal-Eldin, A. (eds.), AOCS Press, Urbana, IL, pp. 409–431.
- Moser, B. R., Vaughn, S. F., 2012. Biodiesel from corn distillers dried grains with solubles: preparation, evaluation, and properties. *Bioenergy Research* 5, 439–449. [10.1007/s12155-011-9168](https://doi.org/10.1007/s12155-011-9168).
- Moser, B. R., Williams, A., Haas, M. J., McCormick, R. L., 2009. Exhaust emissions and fuel properties of partially hydrogenated soybean oil methyl esters blended with ultra low sulfur diesel fuel. *Fuel Processing Technology* 90, 1122–1128. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.05.004>.
- Moterele, L. M., Braccini, A. L., Scapim, C. A., Pinto, R. J. B, Gonçalves, L. S. A., Rodrigues, R., 2012. Combining ability of popcorn lines for seed quality and agronomic traits. *Euphytica*, 185, 337–347. <https://doi.org/10.1007/s10681-011-0458-2>
- Moulita, R. N., Kalsum, L., 2019. Converting waste cooking oil into biodiesel using microwaves and high voltage technology. *Journal of Physics: Conference Series* 1167, 012033. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1167/1/012033>.
- Moyo, L. B., Iyuke, S. E., Muvhiiwa, R. F., Simate, G. S., Hlabangana, N., 2021. Application of response surface methodology for optimization of biodiesel production parameters from waste cooking oil using a membrane reactor. *South African Journal of Chemical Engineering* 35, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2020.10.002>.
- Mullen, C. A., Boateng, A. A., Goldberg, N. M., Lima, I. M., Laird, D. A., Hicks, K. B., 2010a. Bio-oil and bio-char production from corn cobs and stover by fast pyrolysis. *Biomass and Bioenergy* 34, 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.09.012>.
- Mullen, C. A., Boateng, A. A., Hicks, K. B., Goldberg, N. M., Moreau R. A., 2010b. Analysis and comparison of bio-oil produced by fast pyrolysis from three barley biomass/byproduct streams. *Energy and Fuels* 24, 699–706. <https://doi.org/10.1021/ef900912s>
- Mullen, C., Boateng, A., 2011. Production and analysis of fast pyrolysis oils from proteinaceous biomass. *BioEnergy Research* 4, 303–311. <https://doi.org/10.1007/s12155-011-9130-x>.
- Murillo, G., He, Y., Yan, Y., Sun, J., Bartocci, P., Ali, S. S., Fantozzi, F., 2019. Scaled-up biodiesel synthesis from Chinese tallow kernel oil catalyzed by *Burkholderia cepacia* lipase through ultrasonic assisted technology: a non-edible and alternative source of bio energy. *Ultrasonics Sonochemistry* 58, 104658. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104658>.

- Murthy, G. S., Sall, E. D., Metz, S. G., Foster, G. F., Singh, V., 2009. Evaluation of a dry corn fractionation process for ethanol production with different hybrids. *Industrial Crops and Products* 19, 67–72. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2008.04.006>.
- Muruganantham, P., Pandiyan, P., Ravishankar, S., 2021. Analysis on performance and emission characteristics of corn oil methyl ester blended, with diesel and cerium oxide nanoparticle. *Case Studies in Thermal Engineering* 26, 101077. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2021.101077>.
- Mustata, F., Bicu, I., 2014. The optimization of the production of methyl esters from corn oil using barium hydroxide as a heterogeneous catalyst. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 91, 839–847. <https://doi.org/10.1007/s11746-014-2427-0>.
- Nagaraja, S., Prakash, K. S., Sudhakaran, R., Kumar, M. S., 2016. Investigation on the emission quality, performance and combustion characteristics of the compression ignition engine fueled with environmental friendly corn oil methyl ester – diesel blends. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 134, 455–461. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.01.023>.
- Narayanan, S., Mohan, A., Gill, K. S., Prasad, P. V., 2014. Variability of root traits in spring wheat germplasm. *PLoS ONE* 9, e100317. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0100317>.
- Narowska, B. E., Kułczyński, M., Łukaszewicz, M., 2020. Application of activated carbon to obtain biodiesel from vegetable oils. *Catalysts* 10, 1049. <https://doi.org/10.3390/catal10091049>.
- Narowska, B. E., Kułczyński, M., Łukaszewicz, M., Burchacka, E., 2019. Use of activated carbons as catalyst supports for biodiesel production. *Renewable Energy* 135, 176–185. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.11.006>.
- Navarro, S. L. B., Capellini, M. C., Aracava, K. K., Rodrigues, C. E. C., 2016. Corn germ-bran oils extracted with alcoholic solvents: extraction yield, oil composition and evaluation of protein solubility of defatted meal. *Food and Bioprocess Processing* 100, 185–194. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2016.06.009>.
- Nawaz, M. F., Bourrié, G., Trolard, F., 2013. Soil compaction impact and modelling. A review. *Agronomy for Sustainable Development* 33, 291–309. <https://doi.org/10.1007/s13593-011-0071-8>.
- Nazir, M. H., Ayoub, M., Zahid, I., Shamsuddin, R. B., Yusup, S., Ameen, M., Qadeer, M. U., 2021. Development of lignin based heterogeneous solid acid catalyst derived from sugarcane bagasse for microwave assisted-transesterification of waste cooking oil. *Biomass and Bioenergy* 146, 105978. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.105978>.

- Ndiaye, P. M., Franceschi, E., Oliveira, D., Dariva, C., Tavares, F. W., Oliveira, J. V., 2006. Phase behavior of soybean oil, castor oil and their fatty acid ethyl esters in carbon dioxide at high pressures. *Journal of Supercritical Fluids* 37, 29–37. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2005.08.002>.
- Ngoune, T. L., Mutengwa, C. S., 2020. Estimation of maize (*Zea mays* L.) yield per harvest area: appropriate methods. *Agronomy* 10, 29. <https://doi.org/10.3390/agronomy10010029>.
- Nguyen, H. C., Nguyen, M. L., Wang, F.-M., Liang, S.-H., Bui, T. L., Ha, H. H., Su, C.-H., 2019. Using switchable solvent as a solvent and catalyst for in situ transesterification of spent coffee grounds for biodiesel synthesis. *Bioresource Technology* 289, 121770. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121770>.
- Ni, S., Zhao, W., Zhang, Y., Gasmalla, M. A. A., Yang, R., 2016. Efficient and eco-friendly extraction of corn germ oil using aqueous ethanol solution assisted by steam explosion. *Journal of Food Science and Technology* 53, 2108–2116. <https://doi.org/10.1007/s13197-016-2189-9>.
- Nikiforidis, C. V., Kiosseoglou, V., 2009. Aqueous extraction of oil bodies from maize germ (*Zea mays*) and characterization of the resulting natural oil-in-water emulsion. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57, 5591–5596. <https://doi.org/10.1021/jf900771v>.
- Nikolić, S., 2009. Proizvodnja bioetanola kao alternativnog goriva iz kukuruza pomoću slobodnog i imobilisanog kvasca *Saccharomyces cerevisiae* var. *ellipsoideus*. Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.
- Nimet, G., Silva, E. A., Palú, F., Dariva, C., Freitas, L. S., Neto, A. M., Cardozo-Filho, L., 2011. Extraction of sunflower (*Helianthus annuus* L.) oil with supercritical CO<sub>2</sub> and subcritical propane: Experimental and modeling. *Chemical Engineering Journal* 168, 262–268. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.088>.
- Niu, F. Y., Chai, S. H., Jin, L. G., Wang, H., Tang, X. C., Zhang, S. Y., 2012. Responses of root architecture development to low phosphorus availability: a review. *Annals of Botany* 112, 391–408. <https://doi.org/10.1093/aob/mcs285>.
- Niu, X., Xie, R., Liu, X., Zhang, F., Li, S., Gao, S., 2013. Maize yield gains in Northeast China in the last six decades. *Journal of Integrative Agriculture*, 12, 630–637. [https://doi.org/10.1016/S2095-3119\(13\)60281-6](https://doi.org/10.1016/S2095-3119(13)60281-6).
- Noppawan, P., Lanctôt, A. G., Magro, M., Navarro, P. G., Supanchaiyamat, N., Attard, T. M., Hunt, A. J., 2021. High pressure systems as sustainable extraction and pre-treatment technologies for a holistic corn stover biorefinery. *BMC Chemistry* 15, 37. <https://doi.org/10.1186/s13065-021-00762-1>.

- Noriega, M. A., Narváez, P. C., Habert, A. C., 2018. Simulation and validation of biodiesel production in liquid-liquid film reactors integrated with PES hollow fibers membranes. *Fuel* 227, 367-378. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.101>.
- Norris, F. A., 1964.. Extraction of fats and oils. In: Bailey's Industrial oil and fat products. 3rd ed., Swern, D. (ed.), Interscience Publishers, London, pp. 37–718.
- Noureddini, H., Bandlamudi, S. R. P., Guthrie, E. A., 2009. A novel method for the production of biodiesel from the whole stillage-extracted corn oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 86, 83–91. <https://doi.org/10.1007/s11746-008-1318-7>.
- Noureddini, H., Zhu, D., 1997. Kinetics of transesterification of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 74, 1457-1463. <https://doi.org/10.1007/s11746-997-0254-2>.
- Nuss, E. T., Tanumihardjo, S. A., 2011. Quality protein maize for Africa: closing the protein inadequacy gap in vulnerable populations. *Advances in Nutrition* 2, 217–224. <https://doi.org/10.3945/an.110.000182>.
- Nwabanne, J. T., 2012. Kinetics and thermodynamics study of oil extraction from fluted pumpkin seed. *International Journal of Multidisciplinary Sciences and Engineering* 3, 11–15.
- O'Brien, R. D., 2008. Fats and oils – formulating and processing for applications. CRC Press, New York, NY.
- OECD/FAO, 2015. Biofuels. In *OECD-FAO Agricultural Outlook 2015*. OECD Publishing, Paris, pp. 126–142. [http://dx.doi.org/10.1787/agr\\_outlook-2015-13-en](http://dx.doi.org/10.1787/agr_outlook-2015-13-en).
- OECD/FAO, 2019. *OECD-FAO Agricultural Outlook*. OECD Agriculture Statistics. Paris.
- Citirano prema: Grote, U., Fasse, A., Nguyen, T. T., Erenstein, O., 2021. Food security and the dynamics of wheat and maize value chains in Africa and Asia. *Frontiers in Sustainable Food Systems* 4, 617009. <http://dx.doi.org/10.3389/fsufs.2020.617009>.
- Oerke, E.-C., 2006. Crop losses to pests. *Journal of Agricultural Science*, 144, 31–43. <http://dx.doi.org/10.1017/S0021859605005708>.
- Okitsu, K., Sadanaga, Y., Takenaka, N., Maeda, Y., Bandow, H., 2013. A new co-solvent method for the green production of biodiesel fuel–optimization and practical application. *Fuel* 103, 742-748. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.029>.
- Oluniyo, O., 2008. Reactive extraction of biodiesel from jatropha. MSc CEAM, Newcastle University.

- Ortega-Alegria, D. R., Floréz-Marulanda, J. F., 2019. Design and manufacturing of an ultrasonic reactor for biodiesel obtaining by transesterification. *Dyna* 86, 75–83. <https://doi.org/10.15446/dyna.v86n211.78518>.
- Orthoefer, F. T., Sinram, R. D., 1987. Corn oil: composition, processing, and utilization. In: *Corn: chemistry and technology*, Watson, S. A., Ramstad, P. E. (eds.), American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN, pp. 535–552.
- Orthoefer, F., Eastman, J., List, G., 2003. Corn oil: composition, processing, and utilization. In: *Corn chemistry and technology*, 2nd edn., White, P.J., Johnson, L.A. (eds), American Association of Cereal Chemists, St. Paul, pp. 671–694.
- Ortiz, R., Taba, S., Chávez Tovar, V. H., Mezzalama, M., Xu, Y., Yan, J., Crouch, J. H., 2010. Conserving and enhancing maize genetic resources as global public goods – a perspective from CIMMYT. *Crop Sciences* 50, 13–28. <https://doi.org/10.2135/cropsci2009.06.0297>.
- Ostojčić, M., Brkić, S., Tišma, M., Zelić, B., Budžaki, S., 2020. Membrane filtration as an environmentally friendly method for crude biodiesel purification. *Kemija u Industriji* 17, 69–81. <https://doi.org/10.15255/KUI.2019.049>.
- Özgül-Yücel, S., Türkay, S., 2002. Variables affecting the yields of methyl esters derived from in situ esterification of rice bran oil. *Journal of the American Oil Chemist's Society* 79, 611–614. <https://doi.org/10.1007/s11746-002-0531-5>.
- Pajić, S., 2019. Priprema kukuruzne silaže. *Gospodarski list* <https://gospodarski.hr/rubrike/priprema-kvalitetne-kukuruzne-silaze/>.
- Pajić, Z., Srdić, J., 2010. Breeding of maize for special purposes and the industrial use. *Genetika* 42, 57–66. <https://doi.org/10.2298/GENSR1001057P>.
- Pan, H., Li, H., Zhang, H., Wang, A., Jin, D., Yang, S., 2018. Effective production of biodiesel from non-edible oil using facile synthesis of imidazolium salts-based Bronsted–Lewis solid acid and co-solvent. *Energy Conversion and Management* 166, 534–544. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.04.061>.
- Pandya, T. S., Srinivasan, R., 2012. Effect of hammer mill retention screen size on fiber separation from corn flour using the Elusieve process. *Industrial Crops and Products* 35, 37–43. <https://doi.org/10.116/j.indcrop.2011.06.003>.
- PARC, 2007. Pakistan Agricultural Research Council. <http://www.pakistan.com.allabout/crops/maize>. Pakistan Agricultural Research Council, Islamabad.
- Parida, S., Sahu, D. K. , Misra, P. K., 2016. A rapid ultrasound-assisted production of biodiesel from a mixture of Karanj and soybean oil. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 38, 1110–1116. <https://doi.org/10.1080/15567036.2013.812695>.

