



**УНИВЕРЗИТЕТ У НИШУ
ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ У ЛЕСКОВЦУ
ОГРАНАК САНУ У НИШУ**

Влада Б. Вељковић, уредник

**СИРАК (*Sorghum bicolor* (L.) Moench)
У ПРОИЗВОДЊИ БИОГОРИВА**

Монографија

Лесковац, 2020.

Универзитет у Нишу, Технолошки факултет у Лесковцу

Аутори (по азбучном реду):

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

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

др Владимир Сикора, Институт за ратарство и повртарство, Институт од националног значаја за Републику Србију, Нови Сад

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

др Марија Б. Тасић, ванред. проф., Универзитет у Нишу, Технолошки факултет у Лесковцу

Сирак (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) у производњи биогорива

Прво издање, 2020. године

Издавачи:

Универзитет у Нишу, Технолошки факултет у Лесковцу

Огранак Српске академије наука и уметности у Нишу

За издаваче: проф. др Љубиша Николић и академик Нинослав Стојадиновић

Уредник: дописни члан САНУ Влада Б. Вељковић

Главни и одговорни уредник: проф. др Миодраг Лазић

Рецензенти:

проф. др Александар Јововић, Универзитет у Београду, Машински факултет, Београд

др Сања Васиљевић, Институт за ратарство и повртарство, Институт од националног значаја за Републику Србију, Нови Сад

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

Лектор: Милица Миленковић

Одлуком Наставно-научног већа Технолошког факултета, Универзитета у Нишу, 04-4/72-VI од 28.9.2020. године, и Одлуком Извршног одбора Огранка САНУ у Нишу, 1/20-158 од 13.10.2020. године, публикација је одобрена за штампу као монографија

CIP - Каталогизација у публикацији
Народна библиотека Србије, Београд

662.756.3
633.17

СИРАК (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) у производњи биогорива : монографија / [аутори Ивана Б. Банковић Илић ... [и др.]] ; Влада Б. Вељковић, уредник. - 1. изд. - Лесковац : Универзитет у Нишу, Технолошки факултет ; Ниш : Огранак САНУ у Нишу, 2020 (Лесковац : Makos-print). - III, 330 стр. : илустр. ; 25 cm

"Монографија је резултат пројекта који је Министарство просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије доделило Технолошком факултету у Лесковцу, бр. 451-03-68/202014/200133, група III 45001, пројекта Ф-78 ... и пројекта 0-14-18 Огранка САНУ у Нишу." --> стр. III. - Тираж 100. - Библиографија уз свако поглавље. - Summary.

ISBN 978-86-89429-42-8 (ТФ)

1. Банковић Илић, Ивана Б., 1963- [аутор]
а) Биодизел гориво б) Сирак -- Коришћење

COBISS.SR-ID 26734601

Штампарија: MAKOS-PRINT, Лесковац

Тираж: 100

ISBN: 978-86-89429-42-8

САДРЖАЈ

Сирак (<i>Sorghum bicolor</i> (L.) Moench) у производњи биогорива: уреднички уводник.....	1
Влада Б. Вељковић	
Порекло, класификација, биологија, састав и традиционална употреба сирка (<i>Sorghum bicolor</i> (L.) Moench).....	7
Владимир Сикора	
2. Увод	7
2.1. Порекло сирка.....	8
2.2. Класификација сирка.....	10
2.3. Биологија сирка	21
2.4. Структура сирка.....	34
2.5. Традиционална употреба сирка.....	41
Закључак.....	48
Претходна обрада сирка (<i>Sorghum bicolor</i> (L.) Moench) за производњу биогорива.....	63
Влада Б. Вељковић, Оливера С. Стаменковић	
3. Увод	63
3.1. Берба, сушење и складиштење биомасе и зрна сирка.....	64
3.2. Претходна обрада биомасе сирка за производњу биогорива	65
3.3. Детоксикација хидролизата	134
Закључак.....	135
Производња биогорива из сирка (<i>Sorghum bicolor</i> (L.) Moench).....	153
Оливера С. Стаменковић, Марија Б. Тасић, Влада Б. Вељковић	
4. Увод	153
4.1. Процеси хемијске конверзије	155
4.2. Термохемијски процеси конверзије.....	159
4.3. Процеси биолошке конверзије	177
4.4. Поређење различитих метода производње биогорива.....	207
Закључак.....	207

Сирак (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) у производњи липида, индустријских производа и биоактивних једињења и фиторемедијацији..... 229

Влада Б. Вељковић

5. Увод	229
5.1. Продукција микробних и алгалних липида	230
5.2. Индустријски производи.....	234
5.3. Биоактивна једињења од значаја за људско здравље	236
5.4. <i>In situ</i> фиторемедијација загађеног земљишта.....	241
Закључак.....	242

Техноекономска, енвиронментална и социјална разматрања узгајања и прераде сирка (*Sorghum bicolor* (L.) Moench).....251

Ивана Банковић Илић, Влада Б. Вељковић

6. Увод	251
6.1. Техноекономска анализа узгајања и прераде сирка	252
6.2. Аспекти производње и примене биогорива од важности за заштиту животне средине	287
6.3. Друштвено-економске предности.....	297
6.4. Могућности побољшања производње биогорива на бази сирка.....	299
Закључак.....	305
Литература	306
Кратак преглед.....	323
Summary	325
СПИСАК ТАБЕЛА.....	327
СПИСАК СЛИКА.....	328

Монографија је базирана на прегледном раду и поглављу у књизи међународног значаја,* који су настали као резултат заједничког рада истраживача са Технолошког факултета у Лесковцу, Универзитета у Нишу, Института за ратарство и повртарство у Новом Саду и Kansas State University, Manhattan, KS, САД. Аутори су веома захвални др Ивици Ђаловићу, др Петру Митровићу, проф. др П. В. Вара Прасаду (P. V. Vara Prasad), др Калирамешу Силиверубу (Kaliramesh Siliverub) и др Игнацију Киампитју (Ignacio Ciampittie) на досадашњој плодној сарадњи.

Монографија је резултат пројекта који је Министарство просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије доделило Технолошком факултету у Лесковцу, бр. 451-03-68/202014/200133, група III 45001, пројекта Ф-78, који финансира Српска академија наука и уметности, и пројекта 0-14-18 Огранка САНУ у Нишу.

* Veljković V. B., Djalović I. G., Siliveru K., Banković-Ilić I. B., Stamenković O. S., Mitrović P. M., Tasić M. B., Ciampitti I. A., Sikora V. Š., Vara Prasad P. V. 2020. Pretreatment methods for biofuel production from sorghum. In: Sorghum in 21st century: food-fodder-feed-fuel for rapidly changing world. Tonapi V.A., Talwar H.S., Ashok Kumar A., Bhat B. V., Ravinder Reddy Ch., Dalton T., eds., Springer Verlag, Berlin Heidelberg.

Stamenković O. S., Siliveru K., Veljković V. B., Banković-Ilić I. B., Tasić M. B., Ciampitti I. A., Đalović I. G., Mitrović P. M., Sikora V. Š., Vara Prasad P. V. 2020. Production of biofuels from sorghum. *Renew. Sust. Energy Rev.* 124, 109769.

Сирак (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) у производњи биогорива: уреднички уводник

Влада Б. Вељковић

Универзитет у Нишу, Технолошки факултет у Лесковцу
Српска академија наука и уметности, Огранак САНУ у Нишу, Београд

Комбиновани утицаји важних социјалних, економских и енвайронменталних* питања, као што су, на пример, повећана потрошња енергије и загађење животне средине, захтевају алтернативна горива за конвенционална фосилна горива. Алтернативна горива морају да буду одржива и да доведу до смањења глобалног загревања. Научници, привредници и владе широм света прихватају биомасу, попут пољопривредних и енергетских култура и шумског отпада, адекватним алтернативним извором за производњу биоенергената (биогорива**), сировина и финих хемикалија. Поред производње биоетанола из скроба и шећера, као и биодизела из биљних уља (биогорива прве генерације), биомаса је, такође, интересантна за производњу напреднијих биогорива попут биоводоника, биогаса,

* Овај термин је изведен од француског термина *environnemental*, -ale [ãvirõnmãtal], односно енглеског термина *environmental* [in,vaiãgən'mentəl]. Аутори су се одлучили да термином *енвайронментални* замене широко прихваћени термин *еколошки* из следећа два основна разлога. Први произилази из чињенице да је термин еколошки, у суштини, биолошки, који се, у основи, односи на везу између живих организама (животиња и биљака) и околине у којој живе. У недостатку погодног термина у српском језику, овај термин је прихваћен и у ширем значењу којим се описује однос човека према очувању животне средине. Ово значење, међутим, припада термину *енвайронментални*, које у инжењерству заштите животне средине истиче однос човека према животној средини и њеном очувању. Други разлог је што се коришћењем термина *енвайронментални* као придева избегава описивања ефеката људских активности на животну средину већим бројем речи, чиме текст постаје и краћи и јаснији. Гледано етимолошки, оба термина потичу из страних језика, па су по томе равноправни.

** Појам биогорива се користи у ширем смислу, означавајући све гориве производе, тј. биоенергенте настале конверзијом различитих облика биомасе. Биогорива у ужем смислу се, у складу са директивом Европске комисије 2009/28/ЕС, односе на течна и гасовита горива са применом у сектору саобраћаја добијена од биомасе, док најновија директива 2018/2001 (тзв. RED II) под биогоривима подразумева само течна транспортна горива од биомасе. Обе директиве посебно дефинишу биотечности као течна горива од биомасе намењена добијању електричне и енергије за загревање и хлађење, али не и за сектор саобраћаја.

био-уља, био-угља и сингаса из лигноцелулозних материјала, као што су дрвени отпацци и слама.*

Сирак (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) је веома адаптабилна биљна врста која се узгаја широм света ради зрна (сирак за зрно) и надземне биомасе, односно сирковине, која обухвата стабло, листове и метлицу (кормни сирак, силажни сирак, суданска трава, сирак шећерац и сирак метлаш). Током 2017. године, просолика и стрна жита, попут сирка, кукуруза, проса, пшенице и пиринча, посејани су на површини од 655 милиона хектара широм света, производећи око 2,76 милијарди тона зрна (табела 1.1). Светска производња сирка за зрно у 2017. години износила је око 57,6 милиона тона на 40,7 милиона хектара, при чему су САД-е највећи произвођач са 16% светске производње [1]. У 2018. години, производња сирка за зрно порасла је на око 59,35 милиона тона, при чему се, према прогнозама Организације за храну и пољопривреду, очекује наставак тренда пораста производње сирка до 2027. године, првенствено у земљама у развоју [2]. Зрно сирка превасходно се користи за исхрану живине, говеда, крава музара и свиња, као и за производњу етанола. Стабљике и лишће сирка (сирковина) користе се као сено, силажа и за испашу. Поред тога, сирак се користи у индустрији хране широке потрошње и за друге намене, као што су грађевински материјал, храна за кућне љубимце, метле итд. Не само биомаса сирка већ и отпад из прераде има велики потенцијал за производњу биогорива и других производа који имају значајну тржишну вредност. При томе, коришћење сирковог отпада има не само економски ефекат већ и енвайронментални значај, јер смањује проблем у његовом управљању. Због високе толерантности сирка на топлоту и сушу, отпад из ове прераде има предност у односу на друге пољопривредне отпадне материјале, попут кукурузовине, пиринчане љуске, пшеничне сламе и багазе шећерне трске [3].

Табела 1.1 Површина гајења, производња и принос одабраних просоликих и стрних жита у свету [1]

Усев	Површина, милион ha	Производња, милион t	Принос t/ha
Кукуруз	197,2	1134,7	5,75
Пшеница	218,5	771,7	3,53
Пиринч	167,2	769,7	4,60
Сирак	40,7	57,6	1,42
Просо	31,2	28,5	0,91
Укупно	654,8	2762,2	16,21

* Префикс *био* користи се да се нагласи да је одређени производ добијен из биомасе или биолошким процесом. Биоводоник је водоник добијен биолошким процесом, биогас је гориви гас, који се састоји углавном од метана и угљеник(IV)-оксида, добијен биолошким процесом званом анаеробна дигестија. Био-уље, био-угаљ и сингас се добијају као течни, чврсти и гасовити производи термохемијских процеса конверзије биомасе. Сингас (синтетички гас) састоји се од водоника, угљеник(II)-оксида, а врло често и угљеник(IV)-оксида.

Због вишеструке употребе сирка, на пример, као хране за људе и животиње, биогорива и индустријске сировине, за његову производњу су заинтересовани не само произвођачи, него и прерађивачи и потрошачи. При томе, присутна је дилема да ли сирак користити за производњу хране или биогорива. Ово питање је посебно значајно за земље Африке и Азије, где се зрно сирка користи за људску исхрану и представља, пре свега, усев који осигурава храну за становништво. Зрно сирка је без глутена и са великом хранљивом вредношћу због присуства антиоксиданата и микронутријената због чега има висок потенцијал као здрава храна и у развијеним земљама. У регионима Африке и Азије, који се одликују сушом, високим температурама и ниском плодношћу земљишта, где се производи са малим или никаквим уносом минералних хранива и последично малом продуктивношћу ($<1200 \text{ kg/ha}$), сирак се првенствено користи као усев који обезбеђује опстанак људи. Један од начина за повећање учешћа сирка на укупном светском тржишту пољопривредних производа и сировина је промоција могућности његове вишеструке употребе у различитим индустријама, укључујући људску храну, сточну храну и биогориво. Истицање могућности вишеструке примене сирка отвориће врата за улагања и повећање тржишне шансе, што може повећати интересовање за овај усев. Производња енергије и диверзификација извора енергије и енергетска сигурност су, такође, кључни аспекти растућег значаја сирка као енергетског усева. Биогорива и други производи с додатом вредношћу пружају нова тржишта које произвођачима сирка могу донети користи. Овакав приступ даје пољопривреди прилику да буде део решења енергетских криза, што ће такође отворити нова тржишта и могућности произвођачима сирка, како из развијених, тако и из земаља у развоју. Због тога, гајење сирка ради производње биогорива може бити важан покретач руралног развоја и малих пољопривредних добара, с тим да треба бити свестан ризика који носи промена начина коришћења земљишта, коришћење водних ресурса и ђубрива и утицај на цену хране. Уз то, пољопривреда може бити део решења за питања од значаја за климатске промене, тако што ће бити потрошач угљеника и играти кључну улогу у секвестрацији. Одговарајућим управљањем земљиштем, усевима и природним, посебно водним ресурсима, као и опредељење за одрживу производњу и употребу биогорива, која ће водити рачуна о потреби обезбеђења довољне количине хране за становништво, пружају стварну економску прилику за произвођаче сирка. На овакву оцену утиче посебност сирка која се огледа у богатству генетских ресурса који се користе за различите намене, на пример, у индустрији људске хране, сточне хране и биогорива. Одређене врсте или генотипови сирка могу произвести велику количину биомасе са релативно мањим уносом ђубрива, воде и агрохемикалија и на маргиналним земљиштима у поређењу с другим усевима, на пример, с кукурузом, што их чини занимљивим енергетским усевом. Посебно интересантан као сировина за производњу биогорива је нови фенотип сирка „смеђи мидриб“ (brown midrib; bmr) са малим садржајем лигнина, који је створен генетским мутацијама [4].

Сирак, као обновљива, одржива биљна сировина, јединствена је енергетска култура за производњу биогорива [5, 6]. Стабљике и лишће сирка састоје се од шећера, целулозе и лигноцелулозних материјала, а семе садржи скроб и уље. Због тога се цела биљка може искористити за добијање биогорива разним путевима производње, као што су: скроб или шећер до етанола, целулозни и лигноцелулозни материјал до био-уља, био-угља, биогаса или биоводоника и уље до биодизела. За коришћење у производњи биогорива, биомаса сирка захтева адекватну претходну

припрему која ће повећати доступност простих шећера и полисахарида, разградити полисахариде на саставне шећере и елиминисати евентуално присутне инхибиторе. Стога је претходна обрада биомасе сирка, који укључује, различите физичке, хемијске, физичко-хемијске и биолошке методе пресудна фаза целокупног процеса производње биогорива [7].

Сирак може заменити кукуруз у производњи етанола на бази скроба. У овој производњи, сува и влажна цибра могу да се користе као алтернативни извор енергије и високо протеинска сточна храна. Из 100 kg сирка добија се приближно 88,8 kg влажне цибре или 32,8 kg суве цибре [8]. Индустрија производње етанола из сирка у САД-у годишње производи 2,9 и 1,1 милиона тона влажне, односно суве цибре [8]. У постројењу за добијање етанола из сирковог зрна, које укључује суво млевење зрна, добија се сирково уље као споредни производ, који може да се користи као сировина у производњи биодизела. На овај начин, могуће је интегрисати производњу етанола и биодизела из зрна сирка која би била слична постојећој интегрисаној технологији добијања етанола и биодизела из зрна кукуруза. Сирак за зрно као и различити типови сирка великог генетског потенцијала за производњу биомасе (корми и сирак шећерац), гаје се углавном ради добијања производа који нису етанол, тј. ради зрна, сена или силаже [9]. Према анализи Агенције за заштиту животне средине САД-а [10], у производњи биогорива из сирковог уља не настаје значајна емисија гасова са ефектом стаклене баште. Другим речима, биодизел произведен од сирковог уља задовољава праг смањења емисије гасова са ефектом стаклене баште у животном циклусу, који је утврђен за напредна биогорива у оквиру програма стандарда за обновљива горива. Поред тога, Национално удружење произвођача сирка најавило је процедуру пријаве постројења које ће производити 9,5 милиона литара биодизела из сирковог уља, што одговара 14,2 милиона РИН* еквивалентних литара [11]. Поред биодизела, који се може користити као гориво у дизел моторима или као уље за ложење, а производе се реакцијом трансестерификације, друга биогорива, као што су: обновљив дизел, млазно биогориво и био-уље, могу, такође, да се произведу из сирковог уља различитим поступцима обраде (на пример, хидротритингом, хидротермичком обрадом и др.).

Ова монографија даје преглед досадашњих истраживања у области производње, пре свега, различитих биогорива, а затим и хране за људе и животиње и хемикалија, из различитих варијетета сирка, уз фокус на њихове потенцијалне користи као сировине са вишеструком наменом у односу на друге усеве и скорашња побољшања у области узгајања, претходне обраде и прераде у различите производе.

Монографија има, поред уводника, још пет поглавља која следе природан редослед. У њој се, најпре, разматра биологија, ботаничка класификација, кроз историју и најсавременије трендове практичне систематизације, морфолошки и опис фенолошког раста и развоја, уз истицање енвиронменталних аспеката који утичу на производни капацитет, затим структура сирка и биохемијски састав зрна и биомасе и, на крају првог поглавља, традиционална употреба сирка у исхрани људи и

* РИН је скраћеница од Renewable Identification Number (обновљиви идентификациони број), која означава кредите који се користе за усклађивање, односно то је „валута“ РФС-а (Renewable Fuel Standard).

животиња и у производњи метли. Затим су представљени главни поступци претходне обраде биомасе сирка, укључујући стабљике са лишћем и метлицом (сирковина), стабљике, зрна, багазу и друге остатке биомасе, и производње течних (биоетанол, биодизел и био-уље), гасовитих (водоник, биогаз и сингас) и чврстих (био-угаљ) биогорива на бази ове биомасе. Претходна обрада биомасе сирка укључују физичке, физичкохемијске, хемијске и биолошке процесе. Пошто већина ових поступака генерише инхибиторе раста микроба и смањује принос производа, наглашава се потреба за фазом детоксикације. Значајан део ове монографије представља анализа производње биогорива из биомасе сирка различитим хемијским, биохемијским и биолошким процесима, као што су: трансестерификација, хидротермичко утечавање (ликвефакција), пиролиза, гасификација, алкохолна ферментација и анаеробна дигестија, који следе после одговарајуће припреме сиркове биомасе. Надаље, размотрене су и друге примене сирка и други вредни производи, посебно они који могу да се користе у производњи биогорива. У последњем поглављу ове монографије истиче се значај трагања за одговарајућим стратегијама претходне обраде сиркове биомасе и производње биогорива и њихове интеграције ради побољшаног искоришћења биомасе сирка. Указано је да се може очекивати да даља истраживања треба да буду усмерена на развој једноставнијих, ефикаснијих и енергетски штедљивих технологија за претходну обраду сиркове биомасе и производњу биогорива на бази ње. Интегрисање производње биогорива и других вредних производа у биорафинерије на бази сирка може, такође, унапредити укупну економију коришћења сиркове биомасе. У том смислу, дискутовани су економски, социјални и аспекти заштите животне средине, као и ризик по здравље људи и токсиколошки утицаји узгајања, прераде и коришћења сирка. На крају, критички су процењени потенцијал и перспектива гајења сирка за примену у производњи биогорива. Несумњиво је да постоје бројна нерешена питања у производњи и преради сиркове биомасе у биогорива и друге производе. Успешно решавање уочених проблема у производњи биогорива допринеће прогресивној замени значајног дела фосилних горива потребних да се задовоље растуће потребе за енергијом.

Литература

1. FAOSTAT 2016. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> (приступљено 12. 5. 2018).
2. Stamenković O. S., Siliveru K., Veljković V. B., Banković-Ilić I. B., Tasić M. B., Ciampitti I. A., Đalović I. G., Mitrović P. M., Sikora V. Š., Vara Prasad P. V. 2020. Production of biofuels from sorghum. *Renew. Sust. Energy Rev.* 124, 109769.
3. Deshavadh N.N., Mahanta S., Goud V. V., Dasu V. V., Srinivasa Rao P. 2018. Chemical composition analysis of various genetically modified sorghum traits: Pretreatment process optimization and bioethanol production from hemicellulosic hydrolyzates without detoxification. *J. Environ. Chem. Eng.* 6, 5625–5634.
4. Srinivas Rao P., Vinutha K. S., Kumar G. S. A., Chiranjeevi T., Uma A., Lal P., Prakasham R. S., Singh H.P., Sreenivasa Rao R., Chopra S., Jose S. 2016. Sorghum: A Multipurpose Bioenergy Crop. In: *Sorghum: State of the Art and Future Perspectives*. Ciampitti I., Prasad V., eds. ASA and CSSA, Madison, USA.

5. Berenji J., Dahlberg J., Sikora V., Latkovic D. 2011. Origin, history, morphology, production, improvement, and utilization of broomcorn [*Sorghum bicolor* (L.) Moench] in Serbia. *Econ. Bot.* 65, 190–208.
6. Dahlberg J., Berenji J., Sikora V., Latkovi, D. 2011. Assessing sorghum [*Sorghum bicolor* (L.) Moench] germplasm for new traits: food, fuels & unique uses. *Maydica* 56, 85–92.
7. Veljković V. B., Djalović I. G., Siliveru K., Banković-Ilić I. B., Stamenković O. S., Mitrović P. M., Tasić M. B., Ciampitti I. A., Sikora V. Š., Vara Prasad P. V. 2020. Pretreatment methods for biofuel production from sorghum. In: *Sorghum in 21st century: food-fodder-feed-fuel for rapidly changing world*. Tonapi V. A., Talwar H. S., Ashok Kumar A., Bhat B. V., Ravinder Reddy Ch., Dalton T., eds., Springer Verlag, Berlin Heidelberg.
8. Sorghum Checkoff 2016. The united sorghum checkoff program, <http://www.sorghumcheckoff.com/market-opportunities/renewables> (приступљено 12. 5. 2018).
9. Ballard T. C. 2012. Annual cellulose crop options for ethanol and oil cropping intensification for biodiesel feedstocks. Doctoral dissertation, Kansas State University, Manhattan, Kansas.
10. EPA. 2017. Proposed rule; renewable fuel standard program; Grain sorghum oil pathway (82 Fed. Reg. 61,205; December 27, 2017). Docket ID No. EPA-HQ-OAR-2017-0655.
11. NSP. 2014. National Sorghum Producers, https://sorghumgrowers.com/wp-content/uploads/2014/01/2014_01_20_NSPComments_14RFSVolumes.pdf (приступљено 13. 5. 2018).