- Parida, S., Sahu, D. K., Misra, P. K., 2017. Optimization of transesterification process by the application of ultrasound energy coupled with diesel as cosolvent. *Journal of the Energy Institute* 90, 556-562. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2016.05.006>.
- Parsons, S., McManus, M. C., Taylor, C. M., 2018. Second-generation ethanol from lignocellulose. In: *Greenhouse gas balances of bioenergy systems*. Thornley, P., Adams, P., (eds). Academic Press, pp. 193–206. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101036-5.00013-6>.
- Parthiban, K. S., Pandian, S., Subramanian, D., 2021. Conventional and in-situ transesterification of *Annona squamosa* seed oil for biodiesel production: performance and emission analysis. *Environmental Technology and Innovation* 23, 101593. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101593>.
- Pascoal, C. V. P., Oliveira, A. L. L., Figueiredo, D. D., Assunção, J. C. C., 2020. Optimization and kinetic study of ultrasonic-mediated in situ transesterification for biodiesel production from the almonds of *Syagrus cearensis*. *Renewable Energy* 147, 1815-1824. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.09.122>.
- Patel, A., Brahmkhatri, V., 2013. Kinetic study of oleic acid esterification over 12-tungstophosphoric acid catalyst anchored to different mesoporous silica supports. *Fuel Processing Technology* 113, 141-149. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.022>.
- Patil, P., Gude, V. G., Pinappu, S., Deng, S., 2011. Transesterification kinetics of *Camelina sativa* oil on metal oxide catalysts under conventional and microwave heating conditions. *Chemical Engineering Journal* 168, 1296–1300. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.030>.
- Patle, D. S., Pandey, A., Srivastava, S., Sawarkar, A. N., Kumar, S., 2020. Ultrasound-intensified biodiesel production from algal biomass: a review. *Environmental Chemistry Letters* 19, 209–229. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01080-z>.
- Pavlov, M., Saratlić, G., Videnović, Ž., Stanišić, Z., 2008. A model for successful utilization of a high genetic potential of maize yield. *Genetika* 40, 191–203. <https://doi.org/10.2298/GENSR0802191P>.
- Pederssetti, M. M., Palú, F., Silva, E. A., Rohling, J. H., Cardozo-Filho, L., Dariva, C., 2011. Extraction of canola seed (*Brassica napus*) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide. *Journal of Food Engineering* 102, 189–196. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.08.018>.
- Peng, Y. F., Li, X. X., Li, C. J., 2012. Temporal and spatial profiling of root growth revealed novel response of maize roots under various nitrogen supplies in the field. *PLoS One* 7, 1–11. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0037726>.

- Perin, G., Álvaro, G., Westphal, E., Viana, L., Jacob, R., Lenardão, E., D'Oca, M., 2008. Transesterification of castor oil assisted by microwave irradiation. *Fuel* 87, 2838–2841. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.01.018>.
- Pham, T., Nguyen, U., Imamura, K., Furuta, M., Maeda, Y., 2021. Transesterification using isopropanol as a co-solvent for the production of green biodiesel fuel. *International Journal of Energy Research* <https://doi.org/10.1002/er.7432>.
- Phillips, K. M., Ruggio, D. M., Toivo, J. I., Swank, M. A., Simpkins, A. H., 2002. Free and esterified sterol composition of edible oils and fats. *Journal of Food Composition and Analysis* 15, 123–142. <https://doi.org/10.1006/jfca.2001.1044>.
- Phromphithak, S., Meepowpan, P., Shimpalee, S., Tippayawong, N., 2020. Transesterification of palm oil into biodiesel using ChOH ionic liquid in a microwave heated continuous flow reactor. *Renewable Energy* 154, 925–936. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.03.080>.
- Piletić, M. V., Milić, B. Lj., Đilas, S. M., 1993. *Organska hemija, II deo, Prometej*, Novi Sad, str. 287.
- Plavšić, H., 2006. Utjecaj navodnjavanja i gnojidbe dušikom na urod i komponente uroda kukuruza. *Poljoprivreda*, 12, 70–71. <https://hrcak.srce.hr/7702>.
- Plessis, J., 2003. *Maize production handbook*. Department of Agriculture Resource Centre Directorate Agricultural Information Services. Pretoria, South Africa.
- Pokorný, J., Schmidt, S., 2011. Plant lipids and oils. In: *Chemical, biological, and functional aspects of food lipids*. Sikorski, Z. Z. E., Kolakowska, A. (eds.), Taylor and Francis Group, Oxford.
- Poosumas, J., Ngaosuwan, K., Quitain, A. T., Assabumrungrat, S., 2016. Role of ultrasonic irradiation on transesterification of palm oil using calcium oxide as a solid base catalyst. *Energy Conversion and Management* 120, 62–70. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.04.063>.
- Pospišil, A., 2010. *Ratarstvo I. dio*. Zrinski d.d. Čakovec.
- Pospišil, A., Pospišil, M., Gvozdić, D., 2014. *Specijalno ratarstvo*. Zrinski, Čakovec.
- Prasanna, B. M., 2012. Diversity in global maize germplasm: characterization and utilization. *Journal of Biosciences* 37, 843–855. <https://doi.org/10.1007/s12038-012-9227-1>.
- Prat, D., Wells, A., Hayler, J., Sneddon, H., McElroy, C. R., Abou-Shehada, S., Dunn, P. J., 2016. CHEM21 selection guide of classical- and less classical-solvents. *Green Chemistry* 18, 288–296. <https://doi.org/10.1039/C5GC01008J>.



- Pukale, D. D., Maddikeri, G. L., Gogate, P. R., Pandit, A. B., Pratap, A. P., 2015. Ultrasound assisted transesterification of waste cooking oil using heterogeneous solid catalyst. *Ultrasonics Sonochemistry* 22, 278–286. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.05.020>.
- Qian, J., Wang, F., Liu, S., Yun, Z., 2008. In situ alkaline transesterification of cottonseed oil for production of bio diesel and nontoxic cottonseed meal. *Bioresource Technology* 99, 9009–9012. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.04.059>.
- Qiu, F., Li, Y., Yang, D., Li, X., Sun, P., 2011. Biodiesel production from mixed soybean oil and rapeseed oil. *Applied Energy* 88, 2050–2055. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.12.070>
- Radosavljević, M., 2001. Unapređenje tehnološkog postupka za dobijanje skroba. *Časopis za procesnu tehniku i energetiku u poljoprivredi / PTEP* 5, 70–74.
- Radosavljević, M., 2007. Kukuruz - obnovljiv izvor energije i prirodozgodan proizvod. *Časopis za procesnu tehniku i energetiku u poljoprivredi / PTEP* 11, 40–41.
- Radosavljević, M., Božović, I., Jovanović, R., Bekrić, V., Žilić, S., Terzić, D., 2002. Visokovredna hrana i novi tehnički proizvodi na bazi kukuruza i soje. *Časopis za procesnu tehniku i energetiku u poljoprivredi / PTEP* 6, 54–60.
- Radosavljević, M., Jovanović, R., Vančetović, J., 2005. Kvalitet zrna i mogućnosti korišćenja ZP hibrida kukuruza. *Časopis za procesnu tehniku i energetiku u poljoprivredi / PTEP* 9, 12–14.
- Radosavljević, M., Milašinović, M., 2008. Maize grain – quality and products. *Workshop Trends in Cereal Science and Technology: Industrial Applications*, Thessaloniki, Greece.
- Radosavljević, M., Milašinović, M., Pajić, Z., Filipović, M., 2009. Starch in animal feed. *Proceedings of XIII Symposium Feed Technology*, 29.09–01.10, 21–30, Novi Sad.
- Radosavljević, M., Milašinović-Šeremešić, M., Terzić, D., Jovanović, Ž., Srdić, J., Nikolić, V., 2020. Grain chemical composition of dents, popping maize and sweet maize genotypes. *Journal on Processing and Energy in Agriculture* 24, 77–80. <https://doi.org/10.5937/jpea24-28790>.
- Rahimi, M., Mohammadi, F., Basiri, M., Parsamoghdam, M. A., Masahi, M. M., 2016. Transesterification of soybean oil in four-way micromixers for biodiesel production using a cosolvent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 64, 203–210. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.04.023>.
- Rai, A., Mohanty, B., Bhargava, R., 2016. Supercritical extraction of sunflower oil: a central composite design for extraction variables. *Food Chemistry* 192, 647–659. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.07.070>.

- Rajan, K., Narayanan, M. R., Ali, K. S. A., Prasanna, B., Mohanavel, V., 2020. Analysis on the properties and emission characteristics of corn biodiesel subjected to improved transesterification. *International Journal of Ambient Energy*. <https://doi.org/10.1080/01430750.2020.1719888>.
- Rajendran, A. R., Singh, N., Mahajan, V., Chaudhary, D. P., Sapna Kumar, R. S., 2012. Corn oil: an emerging industrial product. Directorate of Maize Research, New Delhi, India 8, 36 pages.
- Rakin, M., Nikolić, S., Mojović, Lj., Vukašinović, M., Marinković-Šiler, S., Nedović, V., 2006. Dobijanje bioetanol iz kukuruza primenom različitih kultura kvasca. Racionalno korišćenje energije u metalurgiji i procesnoj industriji. Monografija, Jugoslovenska inženjerska akademija, str. 139–146.
- Ramírez, E. C., Johnston, D. B., McAloon, A. J., Singh, V., 2009. Enzymatic corn wet milling: engineering process and cost model. *Biotechnology for Biofuels* 2, 1–9. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-2-2>.
- Ranum, P., Peña-Rosas, J. P., Garcia-Casal, M. N., 2014. Global maize production, utilization, and consumption. *Annals of the New York Academy of Sciences* 1312, 105–112. <https://doi.org/10.1111/nyas.12396>.
- Rapčan, I., 2014. Bilinogojstvo – sistematika, morfologija i agroekologija važnijih ratarskih kultura. Poljoprivredni fakultet, Osijek.
- Raventós, M., Duarte, S., Alarcón, R., 2002. Application and possibilities of supercritical CO<sub>2</sub> extraction in food processing industry: an overview. *Food Science and Technology International* 8, 269–284. <https://doi.org/10.1106/108201302029451>.
- Ravichandran, A., Rajan, K., Narayanan, M. R., SenthilKumar, K. R., 2016. Effect of piston bowl geometry on the performance of a diesel engine using corn biodiesel and its diesel blends. *International Journal of ChemTech Research* 9, 1051–12. <https://doi.org/10.2298/TSCI170719222A>.
- Rebolleda, S., Rubio, N., Beltrán, S., Teresa Sanz, M., González-Sanjosé, M. L., 2012. Supercritical fluid extraction of corn germ oil: study of the influence of process parameters on the extraction yield and oil quality. *Journal of Supercritical Fluids* 72, 270–277. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.10.001>.
- Rebourg, C., Chastanet, M., Gouesnard, B., Welcker, C., Dubreuil, P., Charcosset, A., 2003. Maize introduction into Europe: the history reviewed in the light of molecular data. *Theoretical and Applied Genetics* 106, 895–903. <https://doi.org/10.1007/s00122-002-1140-9>.
- Reddy, E. R. K., Raju, V. D., 2018. Experimental studies on natural aspirated diesel engine fuelled with corn seed oil methyl ester as a bio-diesel. *IOP Conf. Series:*

Materials Science and Engineering 330, 012104. doi:110.1088/1757-899X/330/1/012104.

- Reddy, E. R., Sharma, M., Chaudhary, J. P., Bosamiya, H., Meena, R., 2014. One-pot synthesis of biodiesel from high fatty acid *Jatropha curcas* oil using bio-based basic ionic liquid as a catalyst. *Current Science* 106, 1394–1400. <https://www.jstor.org/stable/24102486>.
- Reddy, K. N., Boykin, J. C., 2010. Weed control and yield comparisons of twin-and single-row glyphosate-resistant cotton production systems. *Weed Technology* 24, 95–101. <http://www.jstor.org/stable/40801087>.
- Regitano-D’arce, M. A. B., 2006. Extração e refino de óleos vegetais. In: *Fundamentos de ciência Tecnologia de Alimentos*. Oetterer, M., Regitano-D’arce, M. A. B., Spoto, M. H. F. (eds.), Manole, Barueri, São Paulo, pp. 300–351.
- Reid, L. M., Zhu, X., Morrison, M. J., Woldemariam, T., Voloaca, C., Wu, J., Xiang, K., 2010. A nondestructive method for measuring maize kernel moisture in a breeding program. *Maydica* 55, 163–171.
- Religia, P., Wijanarko, A., 2015. Utilization of n-hexane as co-solvent to increase biodiesel yield on direct transesterification reaction from marine microalgae. *Procedia Environmental Sciences* 23, 412–420. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2015.01.059>.
- Ren, Y. Y., Harvey, A., Zakaria, R., 2010. Bio refining based on biodiesel production: chemical and physical characterization of reactivity extracted rapeseed. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy* 4, 79–86. <https://doi.org/10.1166/jbmb.2010.1069>.
- REN21, 2015. Renewables global status report. Renewable energy policy network for the 21st century. Paris, France. [http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2015/07/REN12-GSR2015\\_Onlinebook\\_low1.pdf](http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2015/07/REN12-GSR2015_Onlinebook_low1.pdf).
- Reverchon, E., De Marco, I., 2006. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. *Journal of Supercritical Fluids*, 38 146–166. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.03.020>.
- Reverchon, E., Marrone, C., 2001. Modeling and simulation of the supercritical CO<sub>2</sub> extraction of vegetable oils. *Journal of Supercritical Fluids* 19, 161–175. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(00\)00093-0](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(00)00093-0).
- Reverchon, E., Osseo, L. S., 1994. Comparison of processes for the supercritical carbon dioxide extraction of oil from soybean seeds. *Journal of American Oil Chemist’s Society* 71, 1007–1012.
- Rezaei, K. A., Temelli, F., 2000. Using supercritical fluid chromatography to determine diffusion coefficients of lipids in supercritical CO<sub>2</sub>. *Journal of*

- Supercritical Fluids 17, 35–44. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(99\)00039-X](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(99)00039-X).
- Rezić, T., Ivančić Šanteka, M., Andlara, M., Pavlečića, M., Šanteka, B., 2016. Usporedba različitih tehnika proizvodnje bioetanola iz lignoceluloznih sirovina. Croatian Journal of Food Technology, Biotechnology and Nutrition. 11, 6–17. <https://hrcak.srce.hr/166767>.
- RFA, 2014. 2013 Ethanol industry outlook. Renewable Fuels Association. Washington, DC. <http://www.cornlp.com/Adobe/outlook2013.pdf>.
- RFA, 2016. Ethanol industry outlook. Renewable Fuels Foundation. Washington, DC. <http://www.ethanolrfa.org/wp-content/uploads/2016/02/Ethanol-Industry-Outlook-2016.pdf>.
- Riayatsyah, T. M. I., Thaib, R., Silitonga, A. S., Milano, J., Shamsuddin, A. H., Sebayang, A. H., Rahmawaty, J., Mahlia Sutrisno, T. M. I., 2021. Biodiesel production from *Reutealis trisperma* oil using conventional and ultrasonication through esterification and transesterification. Sustainability 13, 3350. <https://www.mdpi.com/2071-1050/13/6/3350>
- RIT, 2012. Waste cooking oil to fuel program: how to start your own biodiesel fuel program, Rochester Institute of Technology, Rochester, [https://www.rit.edu/affiliate/nysp2i/sites/rit.edu.affiliate.nysp2i/files/biodiesel\\_workshop\\_presentation\\_2012-10-05.pdf](https://www.rit.edu/affiliate/nysp2i/sites/rit.edu.affiliate.nysp2i/files/biodiesel_workshop_presentation_2012-10-05.pdf) (assessed 04.02.2017).
- Rocha, P. D., Oliveira, L. S., Franca, A. S., 2019. Sulfonated activated carbon from corn cobs as heterogeneous catalysts for biodiesel production using microwave-assisted transesterification. Renewable Energy 143, 1710–1716. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.070>.
- Rónyai, E., Simándi, B., Tömösközi, S., Deák, A., Vigh, L., Weinbrenner, Z., 1998. Supercritical fluid extraction of corn germ with carbon dioxide–ethyl alcohol mixture. Journal of Supercritical Fluids 14, 75–81. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(98\)00096-5](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(98)00096-5).
- Roschat, W., Siritanon, T., Kaewpuang, T., Yoosuk, B., Promarak, V., 2016. Economical and green biodiesel production process using river snail shells-derived heterogeneous catalyst and co-solvent method. Bioresource technology 209, 343–350. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.038>.
- Rose, M. Y., Mya, Z., Wunna, H., 2020. Effects of different fertilizers on yield and yield components of *Zea mays* var *amylacea*. 3rd Myanmar Korea Conference Research Journal 3, 685–693.
- Rosengrant, M., Ringler, C., Msangi, S., Sulser, T., Zhu, T., Cline, S., 2008. International model for policy analysis of agricultural commodities and trade

- (IMPACT): model description. International Food Research Institute: Washington, D.C.
- Rosenthal, A., Pyle, D. L., Niranjana, K., 1996. Aqueous and enzymatic processes for edible oil extraction. *Enzyme Microbial Technology* 19, 402–420. [https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(96\)80004-F](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(96)80004-F).
- Rosenthal, A., Pyle, D. L., Niranjana, K., Gilmour, S., Trinca, L., 2001. Combined effect of operational variables and enzyme activity on aqueous enzymatic extraction of oil and protein from soybean. *Enzyme and Microbial Technology* 28, 499–509. [https://doi.org/10.1016/s0141-0229\(00\)00351-3](https://doi.org/10.1016/s0141-0229(00)00351-3).
- Roushdi, M., Ghali, Y., Hassanean, A., 1981. Factors improving the steeping process of corn grains. II. Effect of enzyme addition. *Starch/Stärke* 33, 7–9. <https://doi.org/10.1002/star.19810330104>.
- Ruß, C., König, B., 2012. Low melting mixtures in organic synthesis – an alternative to ionic liquids? *Green Chemistry* 14, 2969–2982. <https://doi.org/10.1039/C2GC36005E>.
- Sadras, O. V., Calderini, D., 2009. Crop physiology: applications for genetic improvement and agronomy. Academic Press, Burlington, MA, USA.
- Saeed, R. H. S., Kassem, Y., Çamur, H., 2019. Effect of biodiesel mixture derived from waste frying-corn, frying-canola-corn and canola-corn cooking oils with various ages on physicochemical properties. *Energies* 12, 3729. <https://doi.org/10.3390/en12193729>.
- Sah, R. P., Chakraborty, M., Prasad, K., Pandit, M., Tudu, V. K., Chakravarty, M. K., Narayan, S. C., Rana, M., Moharana, D., 2020. Impact of water deficit stress in maize: Phenology and yield components. *Scientific reports*, 10 (1), 2944. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-59689-7>.
- Saha, B. C., Qureshi, N., Kennedy, G. J., Cotta, M. A., 2015. Enhancement of xylose utilization from corn stover by a recombinant *Escherichia coli* strain for ethanol production. *Bioresource Technology* 190, 182–188. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.079>.
- Sahena, F., Zaidul, I. S. M., Jinap, S., Karim, A. A., Abbas, K. A., Norulaini, N. A. N., Omar, A. K. M., 2009. Application of supercritical CO<sub>2</sub> in lipid extraction – a review. *Journal of Food Engineering* 95, 240–253. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.06.026>.
- Saini, R. K., Keum, Y. S., 2016. Tocopherols and tocotrienols in plants and their products: a review on methods of extraction, chromatographic separation, and detection. *Food Research International* 82, 59–70. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.01.025>.

- Salam, K. A., Velasquez-Orta, S. B., Harvey, A. P., 2016a. Kinetics of fast alkali reactive extraction/in situ transesterification of *Chlorella vulgaris* that identifies process conditions for a significant enhanced rate and water tolerance. *Fuel Processing Technology* 144, 212–219. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.12.031>.
- Salam, K. A., Velasquez-Orta, S. B., Harvey, A. P., 2016b. A sustainable integrated in situ transesterification of microalgae for biodiesel production and associated co-products—a review. *Renewable and Sustainable Energy Review* 65, 1179–1198. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.068>.
- Salazar-Suazo, E. R., León-Lobos, P., Rosas-Cerda, M., Schick, C. M., Estado, D. L., 2006. *Conservación ex situ de los recursos fitogenéticos cultivados y silvestres en Chile*, 1st ed.; Instituto de Investigaciones Agropecuarias-INIA: Santiago, Chile, pp. 17–18. <http://bibliotecadigital.fia.cl/handle/20.500.11944/145484>.
- Sánchez, G. J. J., Goodman, M. M., Stuber, C. W., 2000. Isozymatic and morphological diversity in the races of maize of Mexico. *Economic Botany* 54, 43–59. <https://doi.org/10.1007/BF02866599>.
- Sánchez-Cantú, M., Téllez, M. M., Pérez-Díaz, L.M., Zeferino-Díaz, R., Hilario-Martínez, J. C., Sandoval-Ramírez, J., 2019. Biodiesel production under mild reaction conditions assisted by high shear mixing. *Renewable Energy* 130, 174–181. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.06.035>.
- Sánchez-Vicente, Y., Cabãnas, A., Renuncio, J. A. R., Pando, C., 2009. Supercritical fluid extraction of peach (*Prunus persica*) seed oil using carbon dioxide and ethanol. *Journal of Supercritical Fluids* 49, 167–173. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.01.001>.
- Santana, A. L., Albarelli, J. Q., 2017. Kinetic behavior, mathematical modeling, and economic evaluation of extracts obtained by supercritical fluid extraction from defatted assaí waste. *Food and Bioproducts Processing* 107, 25–35. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2017.10.006>.
- Santaraite, M., Sendzikiene, E., Makareviciene, V., Kazancev, K., 2020. Biodiesel production by lipase-catalyzed in situ transesterification of rapeseed oil containing a high free fatty acid content with ethanol in diesel fuel media. *Energies* 13, 2588. <https://doi.org/10.3390/en13102588>.
- Santos, K. A., Bariccatti, R. A., Cardozo-Filho, L., Schneider, R., Palú, F., da Silva, C., da Silva, E. A., 2015. Extraction of crambe seed oil using subcritical propane: kinetics, characterization and modeling. *Journal of Supercritical Fluids* 104, 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.05.026>.
- Sanjeev, P., Chaudhary, D. P., Sreevastava, P. S., Saha, A., Rajenderan, J. C., Sekhar., 2014. Comparison of fatty acid profile of specialty maize to normal

- maize. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 91, 1001–1005. <https://doi.org/10.1007/s11746-014-2429-y>.
- Sara, M., Brar, S. K., Blais, J. F., 2016. Comparative study between microwave and ultrasonication aided: in situ transesterification of microbial lipids. *RSC Advances* 6, 56009–56017. <https://doi.org/10.1039/C6RA10379K>
- Saravankumar, P. T., Suresh, V., Vijayan, V., Antony, A. G., 2019. Ecological effect of corn oil biofuel with SiO<sub>2</sub> nanoadditives. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 41, 1–8. <https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1576079>.
- Sarve, A. N., Varma, M. N., Sonawane, S. S., 2016. Ultrasound assisted two-stage biodiesel synthesis from non-edible *Schleichera triguga* oil using heterogeneous catalyst: kinetics and thermodynamic analysis. *Ultrasonics Sonochemistry* 29, 288–298. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.09.016>.
- Savant, G. S., 2012. Characterization and combustion performance of corn oil-based biofuel blends. Master's thesis, Texas A&M University, College Station, Texas, USA.
- Schmidt, J. P., DeJoia, A. J., Ferguson, R. B., Taylor, R. K., Young, R. K., Havlin, J. L., 2002. Corn yield response to nitrogen at multiple in-field locations. *Agronomy Journal* 94, 798 - 806. <https://doi.org/10.2134/agronj2002.7980>.
- Scrimgeour, C., 2005. Chemistry of fatty acids. In: *Edible oil and fat products: chemistry, chemical properties, and health effects*. Shahidi, F. (ed.), JohnWiley & Sons, New Jersey, pp. 1–43.
- Secchi, S., Grassman, P., Jha, M., Kurkalova, J., Kling, C. L., 2011. Potential water quality changes due to corn expansion in the upper Mississippi river basin. *Ecological Applications* 21, 1068–1084. <https://doi.org/10.1890/09-0619.1>.
- Sečanski, M., Mirić, M., Radenović, Č., Marković, K., Jovanović, Ž., Popović, A., 2015. Značaj kontinuiranog unapredjenja proizvodnje i kontrole osnovnog semena ZP hibrida kukuruza. *Selekcija i semenarstvo* 21, 103–117. <https://doi.org/10.5937/SelSem1502103S>.
- Seetharaman, K., Bertoft, E., 2012a. Perspectives on the history of research on starch. Part I: On the linkages in starch. *Starch/Stärke* 64, 677–682. <https://doi.org/10.1002/STAR.201200088>.
- Seetharaman, K., Bertoft, E., 2012b. Perspectives on the history of research on starch Part II: On the discovery of the constitution of diastase. *Starch/Stärke* 64, 765–769. <https://doi.org/10.1002/star.201200119>.
- Sekhon, J. K., Maness, N. O., Jones, C. L., 2015. Effect of preprocessing and compressed propane extraction on quality of cilantro (*Coriandrum sativum* L.).