Порекло, класификација, биологија, састав и традиционална употреба сирка (*Sorghum bicolor* (L.) Moench)

Владимир Сикора

Институт за ратарство и повртарство, Нови Сад

2. Увод

Диверзификацијом крајње употребе пољопривредних производа, поред употребе у људској исхрани и исхрани животиња, може се постићи већа профитабилност по јединици обрадивих површина. Захваљујући свом пореклу и биолошким особинама, сирак представља биљну врсту која у глобалном систему биљне производње може значајно допринети овој диверзификацији. Захваљујући C4 метаболизму, великој производњи биомасе и израженој толеранцији према стресу изазваним неповољним условима спољне средине (суша, високе температуре), у светлу глобалних климатских промена, сирак налази своје место у конкуренцији са осталим житарицама. По површинама и укупној производњи, после пшенице, кукуруза, пиринча и јечма, представља пету најзначајнију житарицу у свету. Највећи део производње сирка се одвија у пољопривредно маргиналним тропским и суптропским областима са израженим стресним условима, где зрно сирка свакодневно у својој исхрани користи више од 500 милиона људи. У земљама са развијеном пољопривредном производњом, сирак се првенствено користи као сточна храна. Узимајући у обзир биохемијски састав биљке, пластичност у погледу могућности плантажног гајења, развијену технологију производње за различите намене и сортимент, што је резултат научноистраживачког рада, сирак у перспективи представља биљну врсту која, преко своје вишестране употребе, у знатној мери може допринети диверзификацији пољопривредне производње, не само у тропским, већ и у умереним регионима.

Први део поглавља се односи на порекло и дистрибуцију сирка, који је, након доместификације, око 4000. године пре нове ере, у источној суданској савани, временом, различитим путевима пренет у више од 100 земаља на скоро свим континентима. У другом делу поглавља је представљен историјат класификације изузетно варијабилног рода *Sorghum*, све до савремене систематизације која обухвата три врсте са више нижих таксономских јединица, које су, ради практичније примене, сврстане у радне групе. Трећи део поглавља обухвата морфолошки и анатомски опис биљке сирка од корена до семена. У овом делу су описане репродуктивна биологија и фенолошке фазе кроз које биљка пролази током свог раста и развоја. Такође, презентовани су и енвиронментални аспекти који се односе

на утицај агроклиматских услова на производњу. Четврти део поглавља се односи на структуру биљке сирка. Употребна вредност зрна је одређена његовим биохемијским саставом у ком доминирају шећери (скроб) и протеини. Поред тога, оно садржи низ других биохемикалија, попут фенола, липида, минерала и витамина које у перспективи представљају супстанце потенцијално интересантне за примену зрна другачију од примене у људској или исхрани животиња. Биохемијски састав сировине, која обухвата стабљику и листове, одређује њен квалитет за примену у исхрани животиња, али и као сировине за индустријску прераду, о чему ће бити више речи у другим поглављима. Пети део поглавља сагледава традиционалну употребу комплетне биљке сирка, зрна за људску и исхрану животиња, надземне биомасе као сточне хране и метлица, односно сирове сламе као сировине за производњу сирових метли.

2.1. Порекло сирка

Вавилов (Vavilov) и сарадници [1] су први, на нивоу целог света, систематски испитивали диверзитет биљних врсти. Од сакупљених података утврђено је осам центара порекла, укључујући и Афрички (Абисински – Етиопија) центар. Сирак је једна од врста за коју се претпоставило да води порекло из овог центра [2].

Највећа варијабилност дивљих и гајених врсти сирка налази се у североисточном квадранту Африке. На висоравни Етиопије и Источне Африке није било маларије и дизентерије које су биле највећи проблем становништву Африке. Услови за живот у овом региону били су погодни за развој креативних активности становништва. Мердок (Murdock) [3] претпоставља да је народ Манде први доместификовао сирак у околини реке Нигер.

У Африци се биљке нису гајиле све до пре око 7000 година када је пољопривреда пренета из Мале Азије. Претпоставља се да је тада узводно Нилом донешен пшенично-јечмени комплекс заједно са узгојем оваца и коза, који је био основ за даљи развој пољопривреде. Нова технологија се у периоду од 7000. до 4500. године пре нове ере ширила западно и јужно. Пољопривреда је постојала у Ираку–Курдестан од 7000 године пре нове ере. Претпоставља се да је у ово време миграција становништва утицала на почетак бављења пољопривредом, интродукцијом примитивних типова пшенице и јечма у североисточну Африку [4].

Основна разлика између дивљих и доместификованих житрица је ломљивост класа. Дивљи преци свих житрица расипају зрно ломљењем класа, метлице или цветних граница. Све док се зрно сакупљало директним отресањем класа са биљке, ова особина се задржавала и није долазило до прогреса у смислу доместификације. Значајан корак у доместификацији је био почетак скидања целог класа и коришћење зрна за сетву. Код оваквог сакупљања, ломљење класа је била изузетно негативна особина, и они мутанти код којих се клас није ломио имали су предност у селекцији. Након неколико генерација, ова рецесивна особина је фиксирана и доместикација је комплетирана [4].

У Етиопији се налазио народ кавказоидног порекла који је користио кушитски језик. Вероватно је управо овај народ мигрирао у Етиопију кроз Средњи исток или Арабију. Дивљи сирови су се јављали као коров на пољима житарица

које су гајили Кушити. Процес доместификације и ширења производње сирка је вероватно почео у 4. или 3. миленијуму пре нове ере, при чему главну улогу игра, пре свега миграција становништва, а затим и трасирање трговачких путева којима је идеја преношена са једног места на друго [4].

Кушити су се инфилтрирали даље на југ у Кенију и Танзанију до 5000. године пре нове ере, заузимајући локације погодне за развој пољопривреде. Они су, вероватно, интродуковали сирак у област коју је касније настанио Банту народ. Из Етиопије је гајени сирак веома брзо пренет у Западну Африку.

Друга значајна миграција узрокована је порастом популације Банту народа који мигрира из области источне Нигерије и северног Камеруна у Источну Африку. Када су стигли у Источну Африку пре 500. године нове ере, прихватили су сирак од народа који је тамо живео – Хамита, потомака Кушита, који су мигрирали из Етиопије.

Трећа значајна миграција је миграција Кауказоида из централног Судана након муслиманске инвазије 1300–1500. године н.е. У првом миленијуму, већина трговачких путева је у источну и североисточну Африку водила из Арабије, Индије и Индонезије. Трговци су доносили производе и храну, а одвозили злато, слонову кост, робове и вероватно аутохтоне афричке биљне врсте [4].

Сирак је из Африке у Индију највероватније пренет трговачким путевима преко Арапског полуострва и Индијског океана [5]. Сирак који се гајио у Индији је даље преношен копненим трговачким путевима у Кину, где су гајени варијетети називани „каолианг“ адаптирани на хладнију климу [6].

На амерички континент је сирак пренет недавно, морским путем, заједно са робовима из Африке. Прве белешке везане за сирак у САД-у датирају из 1757. године и долазе од Бенцамина Френклина (Benjamin Franklin), који описује примену метлица сирка у производњи метли. Са увођењем ниских варијетета и хибридних сорти, у САД-у се гајење сирка у комерцијалне сврхе временом проширило на аридне регионе у којима је производња кукуруза била слаба или немогућа [7].

Сирак за зрно је донет на аустралијски континент тридесетих година XX века, али се његово гајење није проширило. Тек након Другог светског рата, варијетети ниског стабла, који су створени у САД-у од високих афричких сиркова, интродуковани су у Квинсланд [8].

Из Кине је сирак уведен у Европу [9], где први опис потиче из 1204. (Пијемонт, Италија) [10]. У периоду од 16. до 18. века, сирак се шири, пре свега, у региону јужне и југоисточне Европе, али је његова употреба у то време била ограничена на производњу метли [11].

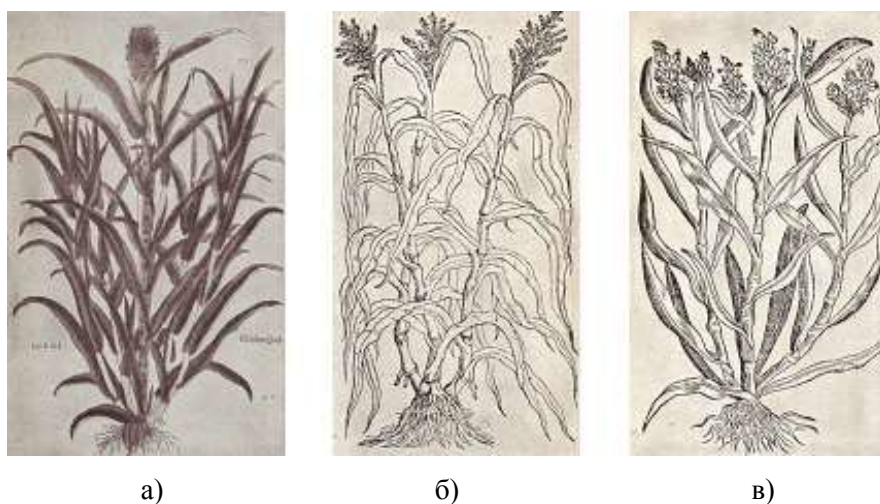
Као житарица, гаји се првенствено у суптропским и тропским регионима, али услед изразите адаптабилности према различитим условима спољне средине успева у више региона са различитом климом широм света. У Африци постоје два главна појаса гајење сирка. Северни појас се протеже од Обале Слоноваче северно до Сахаре, а источни према Судану и Етиопији. Други афрички појас се протеже од југа Етиопије до Јужне Африке. У Индији се сирак највећим делом гаји у централном делу, с тек мањом производњом на северу Индије. Иако се гаји широм Кине, језгро производње се налази у северном региону, посебно у областима северно од планине

Кинлинг, и између Жуте и реке Јангце [12]. Производња у Јужној Америци обухвата Аргентину, Бразил, Боливију, Уругвај и Венецуелу, а у Средњој Америци је сконцентрисана у деловима Мексика, Ел Салвадора, Никарагве, Хондураса, Гватемале, Белизеа и Панаме. У САД-у сирков појас обухвата подручје које се протеже од Јужне Дакоте до Тексаса и од Колорада до Мисисипија. У Европи се производња сирка на највећим површинама одвија у Француској, Италији, Украјини и Руској Федерацији. Више од 95% површина под сирком у Аустралији налази се у државама Квинсланд и северном делу Новог Јужног Велса.

2.2. Класификација сирка

2.2.1. Историјски преглед класификације сирка у Европи

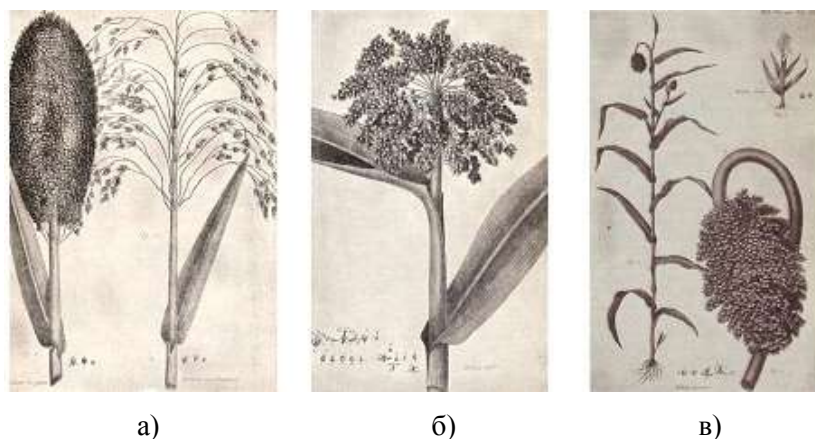
Све до половине XVIII века, сирак је заједно са више травнатих врсти сврстан у исту групу. За њега су најчешће коришћени латински изрази *Milium* или *Melica*. Најраније белешке (Плиније Старији, Gaius Plinius Secundus Maior) садрже општи опис изгледа биљке и начина њеног коришћења, при чему су занемарени битни детаљи који се односе на особине метлице и зрна. Након тога, дужи временски период постоји веома мало информација везаних за сирак. Неки средњовековни аутори, попут Авицена, који је живео у X веку, описују форму сирка коју су користили Арапи и коју су називали *hareoman*. Нешто касније, у XIV веку, Крешенци (Crescenzi), у првом издању свог рада (који датира из 1305. године), описује три врсте проса: *Melica*, *Milium* и *Panicum*. Из његовог описа, који, поред проса, обухвата и сирак, тешко се могу разликовати поједине врсте. Током XVI века, постоји више белешки које се односе на сирак [13–15], од којих су неке допуњене илустрацијама (сл. 2.1). У суштини, од првог Плинијевог описа разликују се једино по томе што наводе локалне називе и више података о начину коришћења сирка. Већина аутора из тог времена углавном не разликује више од једног варијетета.



Сл. 2.1 Најстарије илустрације сирка: а) Фукс (Fuchs) [13], б) Додунс (Dodoens) [14] и в) Матиоли (Mattioli) [15] (преузето од Бола (Ball) [16])

Из дотадашњих описа и илустрација је јасно да се у то време гајило неколико различитих врсти или варијетета сирка, али су се они због недостатка информација

могли тешко разликовати. Крајем XVI и почетком XVII века, бележи се експанзија литературе која обухвата и сирак. Иако је још увек сврставан у исту ботаничку врсту заједно са просом, у то време почиње и подела сирка на различите варијетете (сл. 2.2).



Сл. 2.2 Варијетети сирка према Ардуину (Arduinu) [17]: а) *saccharatus*, б) *niger* и в) *cernuus* (преузето од Бола [16])

Најзначајнији напредак у том смислу представља издвајање сирка из оквира проса у нови ботанички род. Током следећа два века сиркови су од стране различитих аутора сврставани унутар родова *Holcus*, *Sorghum* или *Andropogon*. Описано је око тридесет врсти од којих је формирано преко шездесет биноминалних комбинација. У овом периоду се јављају и први озбиљнији покушаји класификације, при чему су, поред својства биљке у обзир узимане и својства метлице, плевица и зрна. Од стране претежно европских аутора, описивани и класификовани су углавном афрички и сиркови гајени у Европи.

Holcus. Лине (Linnaeus), у свом делу „*Hortus Cliffortianus*“ из 1737. године сврстава сиркове у новоформирани род *Holcus*, при чему описује две врсте: *Holcus glumis glabris* и *Holcus glumis villosis*, наводећи за њих низ синонима повезаних са изворима из раније литературе [18]. Први представља европски црвени, а други арапски бели (*durra*) сирак. У следећем свом делу, Лине (1747. године) спомиње само прву [19], да би у „*Hortus Upsalensis*“ (1748. године) поново описао другу врсту [20]. У капиталном делу „*Species Plantarum*“, Лине [21], унутар рода *Holcus*, поред осталог, описује један дивљи (*Holcus halepensis*) и две врсте гајеног сирка: *Holcus sorghum* и *Holcus saccharatum*. Према њему, обе гајене врсте воде порекло из Индије. Сврставање сирка у посебан род *Holcus* су прихватили и други аутори од којих су најзначајнији допринос детаљнијој класификацији дали Форскел (Forsskål) [22], Ардуино [17] и Ламарк и Пуаре (Lamarck, Poiret) [23].

Sorghum. Адансон (Adanson) [24] је први употребио назив *Sorghum* као синоним за Linnaeusov род *Holcus*. Као основ за нови род *Sorghum*, Менх (Moench) [25] из рода *Holcus* издваја *Holcus saccharatum* и *Holcus bicolor*. Назив *Sorghum* за ботанички род у који су сврстани сви сиркови је подржало више аутора [26–28], који су током XIX века описали и класификовали више варијетета.

Andropogon. Бротеро (Brotero) [29] издваја сирак из рода *Holcus* и сврстава га унутар рода *Andropogon*. Његови *Andropogon compactus* и *Andropogon sorghum* се базирају на раније описаним *Holcus compactus*, *Holcus sorghum*, *Holcus bicolor*, *Holcus saccharatus* и *Holcus durra*. Све до половине XIX века, различити типови сирка су третирани као посебне врсте. Алефелд (Alefeld) [30] је све сиркове сврстао под *Andropogon sorghum* унутар кога је навео пет варијетета: прва три *niger*, *rubens* и *albus* су, у суштини, разнобојне варијанте Linneasovog *Sorghum bicolor*, четврти *saccharatus* је заснован на *Holcus saccharatus*, а пети *Arduini* је идентичан са раније описаним *Arduinovim Holcus cafer*. *Andropogon sorghum*, као назив врсте која обухвата све типове гајеног сирка, прихвата и Кернике (Körnicker) [31]. Поред теорије према којој сви гајени сиркови воде порекло од једне дивље врсте *Andropogon halepensis*, он у својој класификацији распознаје дванаест варијетета сврстаних у две примарне и четири секундарне групе. Хакел (Hackel) је у свом раду из 1889. године поделио *Andropogon sorghum* у две подврсте: *halepensis* и *sativus* [32]. Он је уједно и први аутор који је нагласио разлику између травнатих и робусних сиркова. Значајан допринос класификацији сирка у оквиру рода *Andropogon* дали су још и Шуман (Schumann) [33], Штапф (Stapf) [34] и Ешерсон и Грејбнер (Ascherson, Graebner) [35].

2.2.2. Класификација сирка у САД и Индији

Најкомплетнији преглед историјата класификације сиркова у САД-у у другој половини XIX и почетком XX века су дали Винол (Vinall) и сарадници [36] у раду посвећеном идентификацији, историјату и дистрибуцији варијетета сирка у САД-у у том периоду. За разлику од класификације која за поједине таксономске јединице користи латинске изразе, аутори се базирају на локалним називима издвојених група и варијетета.

У свом извештају о семенима интродукованим у САД-у у првој половини XIX века, Браун (Browne) [37] спомиње „dourah corn“ који је донешен из западне Индије и „sorgho sucre“ из Кине преко Француске. Прву класификациону шему сиркова у САД је предложио Печ (Pech) [38], и она је била основа за рад Колијера (Collier) [39], према коме се сиркови деле у две групе. Прву групу чине варијетети код којих је зрело зрно дуже од плевица, а другу они са зрном истим или краћим од плевица. Прву групу репрезентује варијетет *Liberian*, док је друга подељена на подгрупу са плевицама дужим од зрна (*Black Imphee*) и подгрупу са плевицама и зрном исте дужине (*Red Imphee*).

Поред наведених радова, током друге половине XIX века у САД-у је објављено низ књига и билтена о сирку. Ови радови углавном су били посвећени технологији гајења и коришћењу сирка као извора слатког сока [40–42], хране за домаће животиње [43] или сировине за производњу метли [44]. Навођени су локални називи, попут *Minnesota Early Amber*, *Folgers Early*, *Kansas Orange* или *Collier* за сирак шећерац, односно *Red Kafir*, *White Kafir*, *Kaffir Corn*, *Milo Maize*, *Dhourra* или *Jerusalem corn* за сирак за зрно. Радови неких ботаничара [45, 46] нису се бавили конкретнијом систематизацијом, али су допринели бољем познавању ове биљне врсте, а њихове информације су послужиле другим ауторима.

Почетак XX века доноси нове покушаје озбиљнијег груписања гајених сиркова у Северној Америци. Бол [47] најпре презентује своју поделу у три групе: а)

сирак метлаш, б) сирак слатког стабла (Amber, Orange, Sumac, Gooseneck), в) сиркови са стаблом без шећера (Kafir – White Kafir, Black-hulled White Kafir, Guinea kafir и dhours – Jerusalem corn, Brown dhoura, Yellow Milo). Недуго затим [16], на основу анализе агрономских особина, формира пет група: „Broom-Corn“, „Shallu“, „Sorghum“, „Kafir“ и „Durga“, да би касније [48] из „Durga“ као шесту издвојио „Milo“ и додао седму групу „Kowliang“. У својим даљим радовима, Бол је разрадио свој систем класификације, додавши друга својства попут сочности стабла, облика класића, боје зрна, компактности метлице и других.

Пошто је у потпуности задовољавала потребе, овакву класификацију су прихватили и остали аутори [49, 50], који су се посветили, пре свега, опису агрономских особина гајених варијетета сирка у САД-у. Посебно су интересантни радови који су у САД-у посвећени сирку метлашу и који ову форму класификују на посебан начин. Систем који је предложио Хартли (Hartley) [44], а даље разрадили Ротгејб (Rothgeb) [51, 52] и Гибонс (Gibbons) [53], усавршио је Сиглинцер (Sieglinger) [54]. Према њему сирак метлаш гајен у САД-у дели се у четири групе: стандард, European dwarf, western dwarf и whisk dwarf. Критеријуми за поделу у групе били су: висина стабла, као примарни, и дужина дршке, као секундарни. Варијетети унутар група су подељени на основу боје плевица, дужине вегетације и других својстава, попут положаја зрна у метлици или финоће петелки. Модификацију овакве класификације су касније прихватили и Мартин и Вошберн (Martin, Washburn) [55], избацивши European dwarf, као групу сиркова који се не гаје у САД-у.

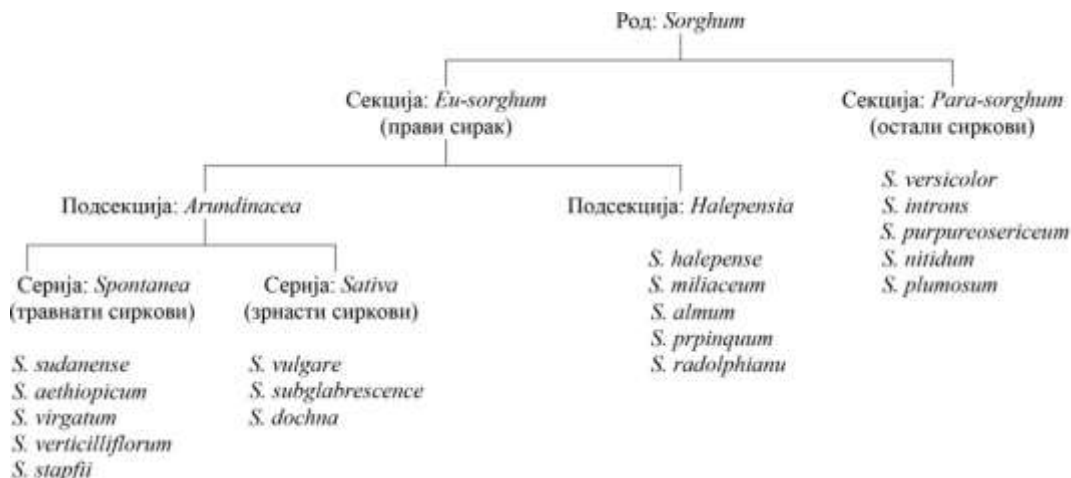
Прве референце везана за западноиндијске сиркове датирају из 1864. године [56]. Прихватајући номенклатуру европских аутора и *Sorghum* као назив рода, Грисбак (Grisebach) [56] је сиркове гајене на западу Индије сврстао у две врсте *Sorghum vulgare* и *Sorghum dora*. Вот (Watt) [57], који је подржавао тезу о Индији као независном центру порекла сиркова, је варијетете гајене овде сврставао у групе које је формирао Хакел [32]. У свом раду [57], он је усвојио рационалнији систем груписања гајених сиркова унутар Пирсуновог (Persoon) *Sorghum vulgare*, при чему је једина друга препознатљива врста вишегодишњи *Sorghum halepense*. Први озбиљнији приступ класификацији сирка у Индији су имали Бенсон и Суба Рао (Benson, Subba Rao) [58], чији се рад односио на провинцију Мадрас. Они су применили поделу у 8 група, узимајући у обзир следећа својства: боју плевица и зрна, сезону гајења, дужину вегетације, карактеристике метлице, број нодуса или листова и укус стабла и зрна. Каснији радови посвећени индијским сирковима [59–61] односили су се, пре свега, на дистрибуцију појединих варијетета, њихове агрономске карактеристике, локалне називе, варијабилност и значај за локално становништво.

2.2.3. Савремена класификација сирка

Према савременој класификацији, сирак спада у фамилију трава (*Poaceae*), разред (*tribe*) *Andropogoneae*, подразред (*subtribe*) *Sorghinae*, род (*genus*) *Sorghum* Moench [62].

Најкомплекснију класификацију рода *Sorghum* је дао Сноуден (Snowden) [63]. Након изласка његовог капиталног дела под називом „*Cultivated races of sorghum*“, у коме је представљен опширан преглед досадашњих радова везаних за

класификацију сирка, а сви каснији покушаји [6, 64] представљају, у суштини, модификацију или адаптацију његове класификације (сл. 2.3). Његов рад садржи опис 31 врсте, 158 варијетета и 523 форми сирка. Недостатак овакве класификације лежи у томе што је веома тежак за практично коришћење, јер садржи укупно 712 таксономских јединица. За дешифровање појединих форми потребан је велики број комбинација карактеристика, те се многе могу дефинисати једино према кључу.