- Food Chemistry 175, 322–328.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.11.153>.
- SenthilKumar, R., Loganathan, M., 2016. Combustion characteristics of the direct injection diesel engine fuelled with corn oil methyl ester. *International Journal of Ambient Energy* 37, 136–142.  
<https://doi.org/10.1080/01430750.2014.907209>.
- Sharma, A., Kodgire, P., Kachhwaha, S. S., 2019. Biodiesel production from waste cotton-seed cooking oil using microwave-assisted transesterification: optimization and kinetic modeling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 116, 109394. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109394>.
- Sharma, A., Kodgire, P., Kachhwaha, S. S., 2020. Investigation of ultrasound-assisted KOH and CaO catalyzed transesterification for biodiesel production from waste cotton-seed cooking oil: process optimization and conversion rate evaluation. *Journal of Cleaner Production* 259, 120982.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120982>.
- Sheehan, N. P., Ng, A., Murray, K., Martinez, E., Quell, K., Ouellette, C., Flagg, T., Boyle, J., 2020. Bioenergy from biofuel residues and waste. *Water Environment Research* 92, 1433–1439. <https://doi.org/10.1002/wer.1381>.
- Shende, D., Sidhu, G. K., 2014. Methods used for extraction of maize (*Zea mays* L.) germ oil - a review. *Indian Journal of Scientific Research and Technology* 2, 48–54.
- Sheppard, W. A., Shaw, H. R., Sforza, R., 2006. Top 20 environmental weeds for classical biological control in Europe: a review of opportunities, regulations and other barriers to adoption. *Weed Research* 46, 93–117.  
<https://doi.org/10.1111/j.1365-3180.2006.00497.x>.
- Shi, A., Du, Z., Ma, X., Cheng, Y., Min, M., Deng, S., Chen, P., Li, D., Ruan, R., 2013a. Production and evaluation of biodiesel and bioethanol from high oil corn using three processing routes. *Bioresource Technology* 128, 100–106.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.007>.
- Shi, J., Lai, J., 2015. Patterns of genomic changes with crop domestication and breeding. *Current Opinion in Plant Biology* 24, 47–53.  
<https://doi.org/10.1016/j.pbi.2015.01.008>.
- Shi, W. Y., Li, H. B., Zhou, R., 2014. A Novel SPES/PES Catalytic membrane for production biodiesel: optimization by central composite design. *Applied Mechanics and Materials* 628, 338–341.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.628.338>.
- Shi, W., He, B., Cao, Y., Li, J., Yan, F., Cui, Z., Zou, Z., Guo, S., Qian, X., 2013b. Continuous esterification to produce biodiesel by SPES/PES/NWF composite



- catalytic membrane in flow-through membrane reactor: experimental and kinetic studies. *Bioresource Technology* 129, 100-107. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.039>.
- Shi, W., He, B., Ding, J., Li, J., Yan, F., Liang, X., 2010. Preparation and characterization of the organic-inorganic hybrid membrane for biodiesel production. *Bioresource Technology* 101, 1501-1505. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.07.014>.
- Shi, W., Li, H., Su, Y. and Liu, J., 2016. Biodiesel Production by Quaternized Polysulfone Membrane: Experimental and Kinetics Model, in: *Energy Procedia*, Department of Textiles Engineering, Henan Institute of Engineering, Zhengzhou, China. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.12.068>. 402-406.
- Shi, W., Yang, M., Li, H., Zhou, R., Zhang, H., 2015. Preparation and characterization of sulfonated poly (ether sulfone) (SPES) phosphotungstic acid (PWA) hybrid membranes for biodiesel production. *Catalysis Letters* 145, 1581-1590. <https://doi.org/10.1007/s10562-015-1551-2>.
- Shoup, D., Holman, J., 2012. Controlling weeds to conserve water. In: *Efficient crop water use in Kansas*. Presley, D., Shoup, D., Holman, J., Schlegel A. (eds.): Kansas State University, Agricultural Experiment Station and Cooperative Extension Service, pp. 33–36.
- Shuit, S. H., Lee, K. T., Kamaruddin, A. H., Yusup, S., 2010a. Reactive extraction of *Jatropha curcas* L. seed for production of biodiesel: process optimization study. *Environment Science and Technology* 44, 4361–4367. <https://doi.org/10.1021/es902608v>.
- Shuit, S. H., Lee, K. T., Kamaruddin, A. H., Yusup, S., 2010b. Reactive extraction and in situ esterification of *Jatropha curcas* L. seeds for the production of biodiesel. *Fuel* 89, 527–530. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.07.011>.
- Shuit, S. H., Ong, Y. T., Lee, K. T., Subhash, B., Tan, S. H., 2012. Membrane technology as a promising alternative in biodiesel production: a review. *Biotechnology Advances* 30, 1364–1380. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.02.009>.
- Siler-Marinkovic, S., Tomasevic, A., 1998. Transesterification of sunflower oil in situ. *Fuel* 77, 1389–1391. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00028-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00028-3).
- Silva, C. F., Mendes, M. F., Pessoa, F. L. P., Queiroz, E. M., 2008. Supercritical carbon dioxide extraction of macadamia (*Macadamia integrifolia*) nut oil: experiments and modeling. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 25, 175–181.
- Simić, M., Dolijanović, Ž., Maletić, R., Filipović, M., Grčić, N., 2009. The genotype role in Maize competitive ability. *Genetika* 41, 59–67. <https://doi.org/10.2298/GENSR0901059S>.

- Simić, M., Dragicević, V., Kresović, B., Videnović, Ž., Dumanović, Z., 2016. Advanced cropping technology of maize (*Zea mays* L.) in Serbia. *Agriculture and Forestry* 62, 227–240. <https://doi.org/10.17707/AgricultForest.62.1.26>.
- Simić, M., Spasojević, I., Brankov, M., Dragičević, V., 2014. Integrisana primena plodoreda i herbicida za kontrolu korova u kukuruzu. *Biljni lekar* 42, 209–216.
- Sineiro, J., Dominguez, H., Nunez, M. J., Lema, J. M., 1998. Optimization of the enzymatic treatment during aqueous oil extraction from sunflower seeds. *Food Chemistry* 61, 467–474. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(97\)00080-0](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(97)00080-0).
- Singh, N., Cheryan, M., 1998. Extraction of oil from corn distillers dried grains with solubles. *Transactions of the ASAE* 41, 1775–1777. <http://dx.doi.org/10.13031/2013.17322>.
- Singh, V. P., 2014. Soil-solarization: a non-chemical technique of weed management. In *National training on advance in weed management, held at DWSR, Jabalpur*, pp. 56–63.
- Singh, V., Eckhoff, S. R., 1996. Effect of soak time, soak temperature, and lactic acid on germ recovery parameters. *Cereal Chemistry* 73, 716–720.
- Singh, V., Eckhoff, S. R., 1997. Economics of germ pre-separation for dry grind ethanol facilities. *Cereal Chemistry* 74, 462–466. <http://dx.doi.org/10.1094/CCHEM.1997.74.4.462>.
- Singh, V., Johnston, D. B., Moreau, R. A., Hicks, K. B., Dien, B. S., Bothast, R. J., 2003. Pretreatment of wet-milled corn fiber to improve recovery of corn fiber oil and phytosterols. *Cereal Chemistry* 80, 118–122. <http://dx.doi.org/10.1094/CCHEM.2003.80.2.118>.
- Singh, V., Johnston, D. B., Naidu, K., Rausch, K. D., Belyea, R. L., Tumbleson, M. E., 2005. Comparison of modified dry-grind corn processes for fermentation characteristics and DDGS composition. *Cereal Chemistry* 82, 187–190. <https://doi.org/10.1094/CC-82-0187>.
- Singh, V., Moreau, R. A., 2003. Enrichment of oil in corn fiber by size reduction and floatation of aleurone cells. *Cereal Chemistry* 80, 123–125. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.2003.80.2.123>.
- Singh, V., Moreau, R. A., Cooke, P. H., 2001. Effect of corn milling practices on aleurone layer cells and their unique phytosterols. *Cereal Chemistry* 78, 436–441. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.2001.78.4.436>.
- Singh, V., Moreau, R. A., Doner, L. W., Eckhoff, S. R., Hicks, K. B., 1999. Recovery of fiber in the corn dry-grind ethanol process: a feedstock for valuable coproducts. *Cereal Chemistry* 76, 868–872. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.1999.76.6.868>.

- Singh, V., Moreau, R. A., Haken, A. E., Eckhoff, S. R., Hicks, K. B., 2000a. Hybrid variability and effect of growth location on corn fiber yields and corn fiber oil composition. *Cereal Chemistry* 77, 692–695. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.2000.77.5.692>.
- Singh, V., Moreau, R. A., Haken, A. E., Hicks, K. B., Eckhoff, S. R., 2000b. Effect of various acids and sulfites in steep solutions on yields and composition of corn fiber and corn fiber oil. *Cereal Chemistry* 77, 665–668. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.2000.77.5.665>.
- Singh, V., Moreau, R. A., Hicks, K. B., Belyea, R. L., Staff, C., 2002. Removal of fiber from distillers dried grains with solubles (DDGS) to increase value. *Transactions of the ASAE* 45, 389–392. <https://doi.org/10.13031/2013.8510>.
- Singh, V., Sharma, Y. C., 2017. Low cost guinea fowl bone derived recyclable heterogeneous catalyst for microwave assisted transesterification of *Annona squamosa* L. seed oil. *Energy Conversion and Management* 138, 627–637. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.02.037>.
- Singh, V., Yadav, M., Sharma, Y. C., 2017. Effect of co-solvent on biodiesel production using calcium aluminum oxide as a reusable catalyst and waste vegetable oil. *Fuel* 203, 360–369. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.111>.
- Sinha, A. K., Kumar, V., Makkar, H. P. S., De Boeck G., Becker, K., 2011. Non-starch polysaccharides and their role in fish nutrition – a review. *Food Chemistry* 127, 1409–1426. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.02.042>.
- Sirajuddin, M., Tariq, M., Ali, S., 2015. Organotin(IV) carboxylates as an effective catalyst for the conversion of corn oil into biodiesel. *Journal of Organometallic Chemistry* 779, 30–38. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2014.12.019>.
- Smith, C. W., 2004. *Corn: origin, history, technology, and production*, 1st edn. Wiley, New Jersey.
- Smith, C. W., Betran J., Runge E. C. A., 2004. *Corn: origin, history, technology and production*. John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.
- Smith, R., Inomata, H., Peters, C., 2013. *Introduction to supercritical fluids: a spreadsheet-based approach*. Elsevier, Amsterdam.
- Sodeifian, G., Ardestani, N. S., Sajadian, S. A., 2019. Extraction of seed oil from *Diospyros lotus* optimized using response surface methodology. *Journal of Forestry Research* 30, 709–719. <https://doi.org/10.1007/s11676-018-0631-8>.
- Sokač, T., Gojun, M., Tušek, A. J., Šalić, A., Zelić, B., 2020. Purification of biodiesel produced by lipase catalysed transesterification by ultrafiltration: selection of membranes and analysis of membrane blocking mechanisms. *Renewable Energy* 159, 642–651. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.05.132>.

- Song, R., 2013. Lipid peroxidation in corn dried distillers grains with solubles (DDGS) and effects of feeding a highly oxidized DDGS source to swine. The University of Minnesota, Minneapolis, MN.
- Sovová, H., 1994. Rate of vegetable oil extraction with supercritical CO<sub>2</sub>-modelling of extraction curves. *Chemical Engineering Science* 49, 409–414. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)87012-8](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)87012-8).
- Sovová, H., 2005. Mathematical model for supercritical fluid extraction of natural products and extraction curve evaluation. *Journal of Supercritical Fluids* 33, 35–52. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2004.03.005>.
- Sparks, D., Hernandez, R., Zappi, M., Blackwell, D., Fleming, T., 2006. Extraction of rice bran oil using supercritical carbon dioxide and propane. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 83, 885. <https://doi.org/10.1007/s11746-006-5042-x>.
- Spasojević, I., 2014. Značaj plodoreda za povećanje useva kukuruza i očuvanje biodiverziteta. Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet, Beograd.
- Srdić, J., Milašinović-Šeremešić, M., Babić, V., Kravić, N., Gošić-Dondo, S., 2019. Evaluation of agronomic and sensory characteristics of sweet corn hybrids. *Selekcija i semenarstvo*, 25, 17–22. <https://doi.org/10.5937/SelSem1902017S>.
- Srichuwong, S., Gutesa, J., Blanco, M., Duvick, S. A., Gardner, C., Jane, J., 2009. Characterization of corn grains for dry-grind ethanol production. *Journal of ASTM International* 7, 1–10. <https://dr.lib.iastate.edu/handle/20.500.12876/37468>.
- Stamenković, O. S., Djalović, I. G., Kostić, M. D., Mitrović, P. M., Veljković, V. B., 2018. Optimization and kinetic modeling of oil extraction from white mustard (*Sinapis alba* L.) seeds. *Industrial Crops and Products* 121, 132–141. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.05.001>.
- Stamenković, O. S., Kostić, M. D., Tasić, M. B., Djalović, I. G., Mitrović, P. M., Biberdžić, M. O., Veljković, V. B., 2020. Kinetic, thermodynamic and optimization study of the corn germ oil extraction process. *Food and Bioproducts Processing* 120, 91–103. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2019.12.013>.
- Stamenković, O. S., Todorović, Z. B., Veljković, V. B., 2014. A kinetic study of sunflower oil methanolysis catalyzed by barium hydroxide. *Chemical Engineering and Technology* 37, 2143–2151. <https://open.ni.ac.rs/handle/123456789/4505>.
- Stamenković, O. S., Veljković, V. B., Todorović, Z. B., Lazić, M. L., Banković-Ilić, I. B., Skala, D. U., 2010. Modeling the kinetics of calcium hydroxide catalyzed

- methanolysis of sunflower oil. *Bioresource Technology* 101, 4423–4430. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.109>.
- Stamenković, O., Todorović, Z., Lazić, M., Veljković, V., Skala, D., 2008. Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures. *Bioresource Technology* 99, 1131–1140. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.02.028>.
- Stamenković, O. S., Lazić, M. L., Todorović, Z. B., Veljković, V. B., Skala, D. U., 2007. The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil. *Bioresource Technology* 98, 2688–2699. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.09.024>.
- Stanačev, V. S., Savić, S. I., Kovčín, S. Č., Starčević, Lj. D., Latkovska, M. M., Latkovic, D. S., 2000. Uticaj dubrenja na hemijske karakteristike zrna i prinos odabranih NS hibrida kukuruza. *APTEFF* 31, 207–212.
- Stanisavljević, I. T., Veličković, D. T., Todorović, Z. B., Lazić, M. L., Veljković, V. B., 2009. Comparison of techniques for the extraction of tobacco seed oil. *European Journal of Lipid Science and Technology* 111, 513–518. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200800232>.
- Staravache, C., Vinatoru, M., Maeda, Y., 2007. Aspects of ultrasonically assisted transesterification of various vegetable oils with methanol. *Ultrasonics Sonochemistry* 14, 380–386. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.08.004>.
- Starčević, Lj., Latković, D., Crnobarac, J., Marinković, B., 2002. A permanent trial with organic and mineral fertilizers in monoculture and two-crop rotation as a basis of sustainable maize production. *Archives of Agronomy and Soil Science* 48, 557–563. <https://doi.org/10.1080/0365034021000071846>.
- Starčević, Lj., Marinković, B., Latković, D., 1994. Uticaj organskih i mineralnih đubriva u monokulturi kukuruza na prinos, kvalitet zrna i sadržaj NO, u zemljištu. *Savremena poljoprivreda* 42, 37–40.
- Stefanović, L., Simić, M., Šinžar, B., 2011. Kontrola korova u agroekosistemu kukuruza, Institut za kukuruz Zemun Polje, Beograd.
- Stephanie, B., Brown, C., 2008. Field crop manual of maize, 1st ed., Cambodian Agricultural Research and Development Institute of Department of Primary Industries, Phnom Penh, Cambodia.
- Stojanović, S., Nikšić, M., 2000. Tehnološka mikrobiologija biljnih proizvoda, Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- Stolp, K.-D., Stute, R. W., 1982. Process for obtaining corn oil from corn germ. U.S. Patent 4,341,713.
- Strecker, L. R., Bieber, M. A., Maza, A., Grossberger, T., Doskoczynski, W. J., 1996. In: Bailey's industrial oil and fat products, Fifth Edition, Vol. 2, Edible oil and

- fat products: oils and oilseeds, Hui, Y. H. (ed.), Wiley, New York, pp. 125–158.
- Stroescu, M. S., Stoica-Guzun, A., Ghergu, S., Chira, N., Jipa, I., 2013. Optimization of fatty acids extraction from *Portulaca oleracea* seed using response surface methodology. *Industrial Crops and Products* 43, 405–411. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.07.051>.
- Subedi, K. D., Ma, B. L. 2005. Nitrogen uptake and partitioning in stay-green and leafy maize hybrids. *Crop Science* 45 740–747. <https://doi.org/10.2135/cropsci2005.0740>.
- Sugiharto, R., Hidayati, S., Cholikh, R., 2019. Application of response surface methodology to evaluate biodiesel production from spent bleaching earth by in situ transesterification process. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 230, 012074. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/230/1/012074>.
- Sulaiman, S., Aziz, A. R. A., Kheireddine, M., 2013. Optimization and modeling of extraction of solid coconut waste oil. *Journal of Food Engineering* 114, 228–234. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.08.025>.
- Sun, J., Yang, J., Li, S., Xu, X., 2016. Basic ionic liquid immobilized oxides as heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis from waste cooking oil. *Catalysis Communications* 83, 35–38. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.05.002>.
- Sun, S., Zhang, L., Meng, X., Ma, C., Xin, Z., 2014. Biodiesel production by transesterification of corn oil with dimethyl carbonate under heterogeneous base catalysis conditions using potassium hydroxide. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils* 50, 99–107. <https://doi.org/10.1007/s10553-014-0495-3>.
- Sutar, M. S., Ghogare, A. B., 2017. Solvent extraction of oil and its economy. *International Journal of Scientific Research and Development* 4, 23–27. <http://www.jetir.org/papers/JETIR1702017>.
- Swanson, R. M., Platon, A., Satrio, J. A., Brown, R. C., 2010. Techno-economic analysis of biomass-to-liquids production based on gasification. *Fuel* 89, S11–S19. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.027>.
- Swanton, J. C., Nkoa, R., Blackshaw, E. R., 2015. Experimental methods for crop-weed competition studies. *Weed Science* 63 (Special Issue), 2–11. <https://doi.org/10.1614/WS-D-13-00062.1>.
- Šaponjić, B., Dragicević, V., Rakočević, M., Simić, M., Djordjević, N., Glamočlija, D., 2014. The productive and quality traits of forage maize in relation to the soil type and sowing density. *Romanian Agricultural Research* 31, 205–212. <http://rik.mrizp.rs/handle/123456789/552>.

- Tabaković, M., 2012. Uticaj vremenskih uslova, zemljišta i genotipske kombinacije na osobine hibridnog semena kukuruza. Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu Poljoprivredni fakultet, Zemun.
- Tabatabaei, M., Karimi, K., Sárvári Horváth, I., Kumar, R., 2015. Recent trends in biodiesel production. *Biofuel Research Journal* 2, 258–267. <https://doi.org/10.18331/BRJ2015.2.3.4>.
- Taheripour, F., Tyner, W. E., 2014. Corn oil biofuel land use change emission impacts: sharing emission savings between ethanol and biodiesel. *Biofuels* 5, 353–364. <https://doi.org/10.1080/17597269.2014.977582>.
- Taherkhani, M., Sadrameli, S. M. 2018. An improvement and optimization study of biodiesel production from linseed via in-situ transesterification using a co-solvent. *Renewable Energy* 119, 787–794. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.10.061>.
- Takase, M., Chen, Y., Liu, H., Zhao, T., Yang, L., Wu, X., 2014. Biodiesel production from nonedible *Silybum marianum* oil using heterogeneous solid base catalyst under ultrasonication. *Ultrasonics Sonochemistry* 21, 1752–1762. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.04.003>.
- Talha, N. S., Sulaiman, S., Azmi, A. S., 2017. High temperature solid-catalyzed in-situ transesterification for biodiesel production. *Jurnal Teknologi* 79, 67–70. <https://doi.org/10.11113/jt.v79.11329>.
- Tamoradi, T., Kiasat, A. R., Veisi, H., Nobakht, V., Besharati, Z., Karmakar, B., 2021a. MgO doped magnetic graphene derivative as a competent heterogeneous catalyst producing biofuels via transesterification: Process optimization through response surface methodology (RSM). *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9, 106009. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106009>.
- Tamoradi, T., Kiasat, A. R., Veisi, H., Nobakhta, V., Karmakar, B., 2021b. Transesterification of rapeseed oil and waste corn oil toward the production of biodiesel over a basic high surface area magnetic nanocatalyst: application of the response surface methodology in process optimization. *New Journal of Chemistry* 45, 21116–21124. <https://doi.org/10.1039/D1NJ03261E>.
- Tan, K. T., Lee, K. T., Mohamed, A. R., 2010. A glycerol-free process to produce biodiesel by supercritical methyl acetate technology: an optimization study via response surface methodology. *Bioresource Technology* 101, 965–969. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.09.004>.
- Tangy, A., Pulidindi, I. N., Perkas, N., Gedanken, A., 2017. Continuous flow through a microwave oven for the large-scale production of biodiesel from waste cooking oil. *Bioresource. Technology* 224, 333–341. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.068>.

- Tavasoli, A., Ahangari, M. G., Soni, C., Dalai, A. K., 2009. Production of hydrogen and syngas via gasification of the corn and wheat dry distiller grains (DDGS) in a fixed-bed micro reactor. *Fuel Processing Technology* 90, 472–482. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.02.001>.
- Taylor, F., Mcaloon, A. J., Craig, J. C., Yang, P., Wahjudi, J., Eckhoff, S. R., 2001. Fermentation and costs of fuel ethanol from corn with quick-germ process. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 94, 41–49. <https://doi.org/10.1385/ABAB:94:1:41>.
- Teixeira, C. B., Macedo, G. A., Macedo, J. A., da Silva, L. H. M., Rodrigues, A. M. D. C., 2013. Simultaneous extraction of oil and antioxidant compounds from oil palm fruit (*Elaeis guineensis*) by an aqueous enzymatic process. *Bioresource Technology* 129, 575–581. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.11.057>.
- Terzić, D., Radović, J., Jordan, M., Popović, V., Milenković, J., Vasić, T., Filipović V., 2017. Uticaj načina setve i združivanja na energetsku i proteinsku vrednost kukuruza i soje u postrnoj setvi. *Radovi sa XXXI savetovanja agronoma, veterinara, tehnologa i agroekonomista*. 23(1–2), 19–24.
- Thakkar, K., Shah, K., Kodgire, P., Kachhwaha, S. S., 2019. In-situ reactive extraction of castor seeds for biodiesel production using the coordinated ultrasound–microwave irradiation: process optimization and kinetic modeling. *Ultrasonic Sonochemistry* 50, 6–14. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.08.007>.
- Thakkar, K., Shah, K., Kodgire, P., Kachhwaha, S. S., 2020. Experimental investigation of In-situ biodiesel production from Castor seeds (*Ricinus communis*) using combination of microwave and ultrasound intensification. In: Singh S, Ramadesigan V (eds) *Advances in energy research*. Springer, Singapore, pp 435–446. [https://doi.org/10.1007/978-981-15-2662-6\\_40](https://doi.org/10.1007/978-981-15-2662-6_40).
- Thomison, P. R., Geyer, A. B., Lotz, L. D., Siegrist, H. D., Dobbels, D. L., 2003. TopCross high oil corn production: select grain quality attributes. *Agronomy Journal* 95, 147–154. <https://doi.org/10.2134/agronj2003.0147>.
- Thompson, J. L., Tyner, W. E., 2014. Corn stover for bioenergy production: cost estimates and farmer supply response. *Biomass and Bioenergy* 62, 166–173. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.12.020>.
- Thuy Pham, T. P., Cho, C.-W., Yun, Y.-S., 2010. Environmental fate and toxicity of ionic liquids: a review. *Water Research* 44, 352–372. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.09.030>.
- Tiffany, D. G., 2009. Economic and environmental impacts of U.S. corn ethanol production and use. *Federal Reserve Bank of St. Louis Regional Economic Development* 5, 42–58.