Сл. 2.3 Класификација рода *Sorghum* [36]

Узимајући као основу Сноуденов рад, Харлан и де Вет (Harlan, de Wet) [65] и де Вет [66] су предложили једноставнију класификациону шему сиркова. Они су у оквиру подрода *Sorghum* издвојили три посебне врсте (*species*). Две су вишегодишње са ризомима (*Sorghum halepense* и *Sorghum propinquum*), док једна (*Sorghum bicolor*) обухвата једногодишње дивље, коровске и гајене сиркове. Њихов циљ је био осмишљавање система у коме би се гајени сиркови релативно једноставно сврставали у једну од пет основних или десет интермедијарних раса. Основни елементи овакве класификације су: облик зрна, плевике и метлица. Пошто је овај метод нашао своју примену у пракси, може се претпоставити да ће он и убудуће бити основни класификациони систем гајених сиркова.

1. Врста: *Sorghum halepense*
2. Врста: *Sorghum propinquum*
3. Врста: *Sorghum bicolor*
 1. Подврста: *Sorghum bicolor ssp. verticilliflorum*
 1. Паса: *verticilliflorum*
 2. Паса: *arundinaceum*
 3. Паса: *aethiopicum*
 4. Паса: *virgatum*
 2. Подврста: *Sorghum bicolor ssp. drummondii*
 3. Подврста: *Sorghum bicolor ssp. bicolor*
 - А. Основне расе
 1. *bicolor* (B)
 2. *guinea* (G)
 3. *caudatum* (C)
 4. *kafir* (K)

5. *durra* (D)
- Б. Интермедијарне расе
 6. *guinea-bicolor* (GB)
 7. *caudatum-bicolor* (CB)
 8. *kafir-bicolor* (KB)
 9. *durra-bicolor* (DB)
10. *guinea-caudatum* (GC)
11. *guinea-kafir* (GK)
12. *guinea-durra* (GD)
13. *kafir-caudatum* (KC)
14. *durra-caudatum* (DC)
15. *kafir-durra* (KD)

2.2.3.1. *Sorghum halepense* (L.) Pers.

Вишегодишња врста са добро развијеним пузавим ризомима. Стабло је усправно, танко или робусно, већином висине 0,5–3,5 m, са базним делом широким до 2 cm. Листови су равни, дужине до 90 cm, а ширине до 4 cm, углавном су глатки. Рукавац листа је без длачица. Цваст је мање или више растресита, метлица дужине 10–60 cm, а ширине 5–25 cm. Петељке су танке, савијене и разгранате у горњем делу, дугачке до 8 cm у малој односно до 25 cm у великој метлици. Централно вретено је ломљиво са 2–5 нодуса. Седeћи класићи су дугачки 4,0–6,5 mm, елиптично копљасти, мање или више длакави, са или без осја. Класићи са дршком су или мушки или стерилни дугачки 4–7 mm. Плевице су кожасте. Доња лема је дугачка 3–5 mm, а горња 3–4 mm са 10–16 mm дугачким осјем. Зрно је овално дужине 2–3 mm. *Sorghum halepense* је коровска врста пореклом из области јужне Евроазије до источне Индије, одакле је интродукована у све топлије регионе широм света. Танке биљке са малом метлицом и уским листовима које се налазе у западном делу постојбине, обично се класификују као *Sorghum halepense*, док се робуснија варијанта са великом метлицом и широким листовима, из источног дела класификује као *Sorghum miliaceum*. У Америци, у интрогресији са сирком за зрно, служи за производњу широко распрострањене Џонсонове траве, која служи као сточна храна [67]. Деривати овакве интрогресије се класификују као *Sorghum alnum* [68].

2.2.3.2. *Sorghum propinquum* (Kunth) Hitchc.

Вишегодишња врста са робусним, жбунастим биљкама са јаким ризомима. Стабло је усправно високо до 5 m. Листови су равни, дугачки до једног метра а широки 3–5 cm. Цваст је велика, до 60 cm дугачка растресита метлица са савијеним петељкама обраслим длачицама. Доње петељке су дугачке до 25 cm и обично су на 5 cm од базе без класића. Централно вретено је витко, ломљиво, са 1–5 нодуса. Седeћи класићи су елиптично копљасти, дугачки 3,5–5,0 mm, обично без осја. Класићи са дршком су мушки или ређе стерилни дугачки 4,0–5,5 mm. Плевице су у доњем делу љускасте, а у горњем мембранасте. Леме су у горњој половини обрасле благим длачицама, доња је дугачка 3,5–4,5 mm, а горња око 3 mm без осја. Цветови имају три антере. Зрно је јајастог облика дужине 1,5–2,0 mm. *Sorghum propinquum* се првенствено јавља на Цејлону и у јужној Индији. Такође, може се наћи на острвима југоисточне Азије. Док варијанта која води порекло са острва југоисточне Азије има краће 4,0–4,5 mm дугачке седеће класиће, варијанта из јужне Азије има седеће класиће дугачке 4,5–5,0 mm.

2.2.3.3. *Sorghum bicolor* (L.) Moench

Једногодишња врста са често бокорастим биљкама. Стабло је усправно, танко или робусно, висине од 0,5 m до преко 5 m. Листови су равни или мало валовити, са доње стране обрасли длачицама, дужине до 1 m, а ширине до 10 cm. Цваст је растресита или компактна метлица, дугачка 5–50 cm а широка 3–30 cm. Петелјке су или круте и усправне или савијене. Централно вретено је или ломљиво или чврсто, са једним или неколико нодуса. Седећи класићи су елиптично копљасти до овални, дугачки до 6 mm, са или без длачица. Класићи са дршком су мушки или стерилни. Плевице су кожасте или мембранасте, краће, исте или дуже од класића. Доња лема је дугачка 6 mm док је горња нешто краћа, често са осјем. Цветови имају три прашника. *Sorghum bicolor* обухвата све једногодишње форме из секције *Sorghum* [63, 69]. То је екстремно варијабилан комплекс који обухвата три подврсте: широко распрострањене дивље афричке сиркове (*Sorghum bicolor* ssp. *verticilliflorum*), коровске варијетете доместификованог сирка за зрно и његових дивљих сродника (*Sorghum bicolor* ssp. *drumondii*) и гајене сиркове (*Sorghum bicolor* ssp. *bicolor*).

Sorghum bicolor ssp. *verticilliflorum* обухвата једногодишње жбунасте биљке које имају нежно или јако стабло висине до 4 m. Листови су линеарно копљасте, дужине до 75 cm, а ширине до 7 cm. Метлица је обично велика, компактна или растресита, дугачка до 60 cm, а широка до 25 cm, са петелјкама збијеним или раширеним и савијеним. Ломљиво централно вретено има 1–5 нодуса. Седећи класићи су копљасто елиптични, 5–8 mm дугачки, обично обрасли длачицама. Класићи са дршком су мушки или стерилни и обично дужи од седећих. Плевице су кожасте и мање или више обрасле длачицама, пре свега у горњој трећини. Доња лема је дугачка 7 mm, а горња 5 mm, најчешће са осјем. Зрно је овално копљасто.

Де Вет и Хукабеј (Huckabay) [70] су у оквиру *Sorghum bicolor* ssp. *verticilliflorum* разликовали три расе: *verticilliflorum*, *arundinaceum* и *aethiopicum*, да би де Вет и сарадници [71] додали и четврту – *virgatum*. Ове расе су морфолошки и еколошки тако испреплетане да не заслужују формални таксономски статус, већ се могу класификовати као добро дефинисани екотипови [66].

Раса *verticilliflorum* има од свих највећу варијабилност и најширу дистрибуцију. Јавља се широм афричких савана, а интродукована је и у тропску Аустралију и делове Индије. Од осталих дивљих сиркова, разликује се великом отвореном метлицом са несавијеним петелјкама.

Раса *arundinaceum* се може наћи уздуж влажних тропских шума на обалама Гвинеје и Конга. Често ју је тешко разликовати од расе *verticilliflorum* сем по савијеним метлицама.

Раса *aethiopicum* је повезана са сувим областима западно-афричких савана, које се распростиру од Мауританије до западне Етиопије. Карактерише се малом, кратком метлицом са добро раздвојеним, полуусправним петелјкама и великим овално копљастим класићима.

Раса *virgatum* се јавља поред река и канала за наводњавање у североисточној Африци. Има танку метлицу са полуусправним петелјкама.

Sorghum bicolor ssp. drummondii обухвата једногодишње корове усправног, до 4 m високог стабла. Листови су копљасти, дугачки до 50 cm, а широки до 6 cm. Метлица је варијабилна, мање или више компактна, широка до 15 cm, а дугачка до 30 cm, са мало савијеним петељкама. Централно вретено је збијено и има 3–5 нодуса. Седeћи класићи су копљасто елиптични, 5–6 mm дугачки. Класићи са дршком су мушки или стерилни. Леме су обрасле длачицама, доња је дугачка 6 mm, а горња 5 mm, с тим да на доњој има осје. Зрно је варијабилно и често личи на зрно гајених сиркова. Ова подврста се јавља у Африци гдегод се сирак гаји или расте као дивљи. Лако се укрштају са гајеним и дивљим сирковима дајући коровске варијетете.

Sorghum bicolor ssp. bicolor обухвата једногодишње биљке, јаког, до 5 m високог стабла, често разгранатог и бокорастог. Листови су дугачки до 90 cm, а широки до 12 cm, мање или више без длачица. Рукавац листа је гладак и ретко обрастао длачицама. Цваст је отворена или компактна метлица дужине до 60 cm и ширине до 30 cm. Из сваког нодуса централног вретена израста неколико петељки које су усправне или савијене. Најниже петељке су скоро исте дужине као цела метлица. Централно вретено је чврсто са 1–5 нодуса. Седeћи класићи су елиптични, екстремно варијабилни по облику и величини (3–9 x 2–5 mm), са или без длачица. Класићи са дршком су линеарно копљасти, мушки или стерилни, перзистентни или опадајући. Плевице су исте дужине, кожасте или мембранасте. Доња лема је без, а горња са осјем. Ова подврста обухвата све гајене сиркове. Харлан и де Вет [65] разликују у оквиру *Sorghum bicolor ssp. bicolor* пет основних (сл. 2.4) и десет хибридних раса.

За расу *bicolor* је карактеристична отворена средње велика метлица и кратке круте петељке на чијим се крајевима налазе дугачке плевице које обухватају од $\frac{3}{4}$ до целог зрно. Плевице су танке и љуспасте са нејасном нерватуром. Врх доње плевице је длакав. Класићи са дршком су перзистентни. Зрно је елиптично, издужено симетрично и мало и чврсто спојено са метлицом. Зрно, плевице и делови биљке су генерално високо пигментисани. Приноси су ниски, висина биљака средња, а бокорење обилно [4]. Раса *bicolor* се сматра најпримитивнијим сирком за зрно. Верује се да се развила из комплекса *verticilliflorum*. Од времена доместификације, раширила се у многе пољопривредне области од Африке до Азије, Индије и Индонезије [72]. Ова раса обухвата сиркове адаптиране за гајење у хумиднијим областима, па се налази у западној и југозападној Етиопији, где су падавине обилне, а услови влажни и хладни [73]. Метлице и зрно се брзо суше, па гљивице и птице не представљају већи проблем. Гаји се широм света од Мексика, Порторика, Уругваја, Европе, Индије, Бурме, Кине и Кореје до Новог Јужног Велса. Зрно се користи за справљање хране и пива или као сточна храна, а од метлица се справљају метле.

За расу *guinea* је карактеристична дугачка, растресита, савијена метлица без длачица. Седeћи класићи се у време сазревања отварају и зрно је експонирано. Плевице су спиралне и прекривају већи део зрна, широко су отворене, длакаве са упадљивим осјем. Класићи са дршком су или перзистентни или опадају. Зрно је ситно до средње величине, биконвексно скоро овално и спљоштено, светле боје или благо пигментовано. Биљке су средње или веома високе и слабо приносне [4]. Харлан и Стемлер (Stemler) [74] претпостављају да је раса гуинеа настала пре око 3000 година. Портерс (Porteres) [75] наводи да се она развила независно од дивље расе *arundinaceum*, која је првенствено шумска трава. Иако *guinea* сиркови расту у шумама, то је пре свега житарица савана и највероватније води порекло из савана

западне Африке као најранија селекција ван расе *bicolor*. Раширена је у афричким саванама и јужној Азији. Такође, присутна је у хумидним областима јужне Африке.



Сл. 2.4 Основне расе *Sorghum bicolor ssp. bicolor*: а) *bicolor*, б) *caudatum*, в) *durra*, г) *guinea* и д) *kafir* [65]

За расу *caudatum* је карактеристична средње велика или велика, овална метлица, која је компактна или благо растресита. Дршка метлице је усправна, а примарне петелјке су круте. Седећи класићи су овални до елиптични, док су плевице краће у поређењу са великим зрном. Зрно је са једне стране спљоштено, а с друге округло, бело или пигментовано. Биљке су генерално средње висине или високе и веома приносне [4]. Ова раса је повезана са афричким регионима у којима се користе Нило-сахарски језици. Распрострањена је у североисточној Нигерији, Чаду, Судану,

Етиопији и Уганди [76]. Ограничена је првенствено на област ране доместификације *bicolora*, и због тога се сматра да је она, у суштини, настала из укрштања раних *bicolora* са дивљим сирковима [74]. Доџет (Doggett) [6] сматра да је ова раса млађа у односу на *guinea* и *durra*, због тога што се не јавља у Индији. Раса *caudatum* је једна од агрономски најзначајнијих раса гајеног сирка јер је носилац гена за високе приносе и одличан квалитет зрна. Она је један од најзначајнијих извора гермплазме у програмима оплемењивања широм света.

Раса *kafir* доминира у јужном региону Африке, која је широко распрострањена и у северној Нигерији. Иако нема чврстих доказа који би потврдили центар њеног порекла, претпоставља се да је она настала од раног *bicolora* из северне Африке, који су Банту народи пренели на југ [74]. Де Вет и Хукабеј [70] наводе да њена дистрибуција и морфологија указују на већу сличност са дивљим *verticilliflorum*. Овакву тврдњу је поткрепила и електрофоретска анализа [77]. За ову расу је карактеристична усправна, издужена и полурастресита, цилиндрична метлица. Гранчице и седећи класићи су обрасли длачицама, док су плевице глатке. Плевице су много краће од зрна, које је широко елиптично, понекад спљоштено или биконвексно. Средње високе биљке су високо приносне [4].

Расу *durra* карактерише компактна, збијена, округла до овална метлица. Дршка метлице је углавном усправна иако често долази и до њеног савијања. Гранчице су кратке, полуусправне и длакаве. Класићи са дршком су велики, а седећи су овални, елиптични или ромбоидни. Доња половина плевица има изражену нерватуру. Плевице су светло пигментоване. Зрно је средње до крупно, биконвексно, широко на врху и клинастог облика у основи. Биљке су средње до високе и доброг квалитета. Према наводима Харлана и Стемлера [74], ова раса је селективана из раних *bicolora*, који су пренети у Индију пре више од 3000. године пре нове ере. Доџет [6] говори о Етиопији, као центру њеног порекла, на основу тога што се овде налазе дивљи *durra-bicolor* хибриди. Према њему су се рани *bicolori* интрогресовали са дивљим формама и адаптирали сувим условима, што је довело до развоја расе *durra*. Ова раса се померала ка западу преко Судана и окупирала суве регионе испод јужне границе Сахаре.

Једноставна класификација Харлана и де Вета [65] омогућава лаку идентификацију сиркова, без претходног искуства. Овај систем је, међутим, постао сувише поједностављен за оне који раде са сирковима, због тога што не омогућава идентификацију варијабилности у оквиру сваке расе и интермедијарних раса. Оваква класификациона шема је, ипак, добар основ од кога се може извести корисна класификација гајених сиркова какву предлаже Далберг (Dahlberg) [78]. Његова интегрисана класификација гајених сиркова представља синтезу једноставне класификације Харлана и де Вета [65] и класификације радних група дефинисаних према Мартију и Говилу (Murty, Govil) [79]. Ова шема не изискује веће познавање варијабилности унутар сиркова, већ се заснива на могућности да се таксони једноставно сврстају у главне или интермедијарне расе, што је основа за прецизнију класификацију засновану на радним групама (working group WG):

1. *Bicolor*

WG 10. *Bicolor*

WG 11. *Dochna*

WG 12. *Nervosum*

WG 13. *Nervosum-kaoliang*
WG 14. *Nervosum-broomcorn*
WG 15. *Sudanense*

2. *Guinea*

WG 20. *Guineense*
WG 21. *Conspicuum*
WG 22. *Margaritifерum*
WG 23. *Roxburghii*

3. *Caudatum*

WG 30. *Caudatum*
WG 31. *Caudatum-nigricans*
WG 32. *Nigricans*
WG 33. *Sumac*
WG 34. *Nigricans-feterita*
WG 35. *Dobbs*
WG 36. *Caudatum-kaura*
WG 37. *Zerazera*

4. *Kafir*

WG 40. *Caffrorum*

5. *Durra*

WG 50. *Durra*
WG 51. *Nandyal*
WG 52. *Cernuum*

6. *Guinea-bicolor*

WG 60. *Guinea-bicolor*
WG 61. *Dochna-roxburghii*

7. *Caudatum-bicolor*

WG 70. *Caudatum-bicolor*
WG 71. *Caudatum-dochna*
WG 72. *Nigricans-bicolor*
WG 73. *Dochna-nigricans*

8. *Kafir-bicolor*

WG 80. *Bicolor-kafir*
WG 81. *Caffrorum-bicolor*
WG 82. *Dochna-kafir*

9. *Durra-bicolor*

WG 90. *Durra-bicolor*
WG 91. *Dochna-durra*
WG 92. *Durra-dochna*
WG 93. *Subglabrescens*
WG 94. *Subglabrescens-milo*
WG 95. *Milo-kaura*

10. *Guinea-caudatum*

WG 100. *Caudatum-guineense*
WG 101. *Nigricans-guineense*

11. *Guinea-kafir*

WG 110. *Caffrorum-roxburghii*

- WG 111. *Roxburghii-shallu*
- 12. *Guinea-durra*
 - WG 120 *Durra-roxburghii*
 - WG 121. *Membranaceum*
 - WG 122. *Durra-membranaceum*
- 13. *Kafir-caudatum*
 - WG 130. *Caudatum-kafir*
 - WG 131. *Caffrorum-birdproof*
 - WG 132. *Caffrorum-darso*
 - WG 133. *Caffrorum-feterita*
- 14. *Durra-caudatum*
 - WG 140. *Caudatum-durra*
 - WG 141. *Nigricans-durra*
 - WG 142. *Durra-nigricans*
 - WG 143. *Durra-feterita*
- 15. *Kafir-durra*
 - WG 150. *Durra-kafir*
 - WG 151. *Caffrorum-durra*
- 16. Вишегодишњи дивљи
 - WG 160. *Sorghum halepense*
 - WG 161. *Sorghum propinquum*
- 17. Једногодишњи дивљи
 - WG 170. *Sorghum bicolor ssp. drummondii*
- 18. *Sorghum bicolor ssp. verticilliflorum*
 - WG 180. *Verticilliflorum*
 - WG 181. *Arundinaceum*
 - WG 182. *Virgatum*
 - WG 183. *Aethiopicum*
- 19. Некласификовано
 - WG 190. Некласификовано
- 20. Селекциони материјал
 - WG 200. Некласификовано
- 21. Мешавина
 - WG 210. Мешавина

2.3. Биологија сирка

Без обзира на то где се гаји, годишње потребе сирка за водом крећу се од 500 до 800 mm [80], што га чини важним усеvom за подручја која су исувише аридна за производњу кукуруза. Иако је првенствено познат по толерантности према недостатку влаге [81], гајени сирак може, такође, издржати привремену водолеж. Надморска висина на којој сирак успева је од нивоа мора до 3000 m, док је распон географске ширине за његово гајење од 50° северно у Немачкој до 40° јужно у Аргентини. Оптималне температуре за раст и развој биљака сирка током вегетације се крећу од 10°C до 35°C, иако биљке преживљавају и у екстремнијим, хладнијим, односно топлијим условима, али су осетљиве на мраз [82]. Толерантан је према различитим типовима земљишта, од тешке глине до лаког песка. Одговара му реакција земљишта у широком распону од pH 5,0 до 8,5 [83].

2.3.1. Морфологија

2.3.1.1. Корен

Коренов систем сирка је жиличаст и сличан је корену већине биљних врсти из фамилије трава. Чини га неколико типова коренова, који формирају примарни и секундарни коренов систем.

Примарни коренов систем обухвата један клицин коренак, који се развија из радикуле зрна приликом клијања, и бочне хипокотилне коренчиће из прве интернодије на стаблу испод површине земљишта десетак дана након клијања. Примарни коренови су по целој дужини исте дебљине и чине мали део укупног кореновог система. На њима се налази читав низ коренових длачица које представљају основни орган за исхрану из земљишта до појаве секундарних коренова. Иако своју функцију обављају током целог живота биљке, након развоја секундарног кореновог система губе на значају.

Секундарни коренов систем чине адвентивни коренови који израстају из нодуса стабла испод и ваздушни из нодуса изнад површине земљишта. Ови коренови образују велик број разгранатих бочних коренова другог и трећег реда са мноштвом коренових длачица и прожимају земљиште у свим правцима. Секундарни коренови израстају по групама образујући осам спратова, од којих је пет испод, а три су изнад површине земљишта. Дебљина и број коренова на сваком нодусу зависи од његове величине. Коренови горњих већих нодуса су дебљи и бројнији у односу на оне са доњих нодуса. Ови коренови израстају под углом од 35 до 55°. У почетку расту вертикално, да би на дубини од 35 до 45 cm променили правац и даље расли хоризонтално. Боја адвентивних коренова испод земље се у зависности од старости и степена развића креће од беле до црвенкасто-мрке. Ваздушни коренови су у односу на подземне дебљи и изнад површине земљишта зелене боје. Након уласка у земљиште понашају се исто као и обични коренови, а и њихова дебљина се своди на тај ниво. У региону изнад површине земљишта не образују бочне коренове.

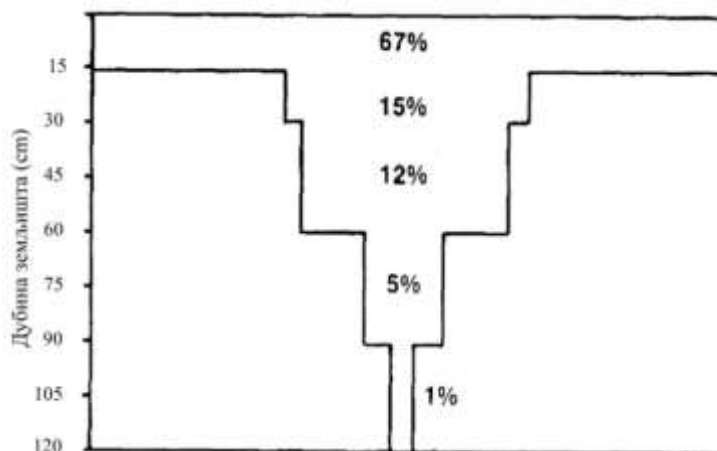
У зависности од агрономске форме, корен сирка расте у ширину до 1,5 m, а у дубину до 2,5 m [5]. Главна маса се налази у дубини до 100–120 cm, са највећом концентрацијом у горњих 25 cm. Дубина коју коренови достижу зависи од тога о ком типу је реч. Клицин коренчић достиже максималну дужину до 170 cm, хипокотилни коренчићи 40 cm, а адвентивни коренови 250 cm (сл. 2.5).

Највећи средњи дневни прираст је за поједине типове коренова различит и зависи од фазе раста биљака. Клицин коренчић има највећи прираст од 2,30 до 2,95 cm, а хипокотиларни коренчићи 0,99–1,34 cm дневно у време бокорења, док је то код адвентивних 3,10–3,80 cm у време класања. Ваздушни коренови имају највећи дневни прираст пред крај вегетације, али он не прелази 1,22 cm дневно.

Коренов систем сирка се у земљишту распростире у два нивоа. У првом нивоу до дубине 75 cm налазе се пре свега хипокотиларни и ваздушни коренови, а у другом на дубини већој од 75 cm клицин и адвентивни коренови.