- Topare, N. S., Patil, K. D.. 2021. Biodiesel from waste cooking soybean oil under ultrasonication as an alternative fuel for diesel engine. *Materials Today: Proceedings* 43, 510–513. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785320397108>.
- Tran, D.-T., Chang, J.-S., Lee, D.-J., 2017. Recent insights into continuous flow biodiesel production via catalytic and non-catalytic transesterification processes. *Applied Energy* 185, 376–409. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.11.006>.
- Trivedi, P., Malina, R., Barrett, S. R. H., 2015. Environmental and economic tradeoffs of using corn stover for liquid fuels and power production. *Energy and Environmental Science* 8, 1428–1437. <https://doi.org/10.1039/C5EE00153F>.
- Troter, D. Z., Todorović, Z. B., Đokić-Stojanović, D. R., Stamenković, O. S., Veljković, V. B., 2016. Application of ionic liquids and deep eutectic solvents in biodiesel production: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 61, 473–500. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.011>.
- Uga, Y., Sugimoto, K., Ogawa, S., Rane, J., Ishitani, M., Hara, N., Kitomi, Y., Inukai, Y., Ono, K., Kanno, N., Inoue, H., Takahisa, H., Motoyama, R., Nagamura, Y., Wu, J., Matsumoto, T., Takai, T., Okuno, K., Yano, M., 2013. Control of root system architecture by DEEPER ROOTING 1 increases rice yield under drought conditions. *Nature Genetics* 45, 1097–1102. <https://doi.org/10.1038/ng.2725>.
- Ulrich, J. F., Anderson, S. C., 2001. Extraction of corn oil from flaked corn gran. U.S. Patent 6,313,328.
- Umar, A., Uba, A., Mohammed, M., Almustapha, M., Muhammad, C., Sani, J., 2018. Microwave assisted biodiesel production from *Lagenaria vulgaris* seed oil using Amberlyst 15 ion exchange resin and eggshell as catalysts. *Nigerian Journal of Basic and Applied Science* 26, 88–96. <https://doi.org/10.4314/njbas.v26i2.13>.
- Unlu, D., Hilmioglu, N. D., 2018. Pervaporation catalytic membrane reactor application over functional chitosan membrane. *Journal of Membrane Science* 559, 138–147. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.05.005>.
- USDA, 2003. National Nutrient Database for Standard Reference Kamal-Eldin, Release 15. Nutrient Data Laboratory Home Page. <http://www.nal.usda.gov/fnic/foodcomp/Data/SR15/sr15.html>.
- USDA, 2015. United States Department of Agriculture (USDA). U.S. bioenergy statistics. <http://www.ers.usda.gov/data-products/us-bioenergy-statistics.aspx>.
- USDA, 2020. United State Department of Agriculture (USDA). National Agricultural Statistics Service, Grain Crushings and Co Products Production 2019 Summary.

- USDA, 2021. ERS. International Baseline Data. International Long-Term Projections to 2030. <https://www.ers.usda.gov/data-products/international-baseline-data/>
- USDA/NASS, 2007. United States Department of Agriculture. 1400 Independence Ave. S.W. Washington, DC.
- Uzoh, C. F., Onukwuli, O. D., Nwabanne, J. T., 2014. Characterization, kinetics and statistical screening analysis of gmelina seed oil extraction process. *Materials for Renewable and Sustainable Energy* 3, 38. <https://doi.org/10.1007/s40243-014-0038-1>
- Val, L. D., Schwartz, S. H., Kerns, M. R., Deikman, J., 2009. Development of a high oil trait for maize. In: *Molecular genetic approaches to maize improvement*. Kriz A. L., Larkins B. A. (eds.), Springer, Berlin/Heidelberg, pp 303–323.
- Van Gerpen, J., Shanks, B., Pruszko, R., Clements, D., Knothe, G., 2004. *Biodiesel Analytical Methods*; Nrel/Sr-510-36240; National Renewable Energy Laboratory: Golden, CO, USA, 2004.
- Vardast, N., Haghighi, M., Dehghani, S., 2019. Sono-dispersion of calcium over Al-MCM-41 used as a nanocatalyst for biodiesel production from sunflower oil: influence of ultrasound irradiation and calcium content on catalytic properties and performance. *Renewable Energy* 132, 979–988. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.08.046>.
- Vares, M., Sarmasti Emami, M. R., Tahvildari, K., 2014. A novel membrane reactor for production of high-purity biodiesel. *European Online Journal of Natural and Social Sciences: Proceedings* 3, 421-426.
- Varga, D., 2015. *Đubrenje ratarskih biljaka-đubrenje kukuruza. Priručnik za đubrenje ratarskih i povrtarskih kultura*. PSSS Subotica. p. 22.
- Varol, P. M., Çakan, A., Kiren, B., Ayas, N., 2021. Microwave-assisted catalytic transesterification of soybean oil using KOH/  $\gamma$  -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01253-4>.
- Velazquez, D., Xavier, H., Batista, J., Castro-Chaves, C., 2005. *Zea mays* L. extracts modify glomerular function and potassium urinary excretion in conscious rats. *Phytomedicine* 12, 363-369. <https://doi.org/10.1016/j.phymed.2003.12.010>
- Velázquez, J. M., 2007. Conversion of corn oil to alkyl esters, Master thesis, Iowa State University, Ames.
- Veljković, V. B., Avramović, J. M., Stamenković, O. S., 2012. Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification: state of the art and the perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 1193–1209. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.11.022>.

- Veljković, V. B., Biberdžić, M. O., Banković-Ilić, I. B., Djalović, I. G., Tasić, M. B., Nježić, Z. B., Stamenković, O. S., 2018. Biodiesel production from corn oil: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 91, 531–548. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.024>.
- Veljković, V. B., Stamenković, O. S., Todorović, Z. B., Lazić, M. L., Skala, D. U., 2009. Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide, *Fuel* 88, 1554–1562. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.02.013>.
- Verleyen, T., Forcades, M., Verhe, R., Dewettinck, K., Huyghebaert, A., De Greyt, W., 2002. Analysis of free and esterified sterols in vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 79, 117–122. <https://doi.org/10.1007/s11746-002-0444-3>.
- Vicente, G., Martinez, M., Aracil, J., Esteban, A., 2005. Kinetics of sunflower oil methanolysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44, 5447–5454. <https://doi.org/10.1021/ie040208j>.
- Videnović, Ž., Dumanović Z., Simić M., Srdić J., Babić M., Dragičević V., 2013. Genetic potential and maize production in Serbia. *Genetika* 45, 667–677. <https://doi.org/10.2298/GENSR1303667V>.
- Vigh, L., Simandi, B., Deak, A., 1993. Optimization of supercritical fluid extraction of corn germ oil in a multipurpose extractor, in: *Proceedings of the World Conference on Oilseed Technology and Utilization*, Applewhite, T. H. (ed.), AOCS Press, Champaign, IL, p. 433.
- Vojnov, B., Šeremešić, S., Čupina, B., Crnobarac, J., Krstić, Đ., Vujić, S., Živanov, M., 2019. Uticaj jarih useva gajenih nakon ozimih međuuseva na stanje sabijenosti zemljišta. *Zemljiste i biljka*, 68, 72–80. <https://doi.org/10.5937/ZemBilj1902072V>.
- Waisi, H., Milojković, M., Nikolić, B., Marinković, M., Panić, I., Ormai, M., 2016. Influence of process parameters on transesterification reaction of corn oil over base promoted  $\gamma$ -alumina, *Zaštita materijala* 57, 473–480. <https://doi.org/10.5937/ZasMat1603473W>.
- Wall Street Journal. 2015. Market Data Center. [http://online.wsj.com/mdc/public/page/2\\_3023-cashprices-20150701.html?mod=mdc\\_pastcalendar](http://online.wsj.com/mdc/public/page/2_3023-cashprices-20150701.html?mod=mdc_pastcalendar).
- Wallington, T., Anderson, J., Mueller, S., 2012. Corn ethanol production, food exports, and indirect land use change. *Environmental Science and Technology* 46, 6379–6384. <https://doi.org/10.1021/es300233m>.
- Wanasundara, P. K. J. P. D., Shahidi, F., 2005. Antioxidants: science, technology, and applications. In: Shahidi, F. (ed.), *Bailey's industrial oil and fat products*. John Wiley & Sons, New Jersey, pp. 431–489.

- Wang, C., Ning, J., Krishnan, P. G., Matthees, D. P., 1998. Effects of steeping conditions during wet-milling on the retentions of tocopherols and tocotrienols in corn. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 75, 609–613. <https://doi.org/10.1007/s11746-998-0073-0>.
- Wang, H., Wang, T., Johnson, L. A., 2010. Effects of kernel breakage and fermentation on corn germ integrity and oil quality. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58, 10039–10044. <https://doi.org/10.1021/jf101564m>.
- Wang, H., Wang, T., Pometto III, A. L., Johnson, L. A., 2009. A laboratory decanting procedure to simulate, whole stillage separation during industrial corn dry-grind fuel ethanol process. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 86, 1241–1250. <https://doi.org/10.1007/s11746-009-1451-y>.
- Wang, K., Brown, R. C., Homsy, S., Martinez L., Sidhu, S. S., 2013. Fast pyrolysis of microalgae remnants in a fluidized bed reactor for bio-oil and biochar production. *Bioresource Technology* 127, 494–499. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.016>.
- Wang, K., Ou, L., Brown, T., Brown, R. C., 2015b. Beyond ethanol: a techno-economic analysis of an integrated corn biorefinery for the production of hydrocarbon fuels and chemicals. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 9, 190–200. <https://doi.org/10.1002/bbb.1529>.
- Wang, M., Huo, H., Arora, S., 2011. Methods of dealing with co-products of biofuels in life-cycle analysis and consequent results within the U.S. context. *Energy Policy* 39, 5726–5736. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2010.03.052>.
- Wang, T., Jiang, Y., Hammond, E. G., 2005. Effect of randomization on the oxidative stability of corn oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 82, 111–117. <https://doi.org/10.1007/s11746-005-1051-z>.
- Wang, Z., Dunn, J. B., Han, J., Wang, M. Q., 2015a. Influence of corn oil recovery on life-cycle greenhouse gas emissions of corn ethanol and corn oil biodiesel. *Biotechnology for Biofuels* 8, 178. <https://doi.org/10.1186/s13068-015-0350-8>.
- Ward, J. A., 1976. Processing high oil content seeds in continuous screw presses. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 53, 261–264. <https://doi.org/10.1007/BF02605697>.
- Warman, P. R., Havard, K. A., 1998. Yield, vitamin, mineral contents of organically conventionally grown potatoes sweet corn. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 68, 207–216. [https://doi.org/10.1016/S0167-8809\(97\)00102-3](https://doi.org/10.1016/S0167-8809(97)00102-3).
- Watson, S. A., 1984. Corn and sorghum starches: production In: *Starch: Chemistry and Technology*. Whistler, R. L., BeMiller, J. N., Paschall, E. F. (eds.). Academic Press: Orlando, FL, pp. 417-68.

- Wei, W., Ho, S., Ng, H. K., Gan, S., 2016. Advances in ultrasound-assisted transesterification for biodiesel production. *Applied Thermal Engineering* 100, 553–563. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.02.058>.
- Wei, Y., Yang, Z., Zhao, G., Yang, W., 2019. Synthesis and catalytic properties of macroporous SiO<sub>2</sub>-coated CNT-sieve-composite-supported 12-tungstophosphoric acid catalysts with dual pore structure for the Baeyer-Villiger oxidation of cyclic ketones under microwave irradiation. *Journal of Catalysis* 371, 196–206. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.01.007>.
- Weller, C. L., Paulsen, M. R., Mbuvi, S., 1989. Germ weight, germ oil content, and estimated oil yield for wet-milled yellow dent corn as affected by moisture content at harvest and temperature of drying air. *Cereal Chemistry* 66, 273–275.
- White, P. J., Johnson, L. A., 2003. Corn: chemistry and technology. Second ed. Amer. Assoc. Cereal Chemists, Inc. St. Paul, MN.
- Wilken, L. R., Ogle, E. T., Lohrmann, T., Nikolov, Z. L., 2016. Impact of dry-milled germ processing on aqueous protein and oil extraction. *Food and Bioprocess Technology* 9, 612–620. <https://doi.org/10.1007/s11947-015-1650-5>.
- Willems, P., Kuipers, N. J. M., de Haan, A. B., 2008. Gas assisted mechanical expression of oilseeds: influence of process parameters on oil yield. *Journal of Supercritical Fluids* 45, 298–305. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.01.010>.
- Wilp, V. C., Eggers, R., 1991. Hochdruckextraktion mit mehrstufiger fraktionierender Separation zur schonenden Gewinnung von Keimölen mit hochverdichtetem Kohlendioxid. *Fat Science Technology* 93, 348–352. <https://doi.org/10.1002/lipi.19910930906>.
- Winkler, J. K., Rennick, K. A., Eller, F. J., Vaughn, S. F., 2007. Phytosterol and tocopherol components in extracts of corn distiller's dried grain. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55, 6482–6486. <https://doi.org/10.1021/jf070594q>.
- Winkler-Moser, J. K., Breyer, L., 2011. Composition and oxidative stability of crude oil extracts of corn germ and distillers grains. *Industrial Crops and Products* 33 (3), 572–578. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.12.013>.
- Wisner, R., 2015. Estimated U.S. dried distillers grains with solubles (DDGS): production and use. Agricultural Marketing Resource Center. <http://www.extension.iastate.edu/agdm/crops/outlook/dgsbalancesheet.pdf>.
- Wongwuttanasatian, T., Jookjantra, K., 2020. Effect of dual-frequency pulsed ultrasonic excitation and catalyst size for biodiesel production. *Renewable Energy* 152, 1220–1226. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.01.149>.
- World Agricultural Production, 2013. Foreign Agricultural Service Circular WAP. <http://www.fas.usda.gov-WAP 03-13> (accessed March 28, 2013).