Након ницања, младе биљчице сирка имају коренчиће који су отприлике два пута већи у односу на надземни део. Овакав однос се задржава током целог првог дела вегетације када је раст кореновог система интензиван, док је раст надземног дела спорији. У фази класања разлика је још увек значајна, али се полако смањује

услед интензивнијег пораста надземне масе. Од наступа фазе цветања, па све до сазревања зрна, разлика у расту се смањује и коначна висина биљака се приближно изједначава са дубином проницања корена. Раст корена сирка протиче неравномерно, при чему се издвајају три етапе у којима је прираст појединих коренова највећи. Прву етапу, која почиње са клијањем и траје до фазе 3–4 листа, односно висине биљака од око 10 cm, карактерише интензиван пораст клициног и хипокотиларних коренчића. Друга етапа траје од почетка интензивног раста биљака до фазе класања када је највећи прираст адвентивних коренова. Трећа етапа са највећим прирастом ваздушних коренова наступа од фазе класања. Оваква периодичност у расту кореновог система, односно сукцесивно образовање младих коренова са високом сорпционом способношћу, омогућава биљкама сирка обезбеђивање довољних количина хранљива током целе вегетације.

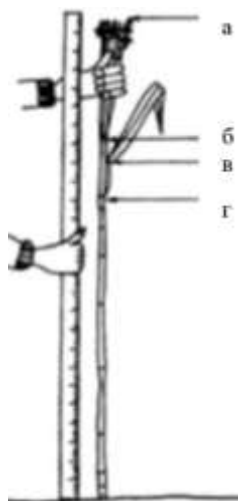


Сл. 2.5 Дистрибуција кореновог система сирка у земљишном профилу [84]

У односу на сличне биљне врсте одумирање корена сирка наступа касније. Док вегетација траје до појаве првих мразева, након чега се надземни део биљака суши, коренов систем не одумире већ још неко време наставља са растом иако у занемаривом темпу.

2.3.1.2. Стабљика

Надземно стабло сирка је чврсто, усправно и у зависности од типа достиже висину од 40 cm до 4 m уз дебљину од 5 до 50 mm [85]. Комплетна биљка обухвата неколико компоненти висине, које имају свој практични значај с аспекта производње и прераде (сл. 2.6). Састоји се од нодуса и интернодија, чији број и дужина зависи од типа сирка и дужине вегетације. Генотипови краће вегетације имају 7–10, средње дугачке 11–15, а дугачке 16–25 интернодија. Дужина интернодија у доњем делу стабла износи 0,5–2 cm, а у горњем 40 cm и више, при чему су најужедначеније у средњем делу. Интернодије су цилиндричне и у попречном пресеку овалне или округле. На страни супротној од оне са које израста лист налази се уздужно удубљење. Горња интернодија, која носи метлицу, понекад је искривљена због притиска који метлица врши приликом изласка из рукавца листа заставичара. Нодуси су исте дебљине или нешто ужи од интернодија.



Сл. 2.6 Компоненте висине биљке сирка: висина биљке (а), висина стабла (г), дужина метлице (а-г), дужина петељки (а-б), дужина дршке метлице (б-г) и дужина рукавца листа заставичара (в-г) [86]

Са сваке интернодије израста по један лист. Интернодије представљају регион у којем се налазе прстен раста и коренова трака. Прстен раста је делимично диференцирани регион који садржи ћелије са потенцијалом раста. Екстерно се види као равна трака на граници између нодуса и интернодије. Раст стабла се одвија продужавањем меристематских ћелија у овом региону. Коренова трака је регион који се налази између прстена раста и основе листа. У делу у коме се налази уздужно удубљење на интернодијама садржи пупољак из кога се формира заперак или бочна грана [6, 85]. Поред тога, садржи и један или више редова коренових примордија. Коренове примордије базалних нодуса изнад површине земљишта су веће и обично из њих израстају ваздушни, а испод површине земљишта секундарни коренови.

У зависности од типа сирка, средишњи део стабла садржи паренхим испуњен ваздухом или соком са различитим садржајем шећера.

2.3.1.3. Лист

Као и код осталих трава, лист сирка се састоји из два дела: лисне плоче и рукавца. Лисна плоча је код младих листова усправна, а током вегетације се савија према доле. Њена дужина достиже 40–80 cm, а ширина 5–14 cm. Крај јој је неназубљен и оштар. Има глатку и таласасту површину. Нерватура је уздужна, а централни нерв дели лисну плочу на два једнака дела. Централни нерв је са доње стране дебљи, а са горње мало савијен.

У основи сваког листа је рукавац који је прирастао за нодус и обавија део или целу интернодију, а код патуљастих генотипова се рукавци и преклапају. Његова дужина веома мало варира и креће се око 25 cm. Његова дебљина је мања у односу на лист, поготово на крајевима где има облик мембране. На месту спајања лисне плоче и рукавца се налази танка мембрана (*ligule*) која се обавија око интернодије или рукавца следећег листа и спречава улазак инсеката и акумулацију воде и прашине између рукавца и стабла.

Листови израстају из нодуса, а њихов број на стаблу варира од 7 до 18 и зависи од броја нодуса и дужине вегетације. Сваки додатни лист продужава вегетацију за 3–4 дана. Већи број листова, а самим тим и већа лисна површина, узрокују већи принос генотипова дуже вегетације. Сви листови се формирају током прве 3–4 недеље раста у вегетационој купи на врху стабла. Сви нови листови се појаве до почетка класања. Горњи лист испод метлице је лист заставичар, чији рукавац обавија дршку метлице. Лист је орган у коме се одвијају главни животни процеси биљака: фотосинтеза, дисање и транспирација. Просечна површина листова на једној биљци сирка је 200–390 cm². На горњој страни листа, уздуж главног нерва, налазе се покретне ћелије, које омогућавају савијање листова током сушног периода. Листови сирка садрже велики број стома. По јединици површине их је за 50% више, али су зато мање и њихова укупна површина чини само 2/3 у односу на кукуруз. Листови су прекривени воштаним повлаком која смањује евапорацију, тако да у односу на кукуруз, спорије вену [6, 85].

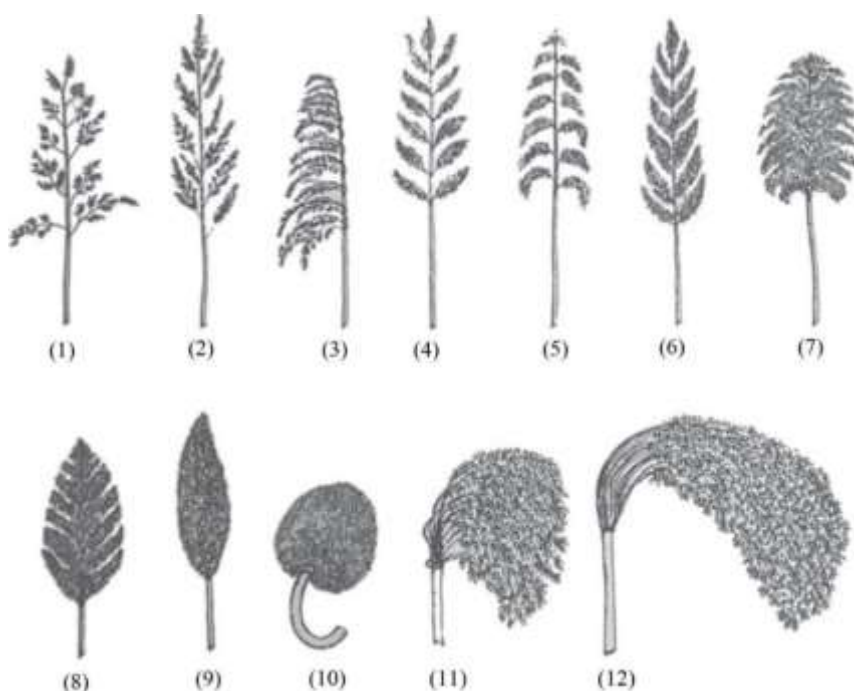
2.3.1.4. Цваст и цвет

Цваст је метлица дужине 8–60 cm и ширине 5–30 cm. Може бити компактна са кратким или растресита са дугачким примарним гранчицама. На основу компактности и облика метлице сиркова су сврстане у 12 типова (сл. 2.7). Централно вретено метлице је продужетак стабла и подељено је на чланке. На сваком нодусу централног вретена се налази неколико примарних гранчица, које су скупљене у спратове по дужини метлице. Њихова дужина може бити и већа него што је дужина централног вретена. Примарне гранчице се даље гранају у гранчице вишег реда на којима се налазе класови.

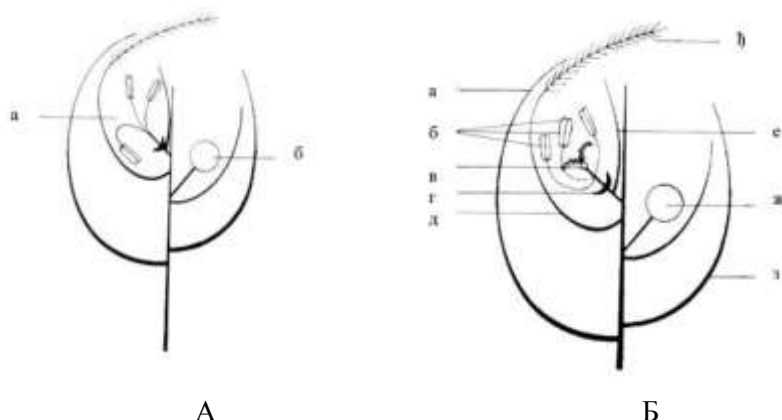
Клас је обавијен са две плеве (*glumae*), горњом и доњом. На нодусима вретена сваког класа смештена су по два класића, фертилни седећи класић и стерилни класић са цветном дршком. Фертилни цвет је обавијен са две плевице, горњом (*palea superior*) и доњом (*palea inferior*) које могу бити црне, црвене, мрке или жуте боје. Састоји се од две плевичице (*lodicaulae*), три прашника и тучка са двоперим жигом. Код сорти са осјем, оно је спојено са плевикама фертилног цвета. Стерилни цветићи са дршком опадају након сазревања фертилних (сл. 2.8). Број цветова у метлици варира од 1600 до 4000 [6, 87].

2.3.1.5. Плод (зрно)

Величина зрна сирка варира од 0,75 до 2,5 mm, а боја од беле преко жуте и црвене до мрке. Неке сорте белог зрна имају тачкице настале испирањем плевица. Боја зрна зависи од пигмената у перикарпу, тести и ендосперму и може варирати од беле до тамномрке кроз низ прелазних нијанси. Бела зрна су омиљенија у исхрани људи од других боја. Браон боја потиче од танина у тести, који се до сазревања разграђују у мрка полифенолна једињења. Генотипови са високим садржајем танина у фази млечне зрелости отпорније су према гљивичним обољењима које нападају зрно, и у случају влажног времена не долази до проклијавања зрна у метлици. Генотипови у чијем зрну у фази ране млечне зрелости има 3 или више процената танина, који даје горак укус, резистентне су према птицама. Модерни хибриди сирка за зрно се одликују ниским садржајем танина.



Сл. 2.7 Компактност и облик метлице сирка: (1) Веома растресита, типична за дивље сиркове. (2) Веома растресита са усправним примарним петељкама. (3) Веома растресита са viseћим примарним петељкама. (4) Растресита са усправним примарним петељкама. (5) Растресита са viseћим примарним петељкама. (6) Полурастресита са усправним примарним петељкама. (7) Полурастресита са viseћим примарним петељкама. (8) Полукомпактна елиптичног облика. (9) Компактна елиптичног облика. (10) Компактна овалног облика. (11) Средње дугачке примарне гране из кратког централног вретена. (12) Дугачке примарне гране из кратког централног вретена (сирак метлаш) [88]



Сл. 2.8 Грађа репродуктивних органа сирка: (А) Дијаграм класића са дршком – (а) мушки цвет и (б) стерилни или мушки цвет; (Б) Дијаграм седећег класића – (а) доња плева (*glumae*), (б) три прашника, (в) тучак са двоперим жигом, (г) плевичице (*lodiculae*), (д) доња плевница (*palea inferior*), (е) осје (*arista*), (е) доњи стерилан цвет, (ж) горња плева (*glumae*) и (з) горња плевница (*palea superior*) [89]

Облик зрна је овални. Зрно сирка се на попречном пресеку састоји од спољњег омотача, ендосперма и ембриона. Дебљина појединих делова зрна сирка варира у зависности од генотипа и услова спољне средине.

Спољни омотач садржи више слојева ћелија. На површини се налази кутикула различите дебљине. Испод ње се налазе најпре слој епидермалних танкозидних ћелија, а затим 1–3 слоја мањих хиподермалних ћелија. Следи мезокарп састављен од више слојева великих издужених ћелија, које код неких генотипова садрже скроб. Унутрашња страна мезокарпа је ограничена са два слоја елиптичних ћелија, од којих је један постављен уздужно а други попречно у односу на дужу осу зрна. Теста је унутрашњи слој спољњег омотача састављен се од низа танкозидних ћелија. Код неких генотипова овај слој није присутан.

Ендосперм представља највећи део зрна. По својој конзистенцији, ендосперм може бити восковит, шећераст, брашњав или сочни. Скроб у ендосперму служи као извор енергије за одржавање живота ембрија, у коме је садржана генетска конституција биљке. Зрно садржи све неопходне супстанце значајне за одржавање живота у најранијим фазама раста. На његовој површини се налази алеуронски слој ћелија, чија дебљина зависи од генотипа. Велике ћелије ендосперма имају танке зидове и испуњене су полигоналним скробним зрнима или протеинским гранулама. Ендосперм је у горњем слоју тврд, а у унутрашњости брашнаст. Садржај протеина је мањи у брашнастом у односу на тврди ендосперм (сл. 2.9).



Сл. 2.9 Шематски приказ пресека зрна сирка [90]

Ембрион се налази са стране доњег дела зрна и представља основу новог организма. Највећи део уља које зрно садржи се налази управо у ембриону. Неке сорте у зрну садрже и каротин и ксантофил. Тежина 1000 зрна износи 7–70 g.

2.3.2. Репродуктивна биологија

Иако сирак има релативно широк спектар реакција на дужину фотопериоде, сматра се биљком кратког дана. Цветање почиње у условима скраћивања дана и продужавања трајања ноћи. Код гајених сиркова, прелаз из интензивног пораста (вегетативне фазе) у репродуктивну (генеративну) фазу започиње у време летње равнодневнице, када и ноћ и дан трају 12 сати. Трајање појединих фаза раста и развоја биљака је уско повезано са температуром ваздуха и ранозрелошћу сорте.

Образовање цвасти и цветање зависи и од услова средине. У сувим и топлим условима оно долази раније у односу на влажне и хладне услове. Биљка почиње да развија репродуктивне органе 30–40 дана након клијања. У зависности од генотипа, цветање сирка може наступити 30–100 дана након клијања, али код гајеног сортимента оно обично наступа након 55–70 дана. Цветови почињу да се отварају 2 дана након изласка метлице из рукавца листа заставичара. Цветови се отварају у јутарњим часовима (6–9) при температури 17–20°C и 65–75% влажности ваздуха. Након 11–12 часова пре подне цветање престаје. Цветање протиче од врха према базалном делу метлице. Приликом отварања цветова истовремено се појављују и прашници и тучак. Млади прашници су жути, а током сазревања попримају наранџасту боју. Након сазревања пуцају и ослобађају облак лаких поленових зрна (до 100 милиона по биљци), ношених ветром на велику удаљеност. Највећи део отворених цветова на метлици је 3–4 дана након почетка цветања. У зависности од температуре ваздуха, цветање појединачних метлица траје између 6–10 дана. Пошто све метлице на парцели цветају истовремено, полен је обично доступан и опрашивање траје 10–15 дана [91].

Сирак је факултативно странооплодна биљна врста, са процентом самооплодње преко 95%. Стопа странооплодње се према [92] креће у распону нижем од 10 до 73%, иако је забележена и 100% странооплодња у појединим биљкама суданске траве [93]. Као резултат самооплодње и делимичне странооплодње, сортимент сиркова код којих се не гаје хибриди у генетском смислу обухвата смеше инбред и делимичних инбред линија [94]. Ветар је важан вектор који утиче на стопе странооплодње [87] иако се сматра [95] да инсекти могу, такође, допринети неконтролисаном преносу полена.

Полен сирка је углавном функционалан око 30 min након што се прашници осуше, а сматра се да је његова вијабилност ограничена на 2–4 h [96]. Забележено је да полен чуван на 4°C и 75% релативне влаге у контролисаним условима остаје виабилан до 94 h, док у пољским условима полен складиштен у папирним врећицама у сенци може да се користи за опрашивање преко 20 сати [97]. На вијабилност и способност клијања полена утичу температура, влага и начин складиштења [98].

Тучак је способан за оплодњу 48 сати пре отварања цвета и у зависности од сорте ову способност задржава 5–16 дана [99]. Након што се поленово зрно залепи на тучак, оно креће да клија и током 2 сата долази до оплодње, обично је то у зору када су ниже температуре. Оптимално време за опрашивање и оплодњу је у року од 3 дана од отварања цветова [6].

Након оплодње се формира зрно које достиже физиолошку зрелост у року од 30–40 дана након оплодње. Након опрашивања, плевице се затварају, а празни прашници и тучкови се суше и вире из цвета.

2.3.3. Фенологија

Дужина трајања сваке фенолошке фазе у оквиру животног циклуса биљака сирка варира у зависности од генотипа, географског региона и услова спољне средине, али циклус од ницања до физиолошке зрелости обично траје између 90 и 140 дана [85, 100].

Једноставнија фенологија [101] обухвата три фазе раста: (1) од сетве до ницања, када су котиледони видљиви на површини земљишта (ГС1), (2) од ницања до почетка цветања (ГС2) и (3) од почетка цветања до физиолошке зрелости (ГС3). Детаљнија фенологија код тропских [102] и сиркова умерене климе [103] описује животни циклус биљака на скали која обухвата десет (0–9) фаза.

Фаза 0 (ницање): Наступа 3–10 дана након сетве, у моменту када клица избије на површину земљишта. Период од сетве до ницања зависи од својстава сорте, температуре земљишта, количине земљишне влаге, дубине сетве и енергије клијања. Ако је температура земљишта на дубини сетве испод 14°C ницање протиче отежано, јер је оптимум 16°C. Температурни минимум клијања је 7–10°C. Сасвим младе биљчице кратко време могу да поднесу температуре до -7°C, али старије угину већ при температури око нуле. Клијанац црпи резервне храниве материје из зрна, па је донекле независан од садржаја приступачних хранива у земљишту.

Фаза 1 (појава трећег листа): Трећи лист је потпуно развијен. Температура остаје најважнији услов брзог раста у овој фази. Пошто се вегетациона купа још увек налази испод површине земљишта, оштећење листова од стране штеточина или мраза не оставља тешке последице по живот биљке, мада се сирак у овом погледу теже опоравља од кукуруза.

Фаза 2 (појава петог листа): Приближно три недеље од ницања биљке имају пет потпуно развијених листова. Ову фазу обележава појава карактеристичне видљиве релативно дугачке лигуле на граници лисног рукавца и лисне плоче петог листа. За разлику од првог правог листа код кога је лигула са округлим врхом, код петог листа она има шиљаст врх. Ово је последња фаза у којој још траје критичан период раста. Наиме, генетски одређена особина сирка је веома успорен раст у првих 20–30 дана рачунајући од ницања. Овоме доприносе и пролећне температуре ваздуха и земљишта које су често доста ниске у односу на оптимум за сирак. У овом периоду се врши „смена корена“, замењивање главног корена који је настао од коренчића клице великим бројем адвентивних коренова. Биљчице за кратко време остају скоро без корена. Неквалитетна сетва, ниске температуре, недостатак земљишне и ваздушне влаге или хранива, конкуренција корова и напад штеточина могу још више успорити и онако слаб раст сирка у критичном периоду. Ако услед успореног раста биљке не пуштају јак и разгранат коренов систем, смањује се отпорност према суши и полегање услед ветра у каснијим фазама. Уколико су услови повољни, коренов систем се брзо развија и сува материја се константном брзином акумулира у надземном делу биљака.

Фаза 3 (диференцијација вегетационе купе): Око 30 дана након ницања, тачка раста прелази из вегетативне у генеративну фазу. Одређен је коначан број листова и сунцу је изложена трећина потенцијалне лисне површине. Временски период од сетве до диференцијације вегетационе купе представља приближно трећину времена потребног од сетве до физиолошке зрелости.

Фаза 4 (појава листа заставичара): Услед издуживања стабла на дну левка који сачињавају горњи листови, врх заставичара постаје видљив. Експонирано је 80% будуће лисне површине и упијање светлости се приближава максимуму. Бројање листова почиње од заставичара, јер услед сушења доњи листови пропадају.

Фаза 5 (бутонизација): Сви листови су потпуно видљиви. Стабло и цваст су достигли своје коначне размере, једино није завршено издуживање дршке метлице. Цела метлица је обавијена рукавцем вршног листа.

Након изласка из фазе бутонизације, а код неких сорти још у овој фази, на вршним границима метлице почиње цветање. Сирак цвета ноћу и у раним јутарњим часовима. Отварање појединачних цветова тече одозго према доле и од периферије ка централном вретену метлице. Цветање траје више дана и моменат када фронт отворених цветова на 50% биљака стиже до половине дужине цвасти назива се цветањем у ужем смислу речи.

Фаза 6 (метличење): Дршка метлице се нагло издужује и метлица избија из рукавца заставичара. Ова и пртеходна фаза чине други критичан период у развоју сирка, јер недостатак влаге може спречавати потпуно израстање метлице из рукавца вршног листа. Тиме се омета фотосинтеза покривеног дела метлице и ту се често насељавају колоније лисних вашију. Правовременом сетвом се постиже да биљке не захвата критичан период у време летњих високих температура. У овој фази почиње и наливање зрна, па је сувише касно кориговати недостатак асимилационе површине.

Фаза 7 (млечна зрелост): Наставља се наливање зрна једним делом асимилатима из зелених делова биљке, а другим на рачун раније формираних резервних материја листова и стабла. Коначна тежина зрна зависи од интензитета наливања. Сорте код којих је нагомилавање суве материје у вегетативним деловима током целе вегетације интензивније дају велику зелену масу, али ниске приносе зрна.

Фаза 8 (воштана зрелост): Зрно достиже $\frac{3}{4}$ своје коначне тежине и добија воштану конзистенцију.

Фаза 9 (физиолошка зрелост): У зрну је акумулирана максимална количина суве материје, а садржај влаге је 25–30%. У биолошком погледу зрно има добру клијавост и енергију клијања. Ова фаза наступа око 40 дана након цветања.

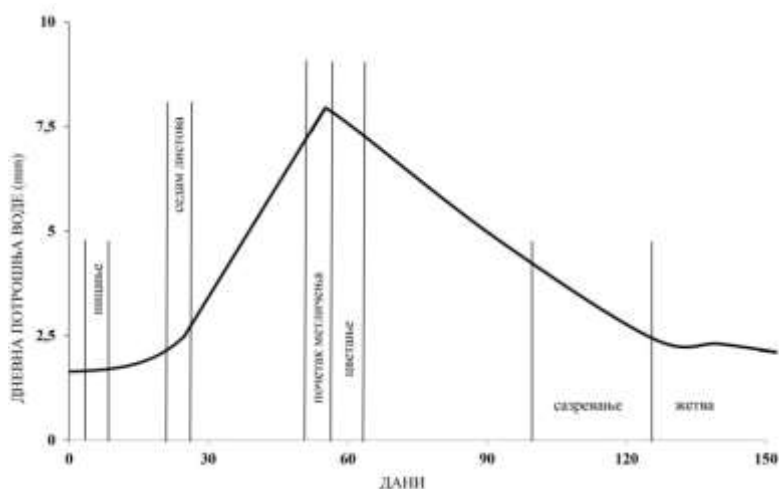
2.3.4. Екологија

С обзиром на тропско порекло и биолошке особине сирка температура је често ограничавајући фактор у његовој производњи. Ова биљка током вегетације захтева температурну суму од 2.500 до 3.200°C. Уколико температурни захтеви нису задовољени, настају поремећаји у расту и развићу. У циљу илустрације утицаја температуре ваздуха на дужину вегетације, Бајаи (Bajai) [104] наводи пример америчких сорти Early и NK 120, чија вегетација у климатским условима Тексаса траје 90–100, односно 100–110 дана. До сазревања ових сорти у Мађарској, где су просечне температуре од маја до септембра стално ниже за 5–6°C у односу на Тексас, потребно је 140–150 дана. Разлика у дужини вегетације одређеног генотипа у различитим температурним условима захтева опрезност при интродуковању сортимената у систем биљне производње одређеног агроклиматског региона. Пре интродукције, нови сортимент прво треба испитати у новим условима, како не би дошло до неочекиваних губитака приноса у широкој производњи.

Често истицана повољна особина сирка је отпорност на сушу [105, 106]. Сиркови имају развијенији коренов систем од кукуруза, са двоструко више коренових длачица, па су способни да усвоје и више воде. Корен густо прожима

површински слој земљишта до дубине 60–80 cm одакле усваја и теже доступну капиларну воду, неприступачну за друге биљке. Из дубљих слојева земљишног профила, може такође узимати воду, јер корен продире релативно дубоко испод површине земљишта (сл. 2.5).

Мања лисна површина по биљци у поређењу са кукурузом, поготово распоред и мала густина стома, чији број се креће око 100 по mm^2 , доприносе ефикасном регулисању транспирације [107]. За успешно гајење сирка довољна је годишња количина падавина од 500 до 550 mm. Значајан фактор отпорности према суши је и воштана навлака на листу и стаблу што смањује одавање воде. Уз добро газдовање водом, сиркови имају мањи транспирациони коефицијент од других биљака јер са истом количином испарене воде синтетишу већу количину суве материје (сл. 2.10.).



Сл. 2.10 Интензитет усвајања воде низ земљишта код сирка за зрно од сетве до жетве [108]

Важно је указати и на толерантност сирка према недостатку воде у земљишту [109]. Услед недовољних количина приступачне земљишне влаге, биљке физиолошки пате, али и најмања киша или наводњавање утичу на брзу регенерацију листова у року од 5 дана. Под истим условима кукуруз неповратно увене. После претрпљеног „воденог стреса“, сирак не прелази прерано у генеративну фазу, што се често дешава са кукурузом.

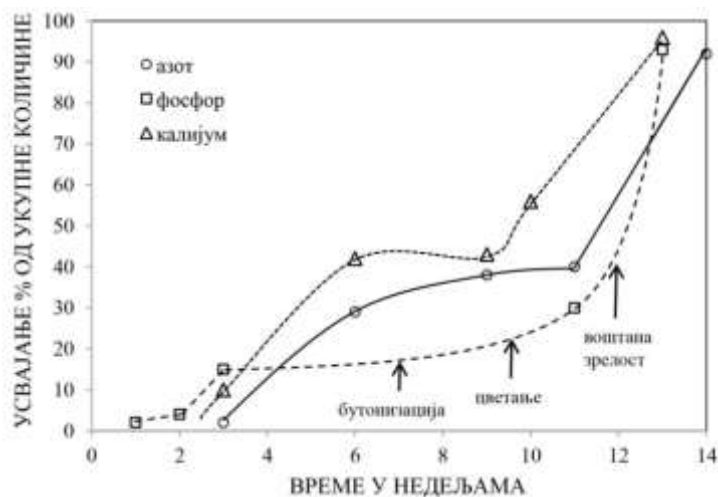
И поред изражене отпорности према суши и умањених потреба за водом, сирак повољно реагује на наводњавање, нарочито за време класања које је критичан период у овом погледу [110]. Количина воде која обезбеђује максималан принос није строго одређена, јер зависи од температуре, влажности ваздуха, ветра и влаге у земљишту, који утичу на евапорацију и транспирацију. У неким годинама довољно је 41–46 mm, а у сушним, топлим годинама 61–66 mm. У сувим пределима САД-а фармери често врше плавање земљишта бунарском водом 25–30 дана пре сетве, што одговара количини 15–20 mm воденог талога [111]. Вишегодишња истраживања Стоуна (Stone) и сарадника [112] су показала да наводњавање даје највећи ефекат, ако се примењује у фази метличења и воштане зрелости.

Сирак је биљка кратког дана. Прелазак из вегетативне у генеративну фазу се убрзава у условима краћег дана од 12 сати и продужава се ако дневно осветљење траје дуже. Милер (Miller) и сарадници [113] су детаљним мерењима доказали сортну специфичност у погледу захтева према дужини дана. Неке сорте су реаговале и на промене које су трајале само неколико минута.

По питању плодореда и предусева постојала су опречна мишљења [94]. Раније се сматрало да сирак не може остати више година на једном месту. У великом броју огледа Јожа (Józsa) [114] је утврдио да лако подноси делимичну монокултуру, нарочито ако се путем ђубрења обезбеђује довољно хранива за биљке [115]. Нема убедљивих доказа ни у прилог тврдње да сирак „израбљује“ земљиште, па је подједнако добар предусев за све културне биљке, а ни сам није избирљив када је реч о преткултури [116, 117].

У односу на друге врсте биљака, сирак је мање осетљив на различите типове земљишта. Лимитирајући фактор у производњи обично је температура, а не тип земљишта [118]. На добрим земљиштима боље расте, али највећи значај сирка је у интензивирању производње хране на песковитим и заслањеним земљиштима, где даје стабилније приносе од других култура. Оптимална киселост земљишта је рН 6–7.

Иако је сирак толерантан према типу земљишта, за свој раст и развој захтева велике количине приступачних хранива [119]. Природна плодност нарочито лоших типова земљишта обично није довољна за добијање великих приноса. Количина хранива коју треба унети у земљиште путем вештачких ђубрива разликује се у зависности од планираног приноса и плодности земљишта. За високе приносе и на мање плодним земљиштима потребне су веће количине приступачних хранива. Без земљишне анализе, тешко је тачно утврдити количину ђубрива, па поједини аутори препоручују разне дозе. Најближе нашим условима су резултати Јоже [114], који је утврдио да је најповољнија количина 400 kg/ha активне материје са односом N:P:K = 2:1:0,5. То одговара 229 kg/ha N, 114 kg/ha P₂O₅ и 57 kg/ha K₂O (сл. 2.11).



Сл. 2.11 Усвајање азота, фосфора и калијума током раста сирка [108]

Вандерлип (Vanderlip) [103] је запазио да у првих два месеца живота, биљке од укупне количине усвајају 70% азота, 60% фосфора и 80% калијума. Ова чињеница указује на велику важност основног и предсетвеног ђубрења ради обезбеђености биљака хранивима у почетку раста, па се фосфорна и калијумова ђубрива растурају у јесен, пре дубоког орања.

Услед недостатка довољних количина приступачних хранива формира се мали број зрна по метлици, и смањује се тежина хиљаду зрна. Ове две особине тесно су повезане са приносом зрна [113] и њихово смањивање услед недостатка хранива доводи до опадања приноса. Фосфор и калијум највише утичу на број зрна по метлици, а дејство азота се огледа у утицају на лисну површину по јединици земље

(LAI) и нето асимилациону рату (NAR) [120], које су, такође важне компоненте приноса. У време сазревања зрна хранива са премештају из разних делова биљке у метлицу. Недостатак приступачних хранива у земљишту проузрокује њихово прекомерно премештање из вегетативних делова у метлицу и долази до недостатка ових елемената у листовима. Тиме се узрокују физиолошки поремећаји фотосинтетичког апарата, што смањује даљу синтезу органске материје и принос.

2.4. Структура сирка

2.4.1. Зрно

2.4.1.1. Структура зрна

Основне анатомске компоненте зрна сирка су перикарп (спољни слој), ембрион (клица) и ендосперм (складишно ткиво) (сл. 2.9). Процентуални удео ових компоненти се разликује између сорти и локалитета, а као просечне вредности се узимају 8% за перикарп, 82% за ендосперм и 10% за ембрион [121]. Перикарп је дебљине од 8 до 160 μm и обухвата три слоја: епикарп, мезокарп и ендокарп. Непосредно испод перикарпа, налази се слој ћелија познат као семенски плашт или теста. Као и код перикарпа, у зависности од генотипа дебљина тесте варира између 8 и 40 μm . Овај слој је одговоран за складиштење танина и пигмената. [122].

Скоро целокупни садржај скроба је смештен у гранулама у скробном ендосперму, док само неки генотипови сирка имају и скробни мезокарп. Стакласти ендосперм представља континуирану протеинску матрицу који обухвата грануле скроба и протеинска тела. Зрна скроба у стаклом ендосперму су углавном полигоналног облика, а ради чврстог паковања између себе и са протеинским телима садрже удубљења [123]. Хосни (Hosney) и сарадници [124] верују да је овако специфичан распоред молекула разлог велике тврдоће и прозачног изгледа стаклог ендосперма. С друге стране, брашнасти ендосперм обично садржи округле, велике и слабо упаковане грануле скроба са пуно интергрануларних ваздушних простора унутар танког слоја дисконтинуираних протеинских матрица и појединих протеинских тела. Док светлост пролази кроз брашнасти ендосперм, ваздушни простори врше дифузију светлости, чиме дају непрозиран или кредаст изглед [124]. Текстура ендосперма се често одређује на основу односа стаклог и брашног ендосперма. Зрно сирка је познато по тврдоћи у поређењу с другом зрнастом храном. Тврда зрна имају и својих предности, попут отпорности на гљивичне инфекције [125], а тврдоћа зрна је, такође, у корелацији са садржајем проламина у зрну [126].

Сирак је, у односу на друге житарице, необичан по томе што се код њега и у перикарпу зрна налазе грануле скроба. Ендосперм, главно складишно ткиво, састоји се од алеуронског слоја, периферног ендосперма, стаклог (тврдог) ендосперми и брашног (меког) ендосперма. Алеуронски слој је један слој ћелија који се налази тачно испод семенског омотача. Овај слој је богат протеинима и ензимима, уљима, витаминима Б комплекса и минералима.

Периферни ендосперм се обично налази одмах испод алеуронског слоја, дебљине између два и шест слојева ћелије. Испод периферног ендосперма налази се стакласти ендосперм, а затим брашнасти ендосперм. Стакласти и брашнасти ендосперм могу се разликовати један од другог на основу паковања и облика зрна

скроба и расподели протеинске матрице. Стаклени ендосперм садржи скробне грануле полигоналног облика које су окружене континуираном протеинском матрицом, док брашнасти ендосперм садржи сферичне грануле скроба са дисконтинуираном протеинском матрицом. Главну фракцију протеина унутар протеинских тела чине кафирини уз мању количину глутелина и веома малу количину албумина и глобулина [127].

β - и γ -кафирини се налазе у језгру и на периферији протеинских тела, док се α -кафирини, који чини око 80% укупног кафирина налазе у унутрашњости [128]. Орија (Oria) и сарадници [129] су код појединих мутираних генотипова сирка идентификовали јединствену структуру протеинских тела са великом пробављивошћу протеина. Ова протеинска тела су била неправилног облика и имала су пукотине, формирајући режњеве. У мутантима је α -кафирин и даље главни протеин тог протеинског тела, са β -кафирином који се углавном налази расподељен у режњевима, док је γ -кафирин концентрисан у дну пукотина. Овако специфична структура резултира брзим варењем α -кафирин протеина који су изложени протеазама и основа су за високу сварљивост протеина ових генотипова.

2.4.1.2. Биохемијске особине зрна

Главне компоненте зрна сирка су полисахариди, затим протеини и липиди. Садржај појединих компоненти у зрну варира у зависности од генотипа и услова спољне средине односно од локалитета, као и од технолошког процеса производње. На панелу Асоцијације за сирак (Sorghum association), утврђено је, на основу 390 узорака, да се у зрну сирка садржај протеина креће од 8,1 до 18,8%, садржај липида у распону од 1,0 до 4,3%, а садржај скроба у распону од 61,7 до 71,1% [130].

Анализом широке гермплазме сирка одређен је распон биохемијског састава и нутритивне вредности зрна (табела 2.1) [131]. Поред наведених главних компоненти, минералне материје, витамини, феноли, флавоноиди и антоцијани, иако се налазе у мањим количинама, представљају важне биохемијске састојке зрна сирка. Сем скроба, присутни су и други угљени хидрати, попут једноставних шећера, целулозе и хемицелулозе. Сахарозу, која је главни састојак (0,85%), по садржају прате глукоза (0,09%), фруктоза (0,09%) и мањи проценат малтозе. Преко 68% укупних минералних материја и 75% уља целог зрна се налази у ембрију, које с друге стране обухвата само 15% од укупних протеина у зрну. Клице сирка су, такође, богате витаминима Б-комплекса. Ендосперм, највећи део зрна, садржи релативно мало минералних материја, пепела и уља, али зато од укупних количина у њему се налази 80% протеина, 94% скроба, као и витамини Б-комплекса (50–75%).

Скроб је облик складиштења енергије у житарицама и обично чини између 60% и 75% укупне масе зрна житарица. Зрна скроба се састоје од две различите компоненте полимера глукозе: амилозе и амилопектина. Удео амилозе и амилопектина утиче на технолошка својства с аспекта примене зрна у исхрани људи и животиња. У молекулама скроба су молекуле амилозе и амилопектина спојени водоничним везама и радијално су смештени у сферичним гранулама. Састоји се од линеарних ланаца глукозе спојених α -1,4-гликозидним везама, званим амилоза, и разгранатих ланаца глукозе спојених α -1,4- и α -1,6-гликозидним везама, названих амилопектин. Амилоза је линеарни ланац глукозе који у просеку садржи 1500 јединица. Амилопектин је много већи, разгранати полимер састављен од око 3000 ланаца са у просеку 15–20 јединица. Скробне грануле су обично полигоналне, иако

понеке могу, бити и погрешно обликоване или могу због компресијских ефеката, садржати удубљења од протеинских тела у стаклом ендосперму [132]. Величина скробних зрнаца у сирку је генерално 10–16 μm , али се креће у распону од 2 до 25 μm [133]. Скроб у зрну сирка садржи до 1,2% слободних шећера и приближно 24–33% амилозе [134]. Код генотипова који се дефинишу као скробни садржај амилозе је веома мали и садрже скоро искључиво амилопектин. И код црвених и код белих сорти сирка ланци амилозе имају просечан степен полимеризације од 1330 до 1390. Просечна дужина ланаца амилозе код нормалних сиркова износи од 260 до 270 [135].

Табела 2.1 Биохемијски садржај зрна сирка [131]

Компонента	Ранг
ГЛАВНЕ КОМПОНЕНТЕ (%)	
Протеини	4,40–21,10
Водораствориви протеини	0,30–0,90
Лизин	1,06–3,64
Скроб	55,60–75,20
Амилоза	21,20–30,20
Раствориви шећери	0,70–4,20
Редукујући шећери	0,05–0,53
Влакно	1,00–3,40
Липиди	2,10–7,60
Пепео	1,30–3,30
МИНЕРАЛИ (mg/100g)	
Калцијум	11–586
Фосфор	167–751
Гвожђе	0,90–20
ВИТАМИНИ (mg/100g)	
Тиамин	11–586
Ниацин	167–751
Рибофлавин	0,90–20
АНТИНУТРИТИВНИ ФАКТОРИ	
Танини (%)	0,10–7,22
Фитинска киселина (mg/100g)	70–314

Протеини су класично подељени на основу растворљивости у различитим растварачима [136]. Новија и поједностављена шема класификације протеина пореклом из сирка предлаже поделу у две групе: кафирине и некафирине. Ова шема је заснована на хомогеној природи и различитом пореклу кафиринских складишних проламина у односу на хетерогену природу некафиринских протеина (тј. албумина, глобулина и глутелина), који су укључени у ћелијске функције [137]. Укупан забележени распон садржаја протеина у зрну сирка, када је анализирана група од 280 генотипова, је 7,0–19%. Од тога је 160 генотипова имало садржај протеина између 9% и 12%, 62 генотипа између 12% и 15%, а 13 генотипова изнад 15% [138]. Садржај појединих фракција протеина у сирку гајеном у Индији износи за албумине 5%, глобулине 6,3%, проламин 46,4% и глутелине 30,4%. Проламин и глутелин су углавном присутни у ендосперму. Анализа аминокиселинског састава разних фракција протеина указује на бољу дистрибуцију свих есенцијалних аминокиселина у глобулинама него у проламинима.

Складишни протеини сирка су хидрофобни и садрже већи део умрежених фракција, што објашњава њихову већу склоност ка стварању интермолекуларних дисулфидних унакрсних веза и евентуалних додатних протеинских агрегата који би могли олакшати стварање ковалентних веза [139]. Кафирини, који обухватају 70–80% укупних протеина у зрну сирка [140], синтетишу се и премештају у лумен ендоплазматског ретикулума, где формирају протеинска тела [127]. На основу молекулске масе, екстрактабилности, структуре и унакрсној реактивности са серумима у односу на аналогне зеине кукуруза, они су класификовани као α - (23 и 25 kDa), β - (20 kDa) и врсте γ - (28 kDa) [139]. Обухваћајући 80% од укупног садржаја кафирина, α -тип се сматра главним складишним протеином, а за њим следе β - (15%) и γ - (5%) типови. У стакластом ендосперму, некафирински протеини (албумини, глобулини и глутелини) формирају се око протеинских тела, ефективно „лепећи“ тела у матрицу која окружује грануле скроба [137]. Претпоставља се да ова протеинска матрица делује као препрека желатинизацији и дигестибилности скроба [140] због умрежавања γ - и β -кафирина и протеина матрице [137]. Поред тога, претпоставља се да протеинска баријера која окружује грануле скроба може ограничавати хидролизу скроба амилолитичким ензимима. Специфичност протеинске матрице и њена интеракција са скробом утичу на брзину варења скроба, што чини кључну разлику између хранљивог квалитета сирка и кукуруза [141].

Складишни протеини се код сирка накопљају унутар органела познатих као протеинска тела, која су инкапсулирана матрицом протеина. Ова матрица се углавном састоји од глутелина и мањим количинама албумина или глобулина [142]. Кафирини чине доминантну фракцију протеина унутар протеинских тела и праћени су мањом количином глутелина и веома малим количинама албумина и глобулина [127]. β - и γ -кафирини се налазе у језгру и на периферији протеинских тела, док се α -кафирини, који чине око 80 % укупног кафирина, налази у унутрашњости [128].

Липиди. Вишегодишњи и вишелокацијски садржај липида у зрну сирка указује да се њихов садржај креће од 2,5 до 3,5%, што је више у односу на зрно пшенице и пиринча, али мање у односу на зрно кукуруза. Главни делови зрна у којима се складиште липиди су, пре свега, клица (ембрион) и алеуронски слој ћелија. Сама клица садржи око 80% укупних липида зрна. Пошто се липиди највећим делом налазе у клици, код генотипова са великом фракцијом ембриона садржај липида је већи (5,8–6,6%) од нормалног [143]. Липиди сирка екстраховани хексан-етром (4:1) се углавном састоје од неполарних (неутралних) липида (93,2%). У саставу неполарних липида доминантни су триглицериди (85%), затим диглицериди (4%) и слободни стероли (4%) [144]. Остали неполарни липиди су стеролни естри, моноацилглицероли и слободне масне киселине. Триглицериди су присутни и у уљним и воштаним фракцијама зрна [145]. Типичан састав масних киселина сиркових липида је сличан као код кукуруза и у њему доминирају линолеинска (18:2), затим олеинска (18:1) и палмитинска (16:0) киселина. Липид у перикарпу је углавном восак [146], који прекрива спољну површину зрна сирка и представља 0,2% њихове масе. Од поларних липида, у зрну сирка се налазе гликолипиди и фосфолипиди, који представљају 5,9%, односно 0,9% укупног садржаја липида. Главни гликолипиди су естерификовани стерол гликозид (38%), дигалактосилдиацилглицерол (20,9%) и стерол гликозид (10,2%). Поред тога, као остали гликолипиди присутни су моногалактосилдиацилглицерол, цереброзиди, дигалактозилмоноацилглицерол и моногалактозилмоноацилглицерол. Преовладавајуће масне

киселине у гликолипидима су линолеинска киселина (18:2) и олеинска киселина (18:1), док је у галактозил глицеролима то палмитинска киселина (16:0) [144].

Фенолна једињења. Сви сиркови садрже феноле, који имају утицај на боју, изглед и храњиву вредност зрна. Фенолна једињења се могу поделити у три категорије: танини, флавоноиди и фенолне киселине. Сирак има релативно висок садржај фенолних једињења који код неких сорти износе и до 6% укупне масе зрна [147].

Танини су секундарни метаболити који се налазе у многим биљним врстама, али нису присутни у главним житарицама, попут пиринча, пшенице или кукуруза. Значајну улогу танина у зрну биљака представља њихово укључивање у одбрамбени механизам против патогена и штеточина, а пре свега птица [148]. Садржај танина у сирку варира у зависности од врсте сирка, спољашњих услова, садржаја и дистрибуције појединачних олигомера и полимера. На основу садржаја танина у зрну, сиркови су класификовани у неколико типова: тип I (без значајног садржаја), тип II (танини се могу екстраховати једино у закишељеном метанолу) и типа III (танини се могу екстраховати у метанолу и закишељеном метанолу) [149]. Тамније смеђе зрно високотанинских сиркова отпорних на штете изазване птицама садрже кондензоване танине. У биљном свету је сирак јединствен по томе што једини садржи и 3-деоксиантоцијанидине. Зрно сирка представља значајан извор антоцијана који постају све важнији, не само у прехранбеној индустрији за бојење хране, већ и као антиоксиданси. За танине се наводи да имају заштитна васкуларна и антиинфламаторна [150], антиканцерогена и хемопротективна својства [151]. Приступачност минерала, протеина и скроба је у негативној корелацији са садржајем танина у зрну житарица [152]. И поред антинутритивних ефеката, танини су детаљно проучавани због бенефита које имају на здравље. Олигомери танина у исхрани доприносе до 19% антиоксидативног капацитета исхране и промовишу добробит за здравље људи услед имуномодулаторног, антиканцерогеног, антиоксидативног, антирадикалног, антиинфламаторног и кардиопротективног дејства [153].

Главна група *флавоноида* који се налазе у зрну сирка се назива антоцијанидини међу које спадају флавани, флавоноли, флаванони и флавонени [149]. Најзаступљенији флавани у зрну сирка су апифорол (проапигенидин или леукоапигенидин) и тутеофорол (пролеутеолинидин или леуколеутеолинидин), који су прекурсори антоцијанина, апигенидина и леутеолинидина [154]. Боја перикарпа зрна сирка је последица комбинације садржаја антоцијанинских и антоцијанидинских пигмената и других флавоноида. Апигенидин и лутеолинидин обухватају 36–50% укупног садржаја антоцијанина у сирку црног и браон зрна, а апигенидин представља 19% укупних антоцијанина у црвеном сирку [155]. Антоцијанидини сирка (3-деоксиантоцијанидини) су јединствени по томе што не садрже хидроксилну групу на трећем положају C прстена. У поређењу са уобичајеним антоцијанидинима, управо ова јединствена карактеристика повећава њихову стабилност при високим pH вредностима [155].

Фенолне киселине су деривати бензоеве и циметне киселине и присутне су у свим житарицама. Ове киселине испољавају високу антиоксидативну активност *in vitro* и самим тим су корисне за здравље људи [156]. Постоје две класе фенолних киселина: хидроксibenзоеве киселине и хидроксицинаминске киселине. Hahn и сарадници [157] су идентификовали слободне и везане фенолне киселине које се

могу екстраховати у закишељеном метанолу. Слободне фенолне киселине се налазе у спољним слојевима зрна (перикарп, теста и алеурон), док су везане фенолне киселине повезане са ћелијским зидовима. Ферулинска киселина је најзаступљенија фенолна киселина у зрну сирка, док су од осталих фенолних киселина обухваћене сиригинска, протокатехинска, кафеинска, *p*-кумаринска и синапицинска киселина [158]. Као и код осталих житарица, фенолне киселине сирка су углавном присутне у мекињама.

Витамини и минерали се у зрну сирка у зависности од варијетета и услова средине налазе у широком распону што указује на то да оно може бити добар извор ових материја. Распон у садржају разних минерала, као што су калцијум, фосфор, и гвожђе, а такође и витамина попут ниацина, тиамина и рибофлавина (табела 2.1) указује на широку генетску варијабилност за ову особину у оквиру рода *Sorghum*.