- Worthington, R. E., Hitchcock, H. L., 1984. A method for the separation of seed oil steryl esters and free sterols: application to peanut and corn oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 61, 1085–1100. <https://doi.org/10.1007/BF02636226>.
- Wu, L., Huang, K., Wei, T., Lin, Z., Zou, Y., Tong, Z., 2016. Process intensification of NaOH-catalyzed transesterification for biodiesel production by the use of bentonite and co-solvent (diethyl ether). *Fuel* 186, 597–604. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.106>.
- Wu, Q., Chen, H., Han, M., Wang, D., Wang, J., 2007. Transesterification of cottonseed oil catalyzed by Brønsted acidic ionic liquids. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 46, 7955–7960. <https://doi.org/10.1021/ie070678o>.
- Wu, W., Zhu, M., Zhang, D., 2017. An experimental and kinetic study of canola oil transesterification catalyzed by mesoporous alumina supported potassium. *Applied Catalysis A: General* 530, 166–173. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.11.029>.
- Wyatt, V. T., Haas, M. J., 2009. Production of fatty acid methyl esters via the in situ transesterification of soybean oil in carbon dioxide-expanded methanol. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 86, 1009–1016. <https://doi.org/10.1007/s11746-009-1438-8>.
- Wyatt, V. T., Jones, K., Johnston, D. B., Moreau, R. A., 2018. Production of fatty-acid methyl esters via the in situ transesterification of grain sorghum bran and sorghum distiller's dried grains and solubles. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 95, 743–752. <https://doi.org/10.1002/aocs.12066>.
- Wyatt, V. T., Jones, K., Johnston, D. B., Moreau, R. A., 2021. Optimization of the in situ transesterification of grain sorghum (milo) DDGS to fatty acid methyl esters and fatty acid ethyl esters. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 98, 455–461. <https://doi.org/10.1002/aocs.12470>.
- Xu, W., Gao, L., Wang, S., Xiao, G., 2013. Biodiesel production from soybean oil in a membrane reactor over hydrotalcite based catalyst: an optimization study. *Energy and Fuels* 27, 6738–6742. <https://doi.org/10.1021/ef401823z>.
- Xu, W., Gao, L., Wang, S., Xiao, G., 2014. Biodiesel production in a membrane reactor using MCM-41 supported solid acid catalyst. *Bioresource Technology* 159, 286–291. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.004>.
- Xu, W., Gao, L., Xiao, G., 2015a. Biodiesel production optimization using monolithic catalyst in a fixed-bed membrane reactor. *Fuel* 159, 484–490. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.07.017>.

- Xu, W., Xu, J., Gao, L., Xiao, G., 2015b. Preparation and characterization of inorganic acid catalytic membrane for biodiesel production from oleic acid. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 10, 851-857. <https://doi.org/10.1002/apj.1922>.
- Yadav, A. K., Khan, M. E., Pal, A., Singh, B., 2016. Ultrasonic-assisted optimization of biodiesel production from Karabi oil using heterogeneous catalyst. *Biofuels*. <https://doi.org/10.1080/17597269.2016.1259522>.
- Yaşar, F., 2020. Comparison of fuel properties of biodiesel fuels produced from different oils to determine the most suitable feedstock type, *Fuel* 264, 116817. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116817>.
- Ye, B., Qiu, F., Sun, C., Li, Y., Yang, D., 2014. Transesterification of soybean oil to biodiesel in a microwave-assisted heterogeneous catalytic system. *Chemical Engineering and Technology* 37, 283–292. <https://doi.org/10.1002/ceat.201300538>.
- Yılmaz, C., Gökmen, V., 2013. Compositional characteristics of sour cherry kernel and its oil as influenced by different extraction and roasting conditions. *Industrial Crops and Products* 49, 130–135. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.04.048>.
- Yu, D., Wang, C., Yin, Y., Zhang, A., Gao, G., Fang, X., 2011. A synergistic effect of microwave irradiation and ionic liquids on enzyme-catalyzed biodiesel production. *Green Chemistry* 13, 1869–1875. <https://doi.org/10.1039/C1GC15114B>.
- Yuan, H., Yang, B., Zhu, G., 2009. Synthesis of biodiesel using microwave absorption catalysts. *Energy Fuels* 23, 548–552. <https://doi.org/10.1021/ef800577j>.
- Yusof, S. N. A., Basharie, S. M., Sidik, N. A. C., Asako, Y., Mohamed, S. B., 2020. Characterization of crude palm oil (CPO), corn oil and waste cooking oil for biodiesel production. *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences* 86(2), 136-146. <https://doi.org/10.37934/arfmts.86.2.136146>.
- Zabed, H., Boyce, A. N., Sahu, J. N., Faruq, G., 2017. Evaluation of the quality of dried distiller's grains with solubles for normal and high sugary corn genotypes during drygrind ethanol production. *Journal of Cleaner Production* 142, 4282–4293. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.180>.
- Zafeiriou, E., Arabatzis, G., Karanikola, P., Tampakis, S., Tsiantikoudis, S., 2018. Agricultural commodities and crude oil prices: An empirical investigation of their relationship. *sustainability* 10, 1199. <https://doi.org/10.3390/su10041199>.
- Zakaria, R., Harvey, A. P., 2012. Direct production of biodiesel from rapeseed by reactive extraction/in situ transesterification. *Fuel Processing Technology* 102, 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.04.026>.

- Zanqui, A. B., Barros, T. V., Barão, C. E., da Silva, C., Cardozo-Filho, L., 2021. Production of blends of edible oil and carrot carotenoids using compressed propane: enhancement of stability and nutritional characteristics. *Journal of Supercritical Fluids* 171, 105189. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2021.105189>.
- Zeng, J, Wang, X, Zhao, B, Sun, J, Wang, Y., 2009. Rapid in situ transesterification of sunflower oil. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48, 850–856. <https://doi.org/10.1021/ie8008956>.
- Zhang, B., Cui, D., Liu, M., Gong, H., Huang, Y., Han, F., 2012a. Corn porous starch: preparation, characterization and adsorption property. *International Journal of Biological Macromolecules* 50, 250–256. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2011.11.002>.
- Zhang, H., Ding, J., Zhao, Z., 2012b. Microwave assisted esterification of acidified oil from waste cooking oil by CERP/PES catalytic membrane for biodiesel production. *Bioresource Technology* 123, 72–77. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.082>.
- Zhang, K.-P., Lai, J.-Q., Huang, Z.-L., Yang, Z., 2011. *Penicillium expansum* lipase-catalyzed production of biodiesel in ionic liquids. *Bioresource Technology* 102, 2767–2772. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.11.057>.
- Zhang, L., Sheng, B., Xin, Z., Liu, Q., Sun, S., 2010a. Kinetics of transesterification of palm oil and dimethyl carbonate for biodiesel production at the catalysis of heterogeneous base catalyst, *Bioresource Technology* 101, 8144–8150. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.069>.
- Zhang, P., Liu, Y., Fan, M., Jiang, P., 2016. Catalytic performance of a novel amphiphilic alkaline ionic liquid for biodiesel production: influence of basicity and conductivity. *Renewable Energy* 86, 99–105. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.08.008>.
- Zhang, S., Zu, Y.-G., Fu, Y.-J., Luo, M., Zhang, D.-Y., Efferth, T., 2010b. Rapid microwave-assisted transesterification of yellow horn oil to biodiesel using a heteropolyacid solid catalyst. *Bioresource Technology* 101, 931–936. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.08.069>.
- Zhang, Y., Li, Y., Zhang, X., Tan, T., 2015. Biodiesel production by direct transesterification of microalgal biomass with co-solvent. *Bioresource Technology* 196, 712–715. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.052>.
- Zheng, L., Ji, C., Jin, J., Xie, D., Liu, R., Wang, X., Jin, Q., Huang, J., 2018. Effect of Moisture and Heat Treatment of Corn Germ on Oil Quality. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 95, 383–390. <https://doi.org/10.1002/aocs.12032>.



- Zhong, H., Watanabe, M., Enomoto, H., Jin, F., Kishita, A., Aida, T. M., Smith Jr., R. L., 2016. Winterization of vegetable oil blends for biodiesel fuels and correlation based on initial saturated fatty acid constituents. *Energy and Fuels* 30, 4841–4847. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00310>.
- Zirojević, O., 2010. Biljni i stočni fond u vreme turske vladavine. *Almanah* 37–38, 15–18.
- Živanović, Lj., Savić, J., Kolarić, Lj., Ikanović, J., Popović, V., Novaković, M., 2017. Uticaj sorte i hibrida na prinos zrna pšenice, soje, kukuruza i suncokreta. *Zbornik radova Instituta PKB Agroekonomik. XXXI Savetovanje agronoma, veterinara, tehnologa i agroekonomista*, 23 (1-2), 39–48.
- Živković, S. B., Veljković, M. V., Banković-Ilić, I. B., Krstić, I. M., Konstantinović, S. S., Ilić, S. B., Avramović, J. M., Stamenković, O. S., Veljković, V. B., 2016. Technological, technical, economic, environmental, social, human health risk, toxicological and policy considerations of biodiesel production and use. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 79, 222–247. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.048>.
- РЗС, 2021. Очекивана производња пшенице, малина и вишања и засејане површине кукуруза, шећерне репе, сунцокрета и соје, 2021. Саопштење Републичког завода за статистику 171, ПО13. <http://publikacije.stat.gov.rs/G2021/pdf/G20211171.pdf>.
- Тротер, Д. З., Тодоровић, З. Б., Ђорђевић, Б. С., Стаменковић, О. С., Вељковић, В. Б., 2021. Примена јонских течности и еутектичких растварача у производњи биодизела. *Технолошки факултет у Лесковцу Универзитета у Нишу и Огранак САНУ у Нишу, Лесковац*.

## Кратак преглед

Ова монографија даје општи преглед употребе кукурузног уља као уљне сировине у производњи биодизела. Прво, описани су значај, порекло, класификација, морфолошка својства, структура зрна, фенолошке фазе и етапе органогенезе, агроеколошки услови производње, технологија гајења и употреба кукуруза. Затим су представљене методе прераде кукуруза, добијање кукурузног брашна, клица и суве цибре. Даље, разматрају се технике добијања уља из млевених кукурузних зрна, клица, влакана и цибре. Акценат је стављен на технике механичког пресовања, екстракције растварачем, наткритичне екстракције, оптимизацију, моделовање кинетике и термодинамичку анализу процеса екстракције, као и на састав и својства уља добијеног од кукурузних зрна, клица, влакана и цибре. Након тога, критички се разматра производња биодизела из кукурузног уља, отпадног кукурузног уља за пржење коришћеног у припремању хране и прехранбених производа и уља кукурузне цибре каталитичким и некалитичким реакцијама трансестерификације. У складу са тим, различите реакције трансестерификације су упоређене у погледу њихове ефикасности. Посебна пажња посвећена је могућностима унапређења процеса производње биодизела од кукурузних уљних сировина применом *in situ* трансестерификације, ултразвучног и микроталасног зрачења, корастварача, мембранске технологије и биорафинерија. Надаље, разматрају се физичка, термофизичка, хемијска и горива својства биодизела као транспортног горива, узимајући у обзир стандарде квалитета биодизела. Наглашен је значај горивих својстава биодизела, када се он употреби као гориво у моторима са унутрашњим сагоревањем, самостално или у мешавина са дизел горивом, за перформансе мотора, перформансе сагоревања и емисионе карактеристике. На крају, укратко су анализирани еколошки, социо-економски и политички аспекти утицаја производње и употребе биодизела од кукурузног уља.

Кукуруз би могао бити перспективна уљарица, јер се производи широм света у великим количинама за употребу као главни састојак у исхрани стоке и прераду у многе прехранбене и индустријске производе укључујући скроб, заслађиваче, етанол за гориво и кукурузно уље. Производња кукуруза је временом расла због виших цена кукуруза узрокованих великом потражњом за производњом етанола, вишим приносима уследио је технолошки напредак (сортсе семена, краткосезонски хибриди, хибриди са високим уделом уља, ђубрива, пестициди, механизација) и унапређењем узгоја, праксе (смањена обрада земљишта, наводњавање, системи за борбу против штеточина), повећана засада кукуруза (проширење на нетрадиционална подручја гајења, плодореди) итд.

Због високе јестиве вредности и релативно високе цене, кукурузно уље се до сада није сматрало одрживом сировином за биодизел. Потенцијал кукуруза за ову примену лежи првенствено у копроизводима индустријске прераде кукуруза који садрже уље, као што су кукурузне клице и сува цибра са

растворљивим материјама или упарени течни део укупне цибра из производње скроба и етанола. Издвајање уља из из ова два копроизвода не само да побољшава квалитет сточне хране већ представља и значајну сировину за производњу биогорива, што потврђује његова повећана употреба последњих година у Сједињеним Америчким Државама као сировине за производњу биодизела. Многе компаније које производе етанол тренутно развијају нове технологије за одвајање кукурузних клица пре алкохолне ферментације, као и за издвајање заосталог уља из кукурузних клица и суве цибре са растворљивим материјама и његову конверзију у биодизел. Поред водене екстракције и водено-ензимске екстракције, које су декларисане као „зелене“ методе екстракције уља, екстракција наткритичним угљеник(IV)-оксидом сматра се техником за издвајање кукурузног уља од које се много очекује у будућности.