2.4.2. Биомаса

Шећери у стабљници сирка су комерцијално значајни као извор сока преко кога доприносе квалитету хране. Количина и састав сирупа и шећера у зрелом стаблу варира у зависности од типа и варијетета сирка. Храна од крмног сирка може садржати и до 21% шећера на бази суве материје, док се овај садржај у сирку за зрно креће од 5 до 6%. Доминантни моносахариди и редукујући шећер у стабљници и листовима крмног сирка су глюкоза и фруктоза. Садржај глюкозе варира од 0,5 до 5%, а фруктозе од 0 до 1,5%. Сахароза, нередукујући шећер, је главни дисахарид, чији се садржај у соку стабла зрелих биљака креће од 6 до 15% [159]. Укупни садржај шећера у суданској трави варира од 8 до 15% уз 2–4% редукујућих шећера [160]. Садржај шећера варира током развоја биљке. Повећање укупних шећера у биљци између воштане и пуне зрелости је скоро је дупло већа од повећања између млечне и воштане зрелости. Концентрација редукујућих шећера је највећа у врло младој биљци (40–45 дана). У раној фази раста и развоја биљака концентрације фруктозе су веће од концентрације глюкозе. Код већине сиркова слатког стабла, за које се користи и израз сирак шећерац, ниво сахарозе у стабљници се повећава све до зрелости. Сирак зрнаш у раној фази има виши ниво шећера у стабљници и лишћу у поређењу са слатким сирковима, али како биљке прелазе у генеративну фазу, садржај шећера у стабљници нагло опада [161]. Делови стабла се разликују у садржају шећера, при чему је централни део најбогатији. Доњи део стабла садржи више глюкозе него сахарозе. Садржај шећера се током 2–3 недеље након класања у листовима повећава са 3% на 9%. Незнатно смањење садржаја шећера у листовима настаје када скроб крене да се депонује у зрну. Садржај шећера у листовима током дана достиже максимум поподне и постепено опада све до следећег јутра [162].

Скроб је присутан у листовима и стабљикама свих варијетета сирка. Садржај угљених хидрата који хидролизују у киселој средини се у листовима, након цветања, креће до 25% а у стаблу до 16% суве масе. Како зрно сазрева, њихов садржај у зеленим деловима биљке се брзо смањује. Након што зрно сазри, скроб се таложи у стаблу [160].

Хемицелулоза је главна компонента ћелијских зидова и влакнастих и паренхимских ткива. Хемицелулоза се састоји од пентоза (ксилоза и арабиноза), шећерних киселина (глюконске и галактуронске) и шећера (глюкоза и галактоза). Хемицелулоза се из ткива издваја јаким базама и хемијски се разликује од регуларне

α -целулозе, која није растворљива у алкалној средини. Пентозани су хемицелулозе састављене углавном од пентоза, а од свих варијетета сирка њихов садржај (до 20%) је најнижи у шећерним у односу на сиркове за зрно и суданске траве [163].

Целулоза је главна компонента ћелијског зида и одговорна је за чврстоћу влакнастих ткива. Целулоза је полимер глукозе, при чему су молекули глукозе повезани искључиво β -1,4 везама, за разлику од молекула скроба, који су повезани α -1,4 и α -1,6 везама. Сиркова целулоза може садржати нешто пентозана и њен садржај је уско повезан са садржајем влакна у зеленим деловима крмног сирка [164]. Варијетети крмног сирка слатког стабла садрже мање целулозе од сирка за зрно, суданске траве или сирка метлаша (табела 2.2).

Табела 2.2 Садржај целулозе, пентозана и лигнина у биљци различитих агрономских типова сирка [163]

Тип сирка	Целулоза (%)	Пентозан (%)	Лигнин (%)
Сирак за зрно	29	24	16
Сирак метлаш	39	24	15
Крмни сирак	26	17	10
Суданска трава	43	45	16

Протеини. Пошто се вегетативни део биљке сирка првенствено користи као храна за преживаре, мање пажње се посвећује њеном протеинском саставу. Клименко и Голденберг (Klimenko, Goldenberg) [165] су екстраховали протеине из стабла и листова неколико варијетета са 7% натријум хлоридом, а затим са 0,2 М натријум хидроксидом. Са овим реагенсима је екстраховано 35–45% азота од чега је 67–76% протеина било растворљиво у сланом, а остало у алкалном раствору. Око 2% екстрахованог азота је био непротеински азот.

Липиди. Фракционисањем липида из листа и стабљике сирка добија се пет различитих фракција. Садржај фосфора у различитим фракцијама се креће од 0,04 до 1,20%, а азота од 0,08 до 1,23%. Маснокиселински састав појединих фракција показује да је главна незасићена киселина линоленска, а засићена палмитинска, која је релативно равномерна распоређена кроз поједине фракције. Генерално, садржај засићених је код свих варијетета већи у односу на незасићене масне киселине. Масне киселине листа и стабљике сирка су у већој мери присутне у фосфолипидима у односу на триглицериде [166].

Феноли. Садржај цијановодичне киселине (HCN) у крмном сирку је од посебног значаја за исхрану говеда пошто је повећани ниво HCN токсичан за животиње. HCN се у зеленим деловима биљке сирка не налази у слободном стању већ се ензимском активношћу ослобађа из гликозида дурина. Гликозид је локализован у ваздушним изданцима биљке и не налази се у семену. Садржај HCN у биљкама зависи од фазе раста и креће се од трагова до 335 mg/100 g. Биљке млађе од 3 недеље садрже више HCN него зреле биљке, а у листовима је садржај већи него у стаблу. Садржај гликозида је разлог због кога се са коришћењем зелене крме почиње тек након што достигне 50% од пројектованог раста варијетета. Сушењем биомасе, садржај HCN у храни се смањује.

Лигнин је сложена фенолна супстанца уско повезана са целулозом у влакнастим ткивима. Садржај лигнина у листу и стаблу крмних сиркова се повећава са сазревањем биљака, а вредности се крећу од 3,23 до 6,72% [167]. Лигнина има

више у стабљизи у поређењу са лишћем у свим фазама раста. Садржај лигнина варира у зависности од типа сирка (табела 2.2) и у негативној је корелацији са садржајем протеина, а у позитивној са садржајем сирових влакана и суве материје.

Антоцијанини су фенолна једињења одговорна за црвену (апигенидин) или наранџасту (лутеолиницин) пигментацију биљке.

Нефенолни пигменти чине 9% укупних чврстих материја екстрахованих из листа и стабла крмних сиркова са ацетоном и хексаном. На бази суве масе идентификоване су две врсте хлорофила, *a* (6.200 ppm) и *b* (1.800 ppm), које су главне компоненте пигмента, а поред тога су присутни β -каротен (100 ppm) и други каротеноиди (40 ppm) [166].

Витамини. Садржај каротена у кабастој храни од крмног сирка и суданске траве се креће око 6,0 μg односно 2,0 μg по граму [168]. Садржај токоферола у листовима се смањује од 333 $\mu\text{g/g}$ у првој недељи раста на 150 $\mu\text{g/g}$ после 5 недеља, а после 11 недеља се повећава на 243 $\mu\text{g/g}$ [169]. У исто време садржај каротена у листовима је био 945, 592 и 617 $\mu\text{g/g}$.

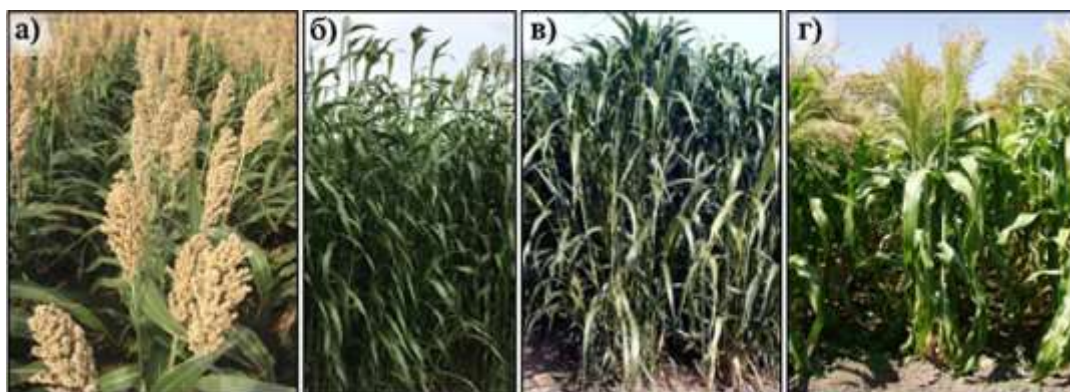
Минерали. Уопштено гледано, садржај минералних материја је веома сличан у зеленој и сувој маси. У сувој маси крмних сиркова, калијум је главни минерал са садржајем од 1,4 до 2,1%. Поред тога, у надземним деловима биљака, у мањим количинама налазе се силицијум, калцијум и гвожђе [170].

2.5. Традиционална употреба сирка

Пољопривредна пракса разликује неколико агрономских форми сирка. У Европи и Северној Америци се зрно сирка традиционално користи у исхрани животиња [171] иако је оно у неким деловима света (Африка и Индија) саставни део људске исхране. Сточни сиркови (крмни сирак и суданска трава) се користе као кабаста сточна храна у виду испаше, сенаже или силаже. Сирак шећерац, крмни сирак са повећаним садржајем шећера у соку стабла, све се више користи за индустријску прераду. Сирак метлаш се као индустријска биљка користи искључиво као сировина (сиркова слама) за производњу сиркових метли [117] (сл. 2.13). Поред традиционалне употребе сирка све је учесталија његова примена у различитим индустријским гранама о чему ће бити речи у другим поглављима ове књиге.

2.5.1. Зрно сирка у људској исхрани

У систему биљне производње аридних тропских региона сирак представља једну од најзначајнијих биљних врсти. У земљама у развоју, углавном на афричком и азијском континенту, зрно сирка се производи првенствено ради исхране становништва. Процене говоре да је исхрана више од 300 милиона људи из ових земаља у суштини базирана на зрну сирка као основном извору енергије [172]. Ипак, услед све лакше доступности пиринча и пшенице, глобални трендови указују на смањивање потрошње зрна сирка у исхрани људи у земљама у развоју. С друге стране, због његове нутритивне супериорности, у последње време се међу урбаним становништвом све више развија свест о сирку као здравом и хранљивом зрну. Разлог за то је високи садржај дијететских влакана и антиоксидативни капацитет



Сл. 2.13 Агрономске форме сирка. а) сирак за зрно, б) крмни сирак, в) суданска трава и г) сирак метлаш

услед присуства фитохемикалија које су раније сматране за антинутритивне [173]. Сирак је богат извор различитих фитохемикалија, укључујући танине, фенолне киселине, антоцијанине и фитостероле, који имају значајан позитиван утицај на здравље људи [174]. Неке савремене студије [175] указују на то да је сирак нутритивно упоредив или чак супериорнији у односу на главне житарице. Производи од сирка полако добијају на популарности као замена за пшеничне производе код људи који су алергични на пшенични глутен [176].

Међу житарицама које се користе у људској исхрани, сирак се налази на трећем месту, а у Африци, Кини и Индији су значајније једино пиринач и пшеница [177]. Зрно сирка је јефтиније, а нутритивно упоредиво са већином житарица [178]. У припреми хране се може користити самостално или се у припреми разних намирница може мешати са пшеницом или пиринчем. Потенцијал зрна сирка као замене за пшенично брашно или његово коришћење у смеши за производњу квасних и бесквасних хлебова, кекса и тестенина је добро истражен, а у неким земљама је његова примена достигла ниво комерцијалне производње [179]. Квалитет прехранбених производа на бази сирка зависи од квалитета зрна, нарочито од садржаја амилозе и амилопектина. Параметри који утичу на коришћење сирка у исхрани људи су, пре свега доступност довољних количина квалитетног зрна на тржишту, као и економски изводљива и одржива технологија прераде. Недостаци у том смеру утичу на то да се у скоро свим земљама Азије и Африке конзумација прехранбених производа од сирка смањује док се све више користе друге житарице попут кукуруза.

Функционална предност сирковог брашна укључује његову белу/светлу боју и благ укус без изражене ароме, што му даје предност у поређењу са кукурузним брашном [180]. Захтеви за обраду су мање или више слични као код пиринча, што га чини одличним за употребу у грицкалицама, житарицама за доручак, оброцима и кашама, тако да се од њега може припремити мноштво практичних хранљивих намирница као што су брашно, пахуљице, гриз, тестенине итд. Такође значајно побољшава органолептичка својства композитних производа, самим тим и вредност хране у погледу асортимана производа, и пробављивости угљених хидрата и протеина [181]. Примарна обрада укључује љуштење и млевање зрна у брашно и

гриз. Секундарна обрада укључује употребу чисте сировине или у смеши с другим житарицама за производњу готових производа или за кување.

Употреба сирка при спремању домаћих јела, као што су „доло“, кускус или танка каша, повезана је са активностима амилазе и фенолних ензима у зрну [182]. Наклијавањем зрна, садржај скроба се смањује, амилоза више деградира у односу на амилопектин, активност α -амилазе је повећана, док активност β -амилазе није уједначена.

Сирак се конзумира у различитим облицима, а производи који се од њега спремају су специфични за регион у коме је традиционална храна. Углавном се конзумира као интегрално зрно или прерађује у брашно из којег се припремају традиционална јела. Већина производа спада у категорију пекарске хране и грицкалица. Храна на бази сирка добија на популарности и у областима у којима раније није била традиционална, попут Јапана [155].

У Индији и многим афричким земљама зрно сирка игра значајну улогу у индустрији пива. Сирков слад, који има добре технолошке карактеристике у погледу садржаја α - и β -амилазе [183], користи се за припрему локалног пива. Велика количина сирковог слада користи се за припрему традиционалног Банту пива у Африци.

Зрно сирка традиционално се користи као сировина у производњи алкохолних и безалкохолних пића у домаћинствима, али и у комерцијалне сврхе у Африци. Да би се користио као храна, сирак треба да удовољи захтевима повезаним са променама друштвених и економских трендова широм света. У новије време, због целијакије у Америци се индустријски производи неколико врсти пива без глутена. У развијеним земљама постоји потражња за храном и пићима без глутена од стране људи са целијакијом, услед чега расте и интересовање за употребу зрна сирака без глутена. Приметан је и постепени развој комерцијалне прерада зрна сирка у храну са додатом вредношћу. Дико (Dicko) и сарадници [182] сматрају да је битно усмеравање напора ка истраживањима и развоју потражње прехранбених производа на бази сирка путем диверзификације производа, процена њихове нутритивне вредности и ширења свести о њиховим бенефитима на људски организам.

2.5.2. Зрно у исхрани животиња

Широм света сирак пролази кроз фазу транзиције од усева намењеног за производњу хране за исхрану људи и животиња до вредне сировине за индустријску прераду.

Пројекције тржишта у земљама у развоју за 2030. годину предвиђају потрошњу од 376 милиона тона меса и 874 милиона тона млека. Потрошња меса по глави становника у овим регионима ће се, услед урбанизације и повећања дохотка по глави становника, према прогнозама повећати са 37 kg у 2009. години на 52 kg у 2050 [184]. Да би производња могла да испрати повећану потражњу, неопходно је њено интензивирање, које подразумева обезбеђивање одговарајућих количина сточне хране високе храњиве вредности током целе године. Са очекиваним позитивним растом сточарства, у будућности се предвиђа велика потражња за зрном сирка. У Азији се у просеку 35% произведеног зрна сирка користи као сточна храна и за друге индустријске намене, у Кини је то 58%, а у Индији и Пакистану 8–10%

[185], док се у Северној Америци 97% производње односи на исхрану животиња [186]. Последњих година је у порасту употреба зрна сирака као сточне хране и у другим непрехрамбеним производњама и у земљама где се традиционално користио као усељ за производњу хране.

Дуго времена је производња сирка готово у потпуности била фокусирана на класичне агрономске карактеристике попут високог приноса и отпорности према болестима, суши и инсектима. Мали нагласак је даван развоју сортимената супериорног у погледу квалитета с аспекта сточне хране. Сматра се да просечна хранљива вредност зрна сирка износи 96–98% хранљиве вредности зрна кукуруза [187].

У областима где се користи у исхрани људи обично је мање квалитетно зрно коришћено за исхрану животиња. Највеће количине зрна се користе директно на фармама малих фармера. С обзиром на хранљиву вредност зрна сирака (табела 2.3) и предвиђани недостатак квалитетне зрнасте хране, а узимајући у обзир ограничења у гајењу кукуруза, отвара се широк простор за укључивање сирковог зрна у формулације сточне хране. Сирак је, по садржају укупних протеина, пробављивих протеина и укупних сварљивих хранљивих материја, упоредив са кукурузом.

Табела 2.3 Нутритивна вредност зрна житарица као сточне хране [186]

Зрно	Сува материја (%)	Протеини (%)		УСХ (%)	Енергија (kcal/kg)		Са (%)	Р (%)
		Укупни	Сварљиви		Сварљива	Метаболизирајућа		
Јечам	90	8,7	6,9	79	3483	-	0,06	0,33
Просо	89	11,9	5,1	61	2665	2185	0,12	0,46
Сирак	87	15,2	7,3	86	3772	3093	0,12	0,44
Кукуруз	89	8,9	6,8	81	3571	2928	0,12	0,31
Овас	89	11,8	8,8	68	2998	2458	0,10	0,35
Пшеница	89	13,0	10,1	78	3449	2820	0,50	0,40

УСХ – укупно сварљивих хранљива

Зрно сирка без пигментоване тесте има за све врсте стоке око 95% хранљиве вредности кукуруза жутог зрна [188]. Коришћење сирка за сточну исхрану је различито код преживара (говеда, овце и козе) у поређењу са непреживарима (свиње, живина и риба). Код преживара је желудачна микрофлора у стању да побољша некавалитетни протеин и непротеински азот до квалитета протеина саме микрофлоре. Нутриционисти код преживара виде сирак и друга зрна житарица првенствено као извор скроба. Слично, и код непреживара, сирак се посматра као енергент, али су квалитет и количина протеина изузетно важни. Код исхране непреживара, сирак може да представља основу уз коју се, ради допуне хранљивих састојака, додају друге компоненте.

Садржај витамина код кукуруза и сирка је сличан, са већом концентрацијом биотина, холина, фолне киселине, пантотенске киселине, рибофлавина и Б6 у сирку и нешто веће концентрације витамина А, Е и тиамина у кукурузу. Концентрација минералних материја је већа у сирку него у кукурузу. Иако више фактора, попут услова гајења, плодности земљишта, жетве и складиштења зрна, утичу на садржај витамина и минерала код кукуруза и сирка, може се ипак сматрати да су у погледу хранљиве вредности сличног квалитета. Дигестибилна енергија, метаболизирајућа енергија и нето енергија се користе за изражавање енергетске вредности сточне

хране, али се као најзначајнији параметар сматра дневни прираст. Компаративни огледи са применом сирка и кукуруза у исхрани свиња су показали да је њихов квалитет зрна компатибилан на нивоу 91–99%, са просеком од 95%. Најновије студије нису показале разлике у просечном дневном прирасту, просечном дневном уносу хране и уносу хране по килограму, између товних свиња храњених смешом на бази сирака и на бази кукуруза [189].

У неповољним условима, а најчешће у жетви и приликом сушења, зрно сирка се може заразити гљивицама, најчешће *Aspergillus flavus*, али и другим врстама које производе токсичне секундарне метаболите назване микотоксини. Најзначајни микотоксини у сирку и кукурузу су афлатоксини и фумонизини. Излагање зрна атмосфери у пољу и максимално могуће природно сушење на биљци у знатној мери утиче на смањење нивоа афлатоксина. С друге стране, неправилно сушење у сушарама или складиштење у неадекватним условима могу значајно допринети повећању садржаја афлатоксина. У поређењу са кукурузом, у сирку нису забележене значајније количине фумонизина. Релативна резистентност на појаву микотоксина је главна предност сирка у односу на кукуруз [188].

2.5.3. Биомаса у исхрани животиња

Сиркови који се користе као кабаста сточна храна се обично класификују у три главне категорије: крмни сиркови, суданска трава и хибриди сирка са суданском травом. Ови сиркови имају малу вредност уколико се гаје за производњу зрна, али њихова употребна вредност значајно расте уколико се валоризује преко стоке и индустријске употребе, нпр. млеко, месо и етанол [170].

Крмни сирак. Укључују варијетете са високим (2–4 m) и релативно дебелим стаблом, које садржи слатки сок. За разлику од суданске траве, крмни сирак има лошију способност регенерације након жетве, услед чега је најбоље прилагођен једнооткосном систему гајења. Уколико се примени одговарајућа технологија, крмни сирак се доминантно користи као сировина за спремање силаже, иако се може користити и у директној испаши или за производњу сена. Док је енергетска вредност крмног сирка обично нешто нижа у поређењу са силажним кукурузом, садржај протеина је приближно исти.

Суданска трава. Карактеристично за варијетете суданске траве је танка лисната стабљика и брза регенерација после жетве или испаше. Примарно је намењена за спремање сена или сенаже, иако се, мада ретко, користи и за директну испашу. Услед релативно танке стабљике, у поређењу са осталим крмним сирковима, процес сушења сена је једноставнији. Суданска трава се све мање користи као кабаста сточна храна и у пракси је све више мењају хибридни варијетети настали укрштањем сирка са суданском травом који имају боље перформансе у сенажи и испаши.

Хибриди сирка са суданском травом. Добијају се укрштањем између других сиркова (најчешће сирка за зрно) и суданске траве као опрашивача. Услед израженог хетерозиса, ови хибриди су веће висине, дебљих стабљика и приноснији у односу на суданску траву. Обично се користе за директну исхрану у зеленом стању или у силажи, али могу се користити за сенажу или директну испашу уколико се заснује гушћи усев који се коси на висини око 0,5 m.

Као кабаста сточна храна, крмни сирак се може користити на више начина: у зеленом стању као сецкана маса, покошено и осушено сено, ферментисана силажа или испаша. Ако се ови системи производње добро комбинују, сточари могу бити обезбеђени довољним количинама кабасте хране, богате угљеним хидратима током целе године.

Сено. Припрема сена је процес у коме се зелена крма претвара у сув, сигурно складиштен и лако транспортован производ, уз минималне губитке суве материје и хранљивих састојака. Припрема сена игра важну улогу у обезбеђивању доступности кабасте сточне хране током целе године и помаже у премошћавању случајних недостатака у производњи крме. Производња сена укључује смањење садржаја влаге у зеленој материји са 70–90% на 20–25% или мање. Услед спорости сушења у неадекватно влажним условима, произведено сено, поготово од сиркова дебљег стабла, подложно је кварењу. У поређењу са травама, сено направљено од сирка има својих предности услед мањег дробљења лишћа, бељења мањег губитка каротена и витамина до чега долази код трава услед брзог сушења. Систем производње сирковог сена подразумева примену већих количина семена по јединици површине, јер гушћа популација биљака даје тање стабљике које се лакше суше. Косидба пораста за сено треба да се обави, пре класања односно пре преласка биљака у генеративну фазу. За квалитет сена од сирка је битно брзо и уједначено сушење покошене масе.

Силажа. За произвођаче говеђег меса и млека, сирак је значајна крмна биљка. Општи недостаци силаже од сирка у поређењу са кукурузом укључују нижу хранљиву вредност и потенцијалну могућност негативног утицаја на здравље животиња. За производњу силаже су најпогоднији крмни и сирак за зрно. Суданска трава и хибриди сирка са суданском травом су погоднији за припрему сена, сенажу или директну испашу. Као сировина за спремање силаже, сирак се у погледу квалитета може упоредити са силажним кукурузом. Уколико се користи за припрему силаже сирак треба да се скида у време млечне до воштане зрелости зрна. Силажа од сирка обично има већи садржај сировог протеина од силаже кукуруза, али нешто нижу нето вредност енергије за говеђу и млечну стоку. Ако се силажа направи квалитетно, анаеробне бактерије (бактерије млечне киселине) ће претворити угљене хидрате у млечну киселину, рН се брзо снижава и силажа се на тај начин конзервише. Кад је у припреми силаже присутан кисеоник, угљени хидрати се претварају у угљендиоксид и воду, при чему је овај процес праћен ослобађањем значајне топлоте, што резултира озбиљним губицима у сувој маси у распону од 5 до 15% код врло добре до 25–50 % код веома лоше силаже.