Ова монографија не само да показује да кукурузно уље има значајан потенцијал за производњу биодизела него и указује на потребу за истраживањима која ће бити усмерена ка бољем искоришћењу ове уљне сировине. Даља истраживања ће бити усмерена на развој једноставнијих, ефикаснијих и штедљивијих технологија за производњу биодизела из сировина које садрже кукурузно уље, посебно из кукурузних клица и цибре, као и отпадног коришћеног кукурузног уља. Ови процеси ће укључивати јефтиније, ефикасније чврсте катализаторе са могућношћу поновне употребе, неконвенционалне методе грејања (ултразвук и микроталасно зрачење), континуалне реакторе са побољшаним карактеристикама преноса масе, интеграцију фаза реакције и раздвајања итд. Интеграција постројења за производњу биодизела у постројење за производњу етанола у оквиру биорафинерије на бази кукуруза, уз производњу биоактивних производа са додатом вредношћу побољшаће ефикасност, економичност и одрживост укупног процеса. Такође, очекује се да истраживачи усмере своје напоре даљем унапређењу постојећих и развоју нових метода за пречишћавање биодизела и повећање његове стабилности при дуготрајном складиштењу и безбедној употреби. Сва ова технолошка побољшања унапредиће економичност целокупног процеса производње биодизела.

## Summary

This monograph gives a general overview of corn oil as an oil raw material in biodiesel production. First, the significance, origin, classification, morphological properties, grain structure, phenological phases and stages of organogenesis, agroecological production conditions, cultivation technology, and use of corn are described. Then, the methods of processing corn grains to obtain corn flour, germs, and dry chips are presented. Next, the techniques for getting oil from ground corn grains, germs, fibers, and dried distillers grains with solubles (DDGS) are considered. Emphasis is placed on the oil recovery techniques, such as mechanical pressing, solvent extraction, and supercritical fluid extraction. In addition, the main results of the optimization, kinetics modeling, and thermodynamic analysis of the extraction processes are discussed. Further, the composition and properties of the oil obtained from corn grains, germs, fibers, and DDGS are presented. After that, biodiesel production from corn oil, waste frying corn oil, and corn distillers oil by catalytic and non-catalytic transesterification reactions is critically considered. Accordingly, different transesterification reactions were compared in terms of their efficacy. It is pointed out that corn-based biodiesel production can be improved by applying *in situ* transesterification, ultrasonic and microwave radiation, co-solvents, membrane technology, and biorefineries. Also, the physical, thermophysical, and chemical properties of biodiesel as a transport fuel are considered, considering the biodiesel quality standards. The importance of the fuel properties of biodiesel, when used as a fuel in internal combustion engines, alone or in a mixture with diesel fuel, was emphasized for engine performance, combustion performance, and emission characteristics. Finally, the environmental, socio-economic, and political aspects of the impact of the production and use of corn oil biodiesel are briefly analyzed.

Corn could be a promising oilseed because it is produced worldwide in large quantities as a major ingredient in livestock nutrition and processing into many food and industrial products, including starch, sweeteners, fuel ethanol, and corn oil. In addition, corn production has grown over time due to higher corn prices caused by the increased demand for ethanol production, higher yields followed by technological advances (seed varieties, short-season hybrids, hybrids with high oil content, fertilizers, pesticides, machinery), and improved cultivation practices (reduced tillage, irrigation, pest control systems), increased maize plantation (extension to non-traditional growing areas, crop rotation), etc.

Due to its high edible value and relatively high price, corn oil has not been considered a sustainable feedstock for biodiesel. The potential of maize for this application lies primarily in co-products of industrial maize processing that contain oil, such as corn germ and DDGS, or condensed distillers solubles from starch and ethanol production. The extraction of oil from these two co-products improves the quality of animal feed. It represents a significant raw material for biofuel production, confirmed by its increased use in recent years in the United States as raw material for biodiesel production. Many ethanol-producing companies are currently

developing new technologies for separating corn germ before alcoholic fermentation, extracting residual oil from corn germ and dry soluble sludge, and converting it to biodiesel. In addition to aqueous and aqueous enzymatic oil extractions, which have been declared as "green" oil extraction methods, supercritical CO<sub>2</sub> extraction is considered a long-awaited corn oil extraction technique.

This monograph shows that corn oil has significant potential for biodiesel production and indicates the need for research that will be aimed at better utilization of this oil raw material. Further research will focus on developing simpler, more efficient, and economical technologies for producing biodiesel from raw materials containing corn oil, especially from corn germ and DDGS, and waste fraying corn oil. These processes will include cheaper, more efficient reusable solid catalysts, unconventional heating methods (ultrasound and microwave radiation), continuous reactors with improved mass transfer characteristics, integration of reaction and separation phases, etc. In addition, the integration of a biodiesel plant into an ethanol plant within a maize-based biorefinery, with the production of value-added bioactive products, will improve the efficiency, economy, and sustainability of the overall process. Researchers are also expected to focus their efforts on further improving existing and developing new methods for refining biodiesel and increasing its stability in long-term storage and safe use. All these technological improvements will enhance the economy of the entire biodiesel production process.

## СПИСАК ТАБЕЛА

- Табела 2.1 Производња кукуруза у Србији у периоду 2012–2020. година
- Табела 4.1 Преглед досадашњих резултата истраживања екстракције уља из кукурузног зрна, клица, влакна и цибре
- Табела 4.2 Конвенционална екстракција уља из кукурузних клица (Moreau 2005)
- Табела 4.3 Преглед различитих технологија добијања кукурузних влакана и њихов утицај на принос уља (Moreau 2005)
- Табела 4.4 Поређење различитих метода екстракције кукурузног уља
- Табела 4.5 Вредности параметара феноменолошког модела за мацерацију кукурузних клица хексаном (Stamenković и сар. 2020)
- Табела 4.6 Параметри модификоване Аренијусове једначине (Stamenković и сар. 2020)
- Табела 4.7 Вредности параметара кинетичког модела који укључује тренутно испирање и дифузију за мацерацију кукурузних клица хексаном (Stamenković и сар. 2020)
- Табела 4.8 Вредности параметара дифузионог модела (Stamenković и сар. 2020)
- Табела 4.9 Параметри модела Совове за криве наткритичне екстракције уља из суве кукурузне цибре (Ciftci и сар. 2012)
- Табела 4.10 Параметри модела  $E_1$ ,  $E_2$  и  $b$  (Rónyai и сар. 1998)
- Табела 4.11 Параметри модела ( $C_1$ ,  $C_2$  и  $q_c$ ), запремински удео разорених уљних органа ( $r$ ) и коефицијент преноса масе у чврстој фази ( $ksas$ ) (Rebolleda и сар. 2012)
- Табела 4.12 Параметри сплајн и логистичког модела (Marinho и сар. 2019)
- Табела 4.13 Принос уља у равнотежи, садржај уља у кукурузним клицама у равнотежи и коефицијент расподеле (Stamenković и сар. 2020)
- Табела 4.14 Термодинамички параметри мацерације кукурузних клица хексаном (Stamenković и сар. 2020)
- Табела 4.15 Принос уља у равнотежи, садржај уља у кукурузним клицама и коефицијент расподеле (Stamenković и сар. 2020)
- Табела 4.16 Фазе комерцијалне рафинације кукурузног уља (Moreau 2005)
- Табела 4.17 Састав уља из кукурузног зрна, клице, влакна и цибре
- Табела 4.18 Маснокиселински састав уља кукурузног зрна, клице, влакна и цибре

- Табела 4.19 Типичан маснокиселински састав кукурузног уља (Codex Alimentarius 1999)
- Табела 4.20 Фитостероли уља кукурузног зрна, клице, влакна и цибре
- Табела 4.21 Токофероли и токотриеноли уља кукурузног зрна, клице, влакна и цибре
- Табела 4.22 Физичкохемијска својства кукурузног уља (Moreau 2005)
- Табела 5.1 Преглед хомогено катализованих реакција трансестерификације различитих кукурузних уљаних сировина
- Табела 5.2 Преглед хетерогено катализованих реакција трансестерификације различитих кукурузних уљаних сировина
- Табела 5.3 Преглед реакција трансестерификације различитих кукурузних уљаних сировина
- Табела 6.1 Преглед литературе статистичког моделовања и оптимизације производње биодизела од кукурузних уљаних сировина
- Табела 6.2 Преглед реакционог механизма и кинетичких модела трансестерификације кукурузног уља
- Табела 7.1 Производња биодизела из различитих уљаних сировина *in situ* трансестерификацијом
- Табела 7.2 Производња биодизела из различитих уљаних сировина метанолом потпомогнута ултразвуком
- Табела 7.3 Производња биодизела из различитих уљаних сировина метанолом потпомогнута микроталасима
- Табела 7.4 Базне јонске течности у производњи биодизела
- Табела 7.5 Нове технологије производње биодизела метанолом са јонским течностима
- Табела 7.6 Производња биодизела из различитих уљаних сировина у присуству корастварача
- Табела 7.7 Преглед реакција естерификација и трансестерификација у мембранским реакторима
- Табела 8.1 Упоредна листа спецификација за биодизел (Hoekman и сар. 2012)
- Табела 8.2 Физичка и термофизичка својства биодизела кукурузног уља
- Табела 8.3 Хемијска својства биодизела кукурузног уља
- Табела 9.1 Опис третмана производа различитим методама

## СПИСАК СЛИКА

Слика 2.1 Производња кукуруза у свету

Слика 2.2 Главни делови биљке кукуруза: 1 – корен, 2 – стабло, 3 – лист, 4 – метлица, 5 – зрно, 6 – листови клипа и 7 – свила

Слика 2.3 Зрно кукуруза: 1 – омотач плода (*pericarp*), 2 – хранљиво ткиво (*endosperm*) и 3 – клица (*embryo*)

Слика 2.4 Фенолошке код кукуруза: а) клијање, б) ницање, в) формирање вегетативних органа, г) метличење, д) свилање, ђ) наливање зрна и е) пуна зрелост

Слика 2.5 Глобална потрошња кукуруза у свету

Слика 3.1 Шематски приказ процеса сувог млевења са исклицавањем (адаптирано према Veljković и сар. 2018)

Слика 3.2 Шематски приказ процеса мокрог млевења (адаптирано према Veljković и сар. 2018)

Слика 3.3 Шематски приказ укупног процеса сувог млевења у производњи етанола са токовима споредних производа: УЦ – укупна течна цибра, ТЦ – течни део укупне цибре, ВЦ – влажна цибра, ВЦР – влажна цибра са растворљивим материјама, УР – упарен течни део укупне цибре, СЦ – сува цибра и СЦР – сува цибра са растворљивим материјама (адаптирано према Veljković и сар. 2018)

Слика 4.1 Шематски приказ добијања уља кукурузних клица а) пресовањем, б) екстракцијом растварачем, в) воденом водено-ензимском екстракцијом и ) наткритичном течном екстракцијом (адаптирано према Veljković и сар. 2018)

Слика 4.2 График површине одзива за принос уља из кукурузних клица у зависности од температуре мацерације и односа растварач/клице за време мацерације хексаном од 10 min (адаптирано према Stamenković и сар. 2020)

Слика 4.3 Промена приноса уља у току мацерације млевених кукурузних клица хексаном при различитим односима растварач/клице (3:1 ml/g – о, 6.5:1 ml/g – Δ и 10:1 ml/g – □) и температурама: а) 20 °C, б) 45 °C и в) 70 °C (линије одговарају феноменолошком моделу) (адаптирано према Stamenković и сар. 2020)

Слика 4.4 Експерименталне и криве према моделу Совове за екстракцију уља из суве кукурузне цибре на 70 °C: ■ – 34,5 МПа, ▲ – 42,1 МПа и ● 49,6 МПа; регион константе брзине екстракције – до 1–1, регион опадајуће



брзине екстракције – од 1–1 до 2–2 и регион дифузионих ограничења – после 2–2 (адаптирано према: Ciftci и сар. 2012)

Слика 4.5 Зависност  $\ln K$  од  $1/T$  при различитим односима растварач/клице (ml/g): 3:1 (o), 6,5:1 ( $\Delta$ ) и 10:1 ( $\square$ ) (адаптирано према Stamenković и сар. 2020)

Слика 7.1 Интегрисана производња етанола и биодизела од кукуруза

Слика 9.1 Граница система за интегрисану производњу етанола и биодизела од кукурузног зрна (адаптирано према Wang и сар. 2015a): сценарио I: биодизел од кукурузног уља истискује биодизел од сојиног уља, сценарио II: само енергија утрошена за екстракцију кукурузног уља додељује се уљу, сценарио III: алоцирање тржишних цена на суву цибру и енергетске производе (етанол и уље) и алокација енергије између етанола и уља и сценарио IV: расподељује енергетско оптерећење производње етанола на етанол и суву цибру