Као средство за осигуравање целовитог снабдевања храном за животиње у систему интензивне сточарске производње, употреба силаже је већ дуго времена саставна компонента система исхране животиња у умереним регионима широм света. Ова технологија је захтевнија у поређењу са производњом сена због великих улагања у објекте и обавезног доброг познавања вишефазног процеса. Аеробна стабилност и брзо пропадање силаже посебно током храњења, смањује квалитет и повећава губитке [190].

Ашбел и Вајнберг (Ashbell, Weinberg) [191] наводе да, за разлику од умерене климе, производња силаже у тропским условима подложна је различитим ризицима. Услед врло брзог раста биљака, у топлим пределима је теже одредити оптимално

време жетве, пошто је адекватан садржај суве материје у биљци пре силирања важан фактор успеха ферментације док неочекивани временски услови (суво, влажно или вруће време) могу оштетити усеве и повећати губитке.

Својства која одређују вредност силаже од сирка укључују:

- а) високу енергетску вредност – структурни угљени хидрати и скроб су главни енергетски ресурси у усевима житарица. Скроб се углавном накупља у зрну, чија количина у великој мери утиче на укупни енергетски потенцијал. Што је већи удео зрна у силираној маси, то је већа укупна енергија. Позитиван ефекат присуства скроба посебно је важан за музне краве;
- б) садржај суве материје – примена силаже захтева најмање 30% суве материје у сточној храни. Са мање од 30% суве материје одвија се непожељна ферментација чиме се повећава губитак. Да би се повећао садржај суве материје у силираној маси препоручена фаза жетве је млечно-воштана зрелост зрна. Каснија жетва у време физиолошке зрелости зрна ће смањити хранљиву вредност силаже;
- в) садржај танина – као што је раније наглашено, танини имају негативан утицај на брзину пробављивости протеина у исхрани.

Испаша. Храна произведена у оквиру оваквог система омогућава употребу крме у пуној хранљивој вредности. Зелени усев се директно пасе или се пре тога сече на ситне комаде када биљке досегну висину око 60–90 cm. У овој фази, биљке су добро закорењене, веома су укусне и маса има велику хранљиву вредност, што обезбеђује унос квалитетне хране. Да би се користиле на овај начин, биљкама се не сме дозволити да цветају. Уколико се жели стимулирати брза регенерација након испаше, усев мора остати висине 15–20 cm, јер би у супротном, биљке за обнављање пораста потрошиле исувише резерви енергије и хране. Крмни сиркови се, у принципу, након испаше брзо опорављају и у зависности од варијетета и услова средине може се добити недељни пораст од 30 cm.

2.5.4. Сирак метлаш

Сирак метлаш обухвата варијетете са дугачким петељкама и кратким централним вретенком и у правом смислу речи је индустријска биљка. Иако се зрно, са релативно ниском хранљивом вредношћу, може користити у исхрани животиња, првенствено се гаји ради метлице (сламе) која служи као сировина за производњу сиркових метли [192].

Историја доместификације и гајења форме са кратким централним вретенком и дугачким петељкама, која се користи за специфичне намене (производња метли), није у потпуности дефинисана. Пошто у центру порекла сирка нису пронађене форме сличне данашњем сирку метлашу, претпоставља се да место његовог порекла треба тражити изван Африке [193]. Метлаш је форма сирка који се и данас гаји као сировина за производњу метли углавном ван Африке. Историјски гледано, сирак са дугим петељкама и кратким централним вретенком је познат и гајен у Европи и на америчком континенту пре осталих форми, које су овамо касније директно или индиректно интродуковане из Африке [6]. Од свих врсти сиркова, у Панонску низију је први стигао сирак метлаш, који је, највероватније, донет из Италије половином XVII века [194]. Крајем XIX и почетком XX века, а нарочито после Првог светског рата, када су се појавиле прве занатске радионице за прераду сиркове сламе, сирак

метлаш се производио као маргинална култура на ивицама поља кукуруза, дувана и кромпира. Гајење на малим засебним пољима је почело тридесетих година прошлог века, а производња на већим површинама почиње после Другог светског рата.

У то време су се традиционално гајиле високе форме код којих се жетва вршила одсецањем целих биљака изнад земље. Након сушења и чишћења од листова и зрна, биљке су везиване заједно формирајући традиционалну домаћу метлу, чија је дршка формирана од дугачких стабала (сл. 2.14а). Циљана селекција сорти ниског стабла је у другој половини прошлог века утицала, како на промене у начину производње, тако и на промене у начину прераде сиркове сламе. Сирак метлаш се сада, као главна култура, гаји на већим парцелама и приликом жетве се скидају само метлице са дршком. Традиционалне ручно прављене метле су замењене индустријском производњом шивених метли, код којих се сиркова слама причвршћује за дрвену дршку (сл. 2.14б) [86].

Све до половине XX века, производња сирка метлаша се одвијала без подршке науке. Технологија гајења локалних популација је била заснована на искуствима из праксе, а произвођачи су семе за сетву обезбеђивали сами. Оснивањем Станице за хмељ и технички сирак у Бачком Петровцу, која је касније постала део Института за ратарство и повртарство из Новог Сада, наука везана за сирак метлаш је добила институционалну подршку. Програм унапређења производње сирка метлаша започет је 1952. године. Током периода трајања овог програма, више генерација агронома и оплемењивача је дало допринос у сакупљању варијетета сирка са дугачком дршком, формирајући колекцију, која данас броји више од 450 генотипова, и представља светску колекцију [195, 196]. Поред тога, научни рад је дао значајан допринос познавању ове биљке [197, 198], развоју сортимента и технологије производње [199–201].



а)

б)

Сл. 2.14 а) Традиционална домаћа ручно рађена метла и б) индустријска метла са дрвеном дршком

Закључак

Сирак је у погледу укупне производње (зрна и биомасе), као и сејаних обрадивих површина, пета главна житарица у свету. Захваљујући свом тропском пореклу, агрономски је погодан за производњу у агроеколошки мање повољним, сушним регионима и на маргиналним земљиштима. То је вишенаменска биљка која

се гаји ради зрна, биомасе и као сировина за индустријску прераду. Више од 80% укупних површина, од преко 40 милиона хектара под сирком, налази се у земљама у развоју, углавном на афричком и азијском континенту, где се у највећој мери сирково зрно користи у људској исхрани. У регионима са развијеном пољопривредном производњом (САД, Европа, Аустралија), сирак се углавном гаји на комерцијалним фармама на којима се од њега производи квалитетна храна за животиње. Захваљујући повољном хемијском саставу целе биљке, све је чешћа и употреба сирка као сировине за индустријску прераду, услед чега, не само у тропским, већ и у регионима са умереном климом налази своје место у систему биљне производње.

Литература

1. Vavilov N. I., Vavilov M. I., Vavilov N. Í., Dorofeev V. F. 1992. Origin and geography of cultivated plants. Cambridge University Press.
2. Damania A. B. 2002. The Hindustan centre of origin of important plants. Asian Agri-Hist 6(4), 333–341.
3. Murdock G. F. 1959. Africa: Its peoples and their cultural history. McGraw-Hill, London.
4. Mann J. A., Kimber C. T., Miller F.R. 1983. The origin and early cultivation of sorghums in Africa. Texas Agriculture Experimental Station Bulletin 1454.
5. Kimber C. T. 2000. Origin of domesticated sorghum and its early diffusion to India and China. In: Sorghum: origin, history, technology, and production. Smith C. W., Frederiksen R. A. eds., John Wiley & Sons, New York, 3–98.
6. Doggett H. 1988. Sorghum. Longman, U. K.
7. Smith C. W., Frederiksen R. A. 2000. History of cultivar development in the United States: From Memoirs of A. B. Maunder – Sorghum breeder. In: Sorghum: origin, history, technology, and production, Smith, C. W., Frederiksen R. A. eds., John Wiley & Sons, New York, pp. 191–223.
8. Henzell R. G. 2007. History of sorghum research in Australia. Proceedings of the 5th Australian Sorghum Conference, CD-ROM, Range Media Pty Ltd., Gold Coast, Australia (5th Australian Sorghum Conference, Gold Coast, QLD, Australia, 30 January – 2 February 2006).
9. Klein R. R., Miller F. R., Dugas D. V., Brown P. J., Burrell A. M., Klein P. E. 2015. Allelic variants in the PRR37 gene and the human-mediated dispersal and diversification of sorghum. Theoretical and Applied Genetics 128, 1669–1683.
10. Becker-Dillingen J. 1927. Kaffernhirse, Sorghum. In: Handbuch des Getreideanbaus einschließlich Mais, Hirse und Buchweizen. Verlag Paul Parey, Berlin, pp. 586–594.
11. Dahlberg J., Berenji J., Sikora V., Latkovic D. 2011. Assessing sorghum [*Sorghum bicolor* (L) Moench] germplasm for new traits: food, fuels & unique uses. Maydica 56 (1750), 85–92.
12. House L. R., Gomez M., Murty D. S. 2000. Development of some agricultural industries in several African and Asian countries, In: Sorghum: origin, history,

- technology, and production. Smith C. W., Frederiksen R. A., eds., John Wiley & Sons, New York, 131–190.
13. Fuchs L. 1542. De historia stirpium commentarii insignes, In officina Isingriniana, Basileae, p. 772.
 14. Dodoens R. 1583. Stirpium historiae pemptades sex sive libr. XXX, Ex officina Christophori Plantini, Antuerpiæ, p. 499.
 15. Matthioli P. A. 1598. Opera, quae extant omnia. Sumptibus Joannis König, Basileae, p. 329.
 16. Ball C. R. 1910. The history and distribution of sorghum. United States Department of Agriculture, Bureau of Plant Industry, Bulletin 175, Government Printing Office, Washington.
 17. Linnaeus C. 1737. Hortus cliffortianus. George Clifford, Amsterdam, pp. 468–469.
 18. Linnaeus C. 1747. Flora zeylanica. Sumtu et Literis Laurentii Salvii, Holmiae, p. 177.
 19. Linnaeus C. 1748. Hortus upsaliensis. Laurentius [Lawrence] Salvius, Stockholm, p. 1.
 20. Linnaeus C. 1753. Species plantarum. ed.1, Laurentius Salvius, Stockholm, p. 1047.
 21. Forsskål P. 1775. Flora Aegyptiaco-Arabica, Hauniæ: ex officina Mölleri, Copenhagen, p. 174.
 22. Arduino P. 1786. Memoria del genere degli Olchi, o sorgho. Saggi scientifici e letterati dell'accademia di Padova 1, 119–140.
 23. Lamarck J. B. P. A. M. Poiret, J.L.M. 1789. Encyclopédie Méthodique vol. 3, Panckoucke, Plomteux, Paris, Liège, p. 140.
 24. Adanson M. 1763. Families des plantes, Vol. 2, Vincent, Paris, p. 38.
 25. Moench C. 1794. Methodus plantas horti botanici et agri Marburgensis: a staminum situ describendi. In officina nova libraria academiae, Marburgi Cattorum, p. 207.
 26. Persoon C. H. 1805. Synopsis plantarum, seu Enchiridium botanicum, complectens enumerationem systematicam specierum hucusque cognitarum, vol. 1, C. F. Cramerum, Parisiis Lutetiorum, p. 101.
 27. Roemer J. J, Schultes J. A. 1817. Systema vegetabilium vol. 2, Sumtibus J. G. Cotta, Stuttgartiae, p. 837.
 28. Koch C. 1848. Beiträge zu einer Flora des Orientes. *Linnæa* 21, 442–443.
 29. Avelar Brotero F. de. 1804. Flora Lusitanica, seu, plantarum, quae in lusitania vel sponte crescunt, vel frequentius coluntur, ex florum praesertim sexubus systematice distributarum, synopsis 2, Olissipone, Ex Typographia regia, pp. 88–89.
 30. Alefeld F. 1866. Landwirthschaftliche Flora. Wiegandt and Hempel, Berlin, p. 313.
 31. Körnicke F. 1885. Andropogon sorghum, Brot., Die Mohrrhirse. In: Handbuch des Getreidebaues, Körnicke F., Werner H., eds., Bd. 1, Parey, Berlin, pp. 294–315.
 32. Hackel E. 1889. *Andropogoneae*. In: Monographiae phanerogamarum. Candolle A. de, Candolle C. de, eds., Vol. 6, pp. 499–520.

33. Schumann K. 1895. Durra oder Mohrhirse. In: Die Pflanzenwelt Ost-Afrikas und der Nachbargebiete, Part B, Engler A., ed., pp. 34–50.
34. Stapf O. 1898. *Andropogon Sorghum*. Flora capensis: being a systematic description of the plants of the Cape colony, Caffraria, and Port Natal (and neighbouring territories), vol. 7, Thiselton-Dyer W. T., ed., Lovell Reeve, London, pp. 335–348.
35. Ascherson P. F., Graebner P. 1898. Synopsis der mitteleuropäischen Flora, Band 2, Wilhelm Engelmann (Druck der königl. Universitäts-Druckerei von H. Stürtz in Würzburg), Leipzig, pp. 47–51.
36. Vinall H. N., Stephens J. C., Martin J. H. 1936. Identification, history and distribution of common sorghum varieties. United States Department of Agriculture, Technical Bulletin 506, Washington D. C.
37. Browne D. J. 1855. Researches on the sorgho sucre. Report of the Commissioner of Patents for the Year 1854, 219–223.
38. Pech F. 1866. Botanical history of sorghum. United States Department of Agriculture Report 1865, pp. 299–307.
39. Collier P. 1884. Sorghum: Its culture and manufacture economically considered as a source of sugar, syrup, and fodder. Robert Clark and Company, Cincinnati.
40. Wiley H. W. 1887. Experiments in the manufacture of sugar from sorghum. U.S. Commr. Agr. Rept. 1886, 302–318.
41. Shaw T. 1900. Forage crops other than grasses; how to cultivate, harvest and use them. Orange-Judd, New York.
42. Denton A. A. 1901. Sorghum sirup manufacture. United States Department of Agronomy, Farmer's Bulletin 135, Government Printing Office, Washington.
43. Georgeson C. C. 1895. Sorghum. Kansas Agricultural Experiment Station Bulletin 56, 161–168.
44. Hartley C. P. 1903. Broom Corn. United States Department of Agriculture, Farmer's Bull 174.
45. Stewart F. L. 1867. Sorghum and its Products. J.B. Lippincott, Philadelphia.
46. Winton A. L. 1903. The anatomy of the fruit of certain cultivated sorghums. Connecticut Agricultural Experiment Station, Annual Report 26, 326–338.
47. Ball C. R. 1906. Saccharine Sorghums for Forage. United States Department of Agriculture, Farmer's Bulletin 246, Government Printing Office, Washington.
48. Ball C. R., Hastings S. H. 1912. Grain-sorghum production in the San Antonio region of Texas. United States Department of Agriculture, Bureau of Plant Industry Bulletin 237, Government Printing Office, Washington.
49. Warburton C. W. 1907. The nonsaccharine sorghums. United States Department of Agriculture, Farmer's Bulletin 288, pp. 8–10.
50. Montgomery E. G. 1913. The corn crops: a discussion of maize, kafirs and sorghums as grown in the United States of Canada. Macmillan, New York, pp. 279–340.

51. Rothgeb B. E. 1916. Dwarf Broom Corns. United States Department of Agriculture, Farmer's Bulletin 768, Government Printing Office, Washington.
52. Rothgeb B. E. 1918. Broom-corn. Standard broom corn. United States Department of Agriculture, Farmer's Bulletin 958, Government Printing Office, Washington.
53. Gibbons G. C. 1924. Broom corn in Oklahoma. Oklahoma Extension Service Circular 215.
54. Sieglinger J. B. 1928. Broomcorn experiments at the United States dry-land field station, Woodward, Oklahoma. United States Department of Agriculture, Technical Bulletin 51.
55. Martin J. H., Washburn R. S. 1930. Broomcorn growing and handling. United States Department of Agriculture, Farmer's Bulletin 1631.
56. Grisebach A. H. R. 1864. Flora of the British West Indian Islands, Lovell Reeve, London, p. 560.
57. Watt G. 1893. *Sorghum vulgare* Pers. A dictionary of the economic products of India 6, 277–317.
58. Benson C., Subba Rao C. K. 1906. The Great Millet or Sorghum in Madras. Department of Agriculture. Madras, India, Bulletin 3(55), 64–91.
59. Kottur G. L. 1919. Classification and description of the jowars of the Bombay Karnatak. Bombay Department of Agricultural Bulletin 92.
60. Kottur G. L., Chavan V.M. 1928. Selection in the „jowars“ of the Bombay Karnatak. Bombay Department of Agricultural Bulletin 151.
61. Patel M. L., Patel G.B. 1928. Studies in the jowars of Gujarat. I. The jowars of the Surat District. Memoirs of the Department of Agriculture in India. Botanical Series 16, 1–57.
62. Clayton W. D., Renvoize S.A. 1986. Genera Graminum grasses of the world. Kew Bulletin Addition Series XIII. Royal Botanic Gardens, Kew, London, 338–345.
63. Snowden J. D. 1936. The Cultivated races of sorghum. Adlard & Son, London.
64. Garber E. D. 1950. Cytotaxonomy studies in the genus *Sorghum*. University of California Publications in Botany 23(6) 283–361.
65. Harlan J. R., de Wet J. M. J. 1972. A simplified classification of cultivated sorghum. Crop Science 12, 172–176.
66. de Wet J. M. J. 1978. Systematics and evolution of sorghum Sect. *Sorghum*. American Journal of Botany 65, 477–484.
67. Celarier R. P. 1959. Cytotaxonomy of the *Andropogonea* III. Sub-tribe *Sorgheae*, genus, *Sorghum*. Cytologia 23, 395–418.
68. Parodi L. R. 1943. Una nueva especie de "sorghum" cultivada en la Argentina. Revista Argentina de agronomía 10, 361–372.
69. Snowden J. D. 1955. The wild fodder sorghums of the genus *Eu-sorghum*. Botanical Journal of the Linnaeus Society 55, 191–260.

70. de Wet J. M. J., Huckabay J. P. 1967. The origin of *Sorghum bicolor*. II. Distribution and domestication. *Evolution* 21, 787–802.
71. de Wet J. M. J., Harlan J. R., Price E. G., 1970. Origin of variability in the *spontanea* complex of *Sorghum bicolor*. *American Journal of Botany* 57, 704–707.
72. de Wet J. M. J., Price E. G. 1976. Plant domestication and indigenous African agriculture. In: *Origins of African plant domestication*. Harlan J.R., de Wet J. M. J., Stemler A., eds., The Hague, The Netherlands, 453–464.
73. Stemler A. B. L., Harlan J. R., de Wet J. M. J. 1977. The sorghums of Ethiopia. *Economic Botany* 31, 446.
74. Harlan J. R., Stemler A. 1976. Plant domestication and indigenous African agriculture. In: *Origins of African plant domestication*. Harlan J. R., de Wet J. M. J., Stemler A., eds., The Hague, The Netherlands, 465–478.
75. Porteres R. 1962. Berceaux agricoles primaires sur le continent Africain. *Journal de African History* 2, 195–210.
76. Stemler A., Harlan J. R., de Wet J. M. J. 1975. Caudatum sorghums and speakers of Chari-Nile languages in Africa. *Journal of African History* 16, 161–183.
77. Shechter Y., de Wet J. M. J. 1975. Comparative electrophoresis and isozyme analysis of seed proteins from cultivated races of sorghum. *American Journal of Botany* 62, 254–261.
78. Dahlberg J. A. 2000. Classification and characterization of sorghum. In: *Sorghum: origin, history, technology and production*. Smith C. W. ed., John Wiley & Sons, New York, 99–130.
79. Murty B. R., Govil J. N. 1967. Description of 70 groups in genus sorghum based on a modified Snowden's classification. *Indian Journal of Genetics* 27, 75–91.
80. Balole T. V., Legwaila G. M. 2006. *Sorghum bicolor* (L.) Moench. Record from Protabase. In: *PROTA (Plant Resources of Tropical Africa / Ressources végétales de l'Afrique tropicale)*, Brink M., Belay G. eds., Wageningen, Netherlands.
81. Sikora V., Berenji J., Maksimović L., Popović V. 2013. Sirak u uslovima abiotičkog stresa I. Stres izazvan sušom. *Bilten za alternativne biljne vrste* 45 (86), 1–11.
82. Verhallen A., Hayes A., Taylor T. 2003. Cover crops: sorghum Sudan. Available at http://www.omafra.gov.on.ca/english/crops/facts/cover_crops01/sorghum.htm (приступљено 5. 6. 2020).
83. Sikora V., Maksimović L., Brdar-Jokanović M., Koren A. 2019. Sorghum in conditions of abiotic stress. Stress caused by extreme temperatures and soil reactions. *Alternative Crops and Cultivation Practices* 1, 18–26.
84. Bennett W. F., Tucker B. B., Maunder A. B. 1990. *Modern grain sorghum production*. Iowa State University Press, Ames.
85. House L. R. 1985. *A guide to sorghum breeding*. ICRISAT, Patancheru, Andhra Pradesh, India.

86. Berenji J., Dahlberg J., Sikora V., Latković D. 2011. Origin, history, morphology, production, improvement and utilization of broomcorn in Serbia. *Economyc Botany* 65(2), 190–208.
87. Stephens J. C., Quinby J. R. 1934. Anthesis, pollination, and fertilization in sorghum. *Journal of Agricultural Research* 49, 123–136.
88. Venkateswaran K., Sivaraj N., Pandravada S. R., Thirupathi Reddy M., Sarath Babu B. 2019. Classification, Distribution and Biology. In: *Breeding sorghum for diverse end uses*. Aruna C, Visarada K. B. R. S., Venkatesh Bhat B., eds., Woodhead Publishing, Elsevier Ltd., pp. 33–60.
89. Berenji J., 1982. Proizvodnja sirka za zrno. *Bilten za hmelj, sirak i lekovito bilje* 40, 27–68.
90. Hariprasanna K., Patil J. V. 2015. Sorghum: Origin, classification, biology and improvement. In: *Sorghum molecular breeding*. Madhusudhana R., Rajendrakumar P., Patil, J. V. eds., Springer, 3–23.
91. Srinivasa Rao P., Ganesh Kumar C. eds. 2013. Characterization of improved sweet sorghum cultivars. *Springer Briefs in Agriculture*, Springer, India.
92. Barnaud A., Trigueros G., McKey D., Joly H. 2008. High outcrossing rates in fields with mixed sorghum landraces: how are landraces maintained? *Heredity* 101, 445–452.
93. Pedersen J., Toy, J., Johnson B. 1998. Natural outcrossing of sorghum and sudangrass in the central great plains. *Crop Science* 38 (4), 937–939.
94. Sikora V., Berenji J. 2008. Alelopatski potencijal sirkova. *Bilten za hmelj, sirak i lekovito bilje* 40 (81), 5–15.
95. Schmidt M.R., Bothma G. 2005. Indications of bee pollination in sorghum and its implications for transgenic biosafety. *International Sorghum and Millets Newsletter* 6, 72–75.
96. Lansac A., Sullivan C., Johnson B., Lee K. 1994. Viability and germination of the pollen of sorghum [*Sorghum bicolor* (L.) Moench]. *Annals of Botany* 74 (1), 27–33.
97. Sanchez R. L., Smeltzer D. G. 1965. Sorghum pollen viability. *Crop Science* 5, 111–113.
98. Tuinstra M. R., Wedel J. 2000. Estimation of pollen viability in grain sorghum. *Crop Science* 40, 968–970.
99. Maunder A., Sharp G. 1963. Localization of outcrosses within panicle of fertile sorghum. *Crop Science* 3, 449.
100. Spenceley J., Butler G., Nicholas A., Simpfendorfer S., Holland J., Kniepp J. 2005. Grain Sorghum. NSW Department of Primary Industries, NSW Government.
101. Eastin J. D. 1972. Efficiency of grain dry matter accumulation in sorghum. In: *Proceedings 27th Annual Maize and Sorghum Research Conference*, Sutherland J. L., Falasca R. J., eds., Chicago, IL, USA. American Seed Trade Association, pp. 7–17.

102. Rao S. S., Seetharama N., Kiran Kumar K. A., Vanderlip R. L. 2004. Characterization of sorghum growth stages. National Research Centre for Sorghum Bulletin Series 14, Rajendranagar, Hyderabad, (AP), India.
103. Vanderlip R. L. 1972. How a sorghum plant develops. Kansas State University Cooperative Extension Service, Manhattan.
104. Bajai J. 1967. A takarmánycirok-termesztés helyzete hazánkban. Agrártudományi közlemények 26, 525–539.
105. Sikora V., Berenji J. 2000. Interakcija genotip x spoljna sredina za komponente prinosa sirka metlaša. Selekcija i semenarstvo 7 (3–4), 65–69.
106. Sikora V., Stojanović A., Brdar-Jokanović M., Kiproviski B., Mutavdžić B., Ugrenović V., Toth Š. 2018. Broomcorn [*Sorghum bicolor* (L.) Moench] panicle yield as affected by environmental variables and agro-technological traits. Pakistan Journal of Botany 50 (2), 545–552.
107. Van Bavel C. H. M., Ehle, W. L. 1968. Water loss from a sorghum field and stomatal control. Agronomy Journal 60, 84–86.
108. Miller F. R. 1979. Sorghum growth and development. In: Elements of integrated control of sorghum pest, Chapter 3, FAO of the UN, Rome.
109. Sikora V., Berenji J., Latković D. 2011. Interakcija genotipa i spoljne sredine i stabilnost randmana metlice sirka metlaša. Bilten za alternativne biljne vrste 43 (84), 25–34.
110. Jensen M. E., Sletten W. H. 1957. Good irrigation management brings increased sorghum yields. Soil and Water Management 6, 8–9.
111. Bács B. 1981. Úti jelentés az Amerikai Egyesült Államokban folytatott tanulmányúrról. HYBAR Takarmánycirok Termesztési és Hasznosítási Rendszer, Ócsa.
112. Stone J. F., Griffin R. H., Ott B. J. 1964. Irrigation studies of grain sorghum in the Oklahoma Panhandle 1958-1961. Oklahoma Agricultural Experiment Station Bulletin B-619.
113. Miller F. R., Barnes D. K., Cruzado H. J. 1968. Effect of tropical photoperiods on the growth of sorghum when grown in 12 monthly plantings. Crop Science 8(4), 499–509.
114. Józsa M. E., 1976. A takarmánycirokok termesztése és felhasználása. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest.
115. Sikora V., Berenji J., Popović V., Brdar-Jokanović M., Maksimović L. 2015. Accumulation and distribution of NPK in above ground parts of grain sorghum and maize in intensive production. Agriculture & Forestry 61 (1), 223–230.
116. Sikora V., Berenji J. 2010. Distribucija NPK u nadzemnim delovima biljke sirka metlaša. Bilten za alternativne biljne vrste 42 (83), 46–52.
117. Sikora V., Berenji J. 2010. Razvoj sortimenta sirka metlaša u Institutu za ratarstvo i povrtarstvo Novi Sad. Ratarstvo i povrtarstvo 47 (1), 363–369.

118. Sikora V., Berenji J., Latković D. 2010. Uticaj klimatskih faktora na prinos biomase i žetveni indeks sirka za zrno i kukuruza. Bilten za alternativne biljne vrste 42 (83), 12–21.
119. Barabás Z. 1972. A takarmánycirok. Magyar Mezőgazdaság Vol. 37, No. 46.
120. Blum A. 1967. Nature of heterosis in grain production by the sorghum panicle. Crop Science 7, 28–31.
121. Hubbard J. E., Hall H. H., Earle F. R. 1950. Composition of the component parts of the sorghum kernel. Cereal Chemistry 27, 415–420.
122. Earp C. F., Rooney L. W. 1982. Scanning electron microscopy of the pericarp and testa of several sorghum varieties. Food Microstructure 1, 125–134.
123. Rooney L. W., Miller F. R. 1981. Variation in the structure and kernel characteristics of sorghum. In: Rooney L. W., Murty D. S. eds., Proceedings of the International Symposium: Sorghum Grain Quality, ICRISAT, Patancheru, A. P., India, pp. 143–162.
124. Hoseney R. C., Davis A. B., Herbers L. H. 1974. Pericarp and endosperm structure of sorghum grain shown by scanning electron microscopy. Cereal Chemistry 51, 552–558.
125. Kumari S. R., Chandrashekar A. 1992. Proteins in developing sorghum endosperm that may be involved in resistance to grain moulds. Journal of the Science of Food and Agriculture 60, 275–282.
126. Kirleis A. W., Crosby K.D. 1982. Sorghum hardness: comparison of methods for its evaluation. In: Proceedings of the International Symposium on Sorghum Grain Quality. Mertin J. V., Crosby, K. D., eds., International Crops Research Institute for the Semi-Arid Tropics, Patancheru, India (ICRISAT Center, Patancheru, India, 28–31 October 1981), pp. 231–241.
127. Taylor J. R. N., Novellie L., Liebenberg N. V. D. W. 1984. Sorghum protein body composition and ultrastructure. Cereal Chemistry 61, 69–73.
128. Shull J. M., Watterson J. J., Kirleis A. W. 1992. Purification and immune cytochemical localization of kafirins in *Sorghum bicolor* (L. Moench) endosperm. Protoplasma 171, 64–74.
129. Oria M. P., Hamaker B. R., Axtell J. D., Huang C. P. 2000. A highly digestible sorghum mutant cultivar exhibits a unique folded structure of endosperm protein bodies. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 97 (10), 5065–5070.
130. Rhodes D. H., Hoffmann L., Rooney W. L., Herald T. J., Bean S., Boyles R., Brenton Z.W., Kresovich S. 2017. Genetic architecture of kernel composition in global sorghum germplasm. BMC Genomics 18, 15.
131. Subramanian V., Jambunathan R. 1984. Chemical composition and food quality of sorghum. In: Nutritional and processing quality of sorghum. Salunkhe D. K., Chavan J. K, Jadhav S. J., eds., Oxford and IBH Publishing Co., New Delhi.

132. Taylor J. R. N., Belton P. S. 2002. Sorghum. In: Pseudocereals and less common cereals. Belton P. S., Taylor J. R. N., eds., Springer, Germany, pp. 26–91.
133. Waniska R. D., Rooney L. W. 2000. Structure and chemistry of the sorghum caryopsis. In: Sorghum: origin, history, technology, and production. Smith C. W., Frederiksen R. A., eds., John Wiley and Sons, New York, 649–687.
134. Beta T., Obilana A. B., Corke H. 2001. Genetic diversity in properties of starch from Zimbabwean sorghum landraces. *Cereal Chemistry* 78, 583–589.
135. Hanashiro I., Takeda Y. 1998. Examination of number average degree of polymerisation and molar based distribution of amylose by fluorescent labeling with 2-aminopyridine. *Carbohydrate Research* 306, 421–426.
136. Jambunathan R., Mertz E. T., Axtell J. D. 1975. Fractionation of soluble proteins of high-lysine and normal sorghum grain. *Cereal Chemistry* 52, 119.
137. Hamaker B. R., Bugusu B. A. 2003. Overview: sorghum protein and food quality. Workshop on the Protein of Sorghum and Millets: Enhancing Nutritional and Functional Properties for Africa [CD]. Pretoria, South Africa.
138. Ratnavathi C. V., Elangovan M. 2009. Identification of suitable genotypes for specific end-products. Directorate of Sorghum Research Annual Report, p. 38.
139. Belton P. S., Delgadillo I., Halford N. G., Shewry P. R. 2006. Kafirin structure and functionality. *Journal of Cereal Science* 44, 272–286.
140. Ezeogu L. I., Duodu K.G., Emmambux M. N., Taylor J. R. N. 2008. Influence of cooking conditions on the protein matrix of sorghum and maize endosperm flours. *Cereal Chemistry* 85, 397–402.
141. Rooney L. W., Pflugfelder R. L. 1986. Factors affecting starch digestibility with special emphasis on sorghum and corn. *Journal of Animal Science* 63, 1607–1623.
142. Seckinger H. L., Wolf M. J. 1973. Sorghum protein ultrastructure as it relates to composition. *Cereal Chemistry* 50, 455–465.
143. Jambunathan R. 1980. Improvement of the nutritional quality of sorghum and pearl millet. *Food Nutrition Bulletin* 2, 11–16.
144. Osagie A. U. 1987. Total lipids of sorghum grain. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 35, 601–604.
145. Lee B. H., Weller C. L., Cuppett S. L., Carr T. P., Walter J., Martinez I., Schlegel V. L. 2011. Grain sorghum lipids: extraction, characterization, and health potential. *ACS Symposium Series* 1089, 149–170.
146. Rooney L. W. 1978. Sorghum and pearl millet lipids. *Cereal Chemistry* 55, 584–590.
147. Awika J. M., Rooney L. W., Waniska R.D. 2004. Anthocyanins from black sorghum and their antioxidant properties. *Food Chemistry* 90, 293–301.
148. Kaufman R. C., Herald T. J., Bean S. R., Wilson J. D., Tuinstra M. R. 2013. Variability in tannin content, chemistry and activity in a diverse 51 group of tannin containing sorghum cultivars. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 93, 1233–1241.

149. Hahn D. H., Rooney L. W. 1986. Effect of genotype on tannins and phenols of sorghum. *Cereal Chemistry* 63, 4–8.
150. Lietti A., Forni G. 1976. Studies on *Vaccinium myrtillus* anthocyanosides. II. Aspects of anthocyanins pharmacokinetics in the rat. (*Arzneimittel – Forschung*) *Drug Research* 26, 832–835.
151. Karaivanova M., Drenska D., Ovcharov R. 1990. A modification of the toxic effects of platinum complexes with anthocyanins. *Eksperimentalna Meditsina i Morfologija* 29 (2), 19–24.
152. Mkandawire N. L., Kaufman R. C., Bean S.R., Weller C. L., Jackson D. S., Rose D. J. 2013. Effects of sorghum (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) tannins on α -amylase activity and in vitro digestibility of starch in raw and processed flours. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 61, 4448–4454.
153. Floegel A., Kim D. O., Chung S. J., Song W. O., Fernandez M. L., Bruno R. S., Koo S. I., Chun O. K. 2010. Development and validation of an algorithm to establish a total antioxidant capacity database of the US diet. *International Journal of Food Science and Nutrition* 61, 600–623.
154. Dicko M. H., Hilhorst R., Traoré A.S. 2005. Indigenous West African plants as novel sources of polysaccharide degrading enzymes: application in reduction of viscosity of cereal porridges. *African Journal of Biotechnology* 4, 1095–1104.
155. Awika J. M., Rooney L. W. 2004. Sorghum phytochemicals and their potential impact on human health. *Phytochemistry* 65, 1199–1221.
156. Kamath V. G., Chandrashekar A., Rajini P. S, 2004. Antiradical properties of sorghum (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) flour extracts. *Journal of Cereal Science* 40, 283–288.
157. Hahn D. H., Faubion J. M., Rooney L. W. 1983. Sorghum phenolic acids, their high performance liquid chromatography separation and their relation to fungal resistance. *Cereal Chemistry* 60, 255–259.
158. Hung P. V. 2016. Phenolic compounds of cereals and their antioxidant capacity. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 56, 25–35.
159. Eilrich G. L., Long R. C., Stickler F. C., Pauli A. W. 1964. Stage of maturity, plant population and row width as factors affecting yield and chemical composition of atlas forage sorghums. *Kansas Agricultural Experiment Station Bulletin* 138, Manhattan, Kansas, USA.
160. Gangstad E. O. 1964. Physical and chemical composition of grass sorghum as related to palatability. *Crop Science* 4, 269–270.
161. Webster O. J. 1963. Effect of harvest dates on forage sorghum yields, percentages of dry matter protein and soluble solids. *Agronomy Journal* 55, 174177.
162. Miller E. C. 1924. Daily variation of the carbohydrates in the leaves of com and the sorghums. *Journal of Agricultural Research* 27, 787–808.
163. Lengyel P., Annus S. 1960. Domestic (Hungarian) plants suitable for pulp manufacture IV. *Papiripar* 4, 100–105.

164. Stallcup O. T., Davis G. V., Ward D. A. 1964. Factor influencing the nutritive value of forages utilized by cattle. Arkansas Agricultural Experiment Station Bulletin 684.
165. Klimenko V. G., Goldenberg G. G. 1960. Nitrogen content of sorghum. Biokhimiya Zerna Sbornik 5, 214–227.
166. Burnett M. C., Lohmar R. L., Dutton H. J. 1958. Countercurrent distribution of sorghum lipides in leaf and stem extract. Journal of Agricultural and Food Chemistry 6, 374–377.
167. Rusoff L. L., Achacoso A. S., Mondart C. L., Jr., Bonner F. L. 1961. Relationship of lignin to other chemical constituents in Sudan and millet forages. Louisiana Agricultural Experiment Station Bulletin 542, 5–36.
168. Acha V., Dora E. 1955. The carotene content of forage plants, corn, and *Ipomea batatas*, used for livestock feeding. Agronomia (Peru) 21, 40–49.
169. Ramanujan R. A. Anantakrishnan C. P. 1958. Tocopherol and carotene contents of green fodder. Indian Journal of Dairy Science 11, 101–108.
170. Pedersen J. F., Fritz J. O. 2000. Forages and fodder. In: Sorghum: origin, history, technology and production. Smith C. W., Frederiksen R. A. eds., John Wiley & Sons, New York, pp. 797–810.
171. Sikora V., Berenji J. 2005. Perspektive gajenja sirka za zrno u nas. Zbornik radova Naučnog instituta za ratarstvo i povrtarstvo Novi Sad 41, 451–458.
172. Godwin I. D., Gray S. J. 2000. Overcoming productivity and quality constraints in sorghum: the role for genetic engineering. In: Transgenic Cereals. O'Brien L., Henry R. J. eds., AACCC, St Paul, Minnesota, 153–177.
173. Hariprasanna K., Agte V., Elangovan M., Gite S., Kishore A. 2015. Anti-nutritional factors and antioxidant capacity in selected genotypes of sorghum [*Sorghum bicolor* (L.) Moench]. International Journal of Agricultural Science 7, 620–625.
174. De Moraes Cardoso L., Pinheiro S. S., Martino H. R. S. D., Pinheiro-sant'ana H. M. 2017. Sorghum (*Sorghum bicolor* L.): nutrients, bioactive compounds, and potential impact on human health. Critical Reviews in Food Science and Nutrition 57, 372–390.
175. Kaur K. D., Jha A., Sabikhi L., Singh A. K. 2014. Significance of coarse cereals in health and nutrition. Journal of Food Science and Technology 51, 1429–1441.
176. Fenster C. 2003. White food sorghum in the American diet. US Grains Council 43rd Board of Delegates' Meeting July 2003, Minneapolis, MN.
177. El Khalifa A. E. O., El Tinay A. H. 2002. Effect of cysteine on bakery products from wheat sorghum blends. Food Chemistry 77, 133–137.
178. Sanaa R., Abdel-Aal E. M., Noaman M. 2006. Antioxidant activity and nutrient composition of selected cereals for food use. Food Chemistry 98, 32–38.
179. Dayakar Rao B., Patil J. V., Hymavathi T. V., Nimal Reddy K., Rajendra Prasad M.P. 2014. Creation of demand for millet food through PCS value chain. Final Report of NAIP (ICAR). Directorate of Sorghum Research, Rajendranagar, India.

180. Waniska R. D., Rooney L. W. 2002. Sorghum grain quality for increased utilization. In: *Sorghum and millets diseases*. Leslie J. F., ed., Iowa State Press, Ames, IA, USA, 327–335.
181. Gomez M. H., Waniska R. D., Rooney L. W., Lucas E. W. 1988. Extrusion cooking of sorghum containing different amounts of amylose. *Journal of Food Science* 53, 1818–1822.
182. Dicko M. H., Gruppen H., Traoré A. S., Voragen A. G. J., Van Berkel W. J. H. 2006. Sorghum grain as human food in Africa: relevance of content of starch and amylase activities. *African Journal of Biotechnology* 5, 384–396.
183. Malleshi N. G. 1987. Malting of sorghum for food uses. In: *Proceedings of the National Seminar on Technology and Applications for Alternative Uses of Sorghum* (Parbhani, Maharashtra, February 2–3, 1987). Ingle U.M., Kulkarni D. N., Thorat S. S. eds., Marathwada Agricultural University, Parbhani, Maharashtra, India, pp. 144–152.
184. Robinson T. P., Pozzi F. 2011. Mapping supply and demand for animal-source foods to 2030. *Animal Production and Health Working Paper*. No. 2. FAO. Rome.
185. Parthasarathy Rao P., Hall A. J., Bantilan, M. C. S. 2003. Dynamics of utilization, markets, trade and coalitions: sorghum and millets in Asia. In: *Alternative uses of sorghum and pearl millet in Asia: Proceedings of the expert meeting*, 1–4 July 2003, ICRISAT, Patancheru, Andhra Pradesh, India. CFC Technical Paper 34, pp. 93–112.
186. Somani R. B., Taylor J. R. N, 2003. Sorghum: a potential source of raw material for agro-industries. In: *Alternative uses of sorghum and pearl millet in Asia: Proceedings of the Expert Meeting*, ICRISAT, Patancheru, Andhra Pradesh, India, 1–4 July 2003. CFC Technical Paper 34, pp. 146–168.
187. Hancock J. D. 2000. Forages and fodder. In: *Sorghum-Origin, history, technology and production*. Smith C.W., Frederiksen R. A. eds., John Wiley & Sons, New York, 731–749.
188. Rooney L. W. 2003. Demand-driven sorghum and millet utilization: failures, successes and lessons learned. Pages 113–127. In: *Alternative Uses of Sorghum and Pearl Millet in Asia: Proceedings of the Expert Meeting*, ICRISAT, Patancheru, Andhra Pradesh, India, 1-4 July 2003. CFC Technical Paper 34, pp. 113–127.
189. Jordan K. E., Nemecek J., Goncalves M. A., Goodband R. D., Tokach M. D., Dritz S. S., DeRouchey J. M., Woodworth J. C. 2015. Effects of increasing crystalline amino acids in sorghum- or corn-based diets on finishing pig growth performance. *Journal of Animal Science* 93 (2), 108.
190. Ashbell G., Weinberg Z. G., Azrieli A., Hen Y., Horev B. 1991. A simple system to determine the aerobic determination of silages. *Canadian Agricultural Engineering* 33, 391–395.
191. Ashbell G., Weinberg Z. G. 2000. Silage from tropical cereals and forage crops. In: *Silage making in the tropics with particular emphasis on smallholders*. Manetteje L., ed. *Proceedings of the FAO Electronic Conference on Tropical Silage*. (1. 9. – 15. 12. 1999, Bet Dagan, Israel). FAO, Rome. Paper 7.0.

192. Sikora V., Popović V., Zorić M., Latković D., Filipović V., Tatić M., Ikanović J. 2016. An agro-technological characterization of South-Eastern European broomcorn landraces. *Pakistan Journal of Agricultural Science* 53 (3), 567–576.
193. Weibel D. E. 1970. Broomcorn. In: *Sorghum production and utilization*. Wall J. S., Ross W. M. eds., The AVI Publishing Company, Westport Connecticut, 441–468.
194. Sávolgy S. 1921. A seprűcirok termesztése és a cirokseprő készítése házilag. Franklin-társulat, Budapest.
195. Sikora V. 2005. Varijabilnost germplazme sirka metlaša. *Bilten za hmelj, sirak i lekovito bilje* 37 (78), 1–105.
196. Sikora V., Berenji J. 2007. Formiranje jezgra kolekcije sirka metlaša. *Bilten za hmelj, sirak i lekovito bilje* 39 (80): 5–15.
197. Sikora V. 2000. Mogućnost iskorišćavanja hibridne snage kod sirka metlaša. *Bilten za hmelj, sirak i lekovito bilje* 31/32 (72/73), 1–67.
198. Sikora V., Berenji J. 2001. Genetička analiza komponenti prinosa sirka metlaša. *Bilten za hmelj, sirak i lekovito bilje* 33/34 (74–75), 37–46.
199. Berenji J., Sikora V. 2002a. Utilization of hybrid vigor in broomcorn (*Sorghum bicolor* (L.) MOENCH). *Cereal Research Communications* 30 (1–2), 89–94.
200. Berenji J., Sikora V. 2002b. Trends and achievements in broomcorn breeding. *Cereal Research Communications* 30 (1–2), 81–88.
201. Berenji J., Sikora V. 2006. Dostignuća u oplemenjivanju sirka metlaša. *Zbornik radova Naučnog instituta za ratarstvo i povrtarstvo Novi Sad* 42, 79–89.

Претходна обрада сирка (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) за производњу биогорива

Влада Б. Вељковић,* Оливера С. Стаменковић

Универзитет у Нишу, Технолошки факултет у Лесковцу, Ниш

* Српска академија наука и уметности, Огранак САНУ у Нишу, Београд

3. Увод

С обзиром на бројна друштвено-економска и питања заштите животне средине, попут повећане потрошње енергије и загађења животне средине, алтернативе, попут биогорива, за конвенционална транспортна горива фосилног порекла су веома пожељне [1]. Биомаса пољопривредних и енергетских усева може бити сировина за производњу не само људске и сточне хране, већ и биогорива и финих хемикалија [2]. Сирак (*Sorghum bicolor* L.) је усеv разнолике употребе, који се узгаја као сирак за зрно, сирак шећерац, крмни сирак или енергетски (високотонажни) сирак ради добијања зрна, слатког сока, сточне хране и бимасе у великим количинама широм света.

Сирак је јединствена сировина за производњу биогорива [3–5]. Стабљике и листови сирка састоје се од шећера, целулозе и лигноцелулозних материјала, а зрна садрже скроб и уље. Сви делови сирка су богати биоактивним једињењима са многим биолошким својствима која су позитивна по људско здравље. Чак и отпаци из примарне прераде сирка, као, на пример, мекиње или уље из производње скроба из зрна и багаза из производње биоетанола могу послужити као сировине за производњу широке палете вредних производа – од биогорива до финих хемикалија. Према томе, читава биљка се може искористити за производњу биогорива различитим производним путевима, као што су [6]: а) скроб или шећер до етанола, б) целулозно-лигноцелулозни део у биоетанол, биогаз, био-уље, био-угаљ, сингаз или биоводоник и в) уље у биодизел или млазно биогориво.

Процес производње биогорива из сирка укључује две главне фазе [6]: претходну обраду полазне сировине и саму производњу биогорива из погодне припремљене сировине. Употреби сирка у производњи биогорива претходе жетва, сушење и складиштења биомасе. Као енергетски усеv, сирак се одликује једноставним поступцима жетве, сушења, транспорта и складиштења, док поступци претходне обраде могу бити од једноставних до сложених, али увек прилагођени производњи одређене врсте производа [7]. Будући да већина поступака претходне обраде сирка ствара потенцијалне микробне и ензимске инхибиторе, попут 5-хидроксилметилфурфурала (5-ХМФ), фурфурала и органских киселина, у укупни процес производње биогорива треба понекад да буде укључена посебна фаза

њиховог уклањања (фаза детоксикације). Главни задаци претходне обраде су побољшати физичку, хемијску и биолошку доступност „простих“ (ферментабилних) шећера и полисахарида, разградити полисахариде у просте шећере, који могу да се затим конвертују у жељени крајњи производ, и уклонити инхибиторе који су настали током претходне обраде.

Ово поглавље даје свеобухватан преглед метода претходне обраде биомасе сирка за производњу различитих биогорива попут биостанола, биодизела, млазног биогорива, биогаса, био-уља, био-угља, сингаса и биоводоника. Важни поступци претходне обраде биомасе сирка се разматрају као физички, хемијски, физичко-хемијски и биолошки процеси.

3.1. Берба, сушење и складиштење биомасе и зрна сирка

Силажни сирак се жање када је семе између фаза млечне и воштане зрелости. Сирак за зрно сазрева физиолошки када влага у зрну падне на око 30% (рачунато на влажну биомасу). Међутим, семе са садржајем влаге већим од 25% (рачунато на влажну биомасу) је обично превише мекано за бербу [8]. Моменат жетве одређује се искључиво на основу зрелости зрна, без обзира на изглед листова и стабљике [9]. Жетва обично почиње ако је влажност зрна 18–22%, а метлице су једнолично зреле. Губитак у пољу и оштећење зрна су обично минимални при овом садржају влаге у зрну. Ако зрно садржи преко 22% влаге, укупно пожњевена маса може садржати још и додатне непожељне примесе, попут комадића зелених делова стабљике и лишћа, неовршене метлице и ломљена зрна. Такво зрно треба очистити од нежељених примеса пре сушења и складиштења. Сирак за зрно може да се жање комбајном за житарице, подигнутим и према позади нагнутим хедером [9].

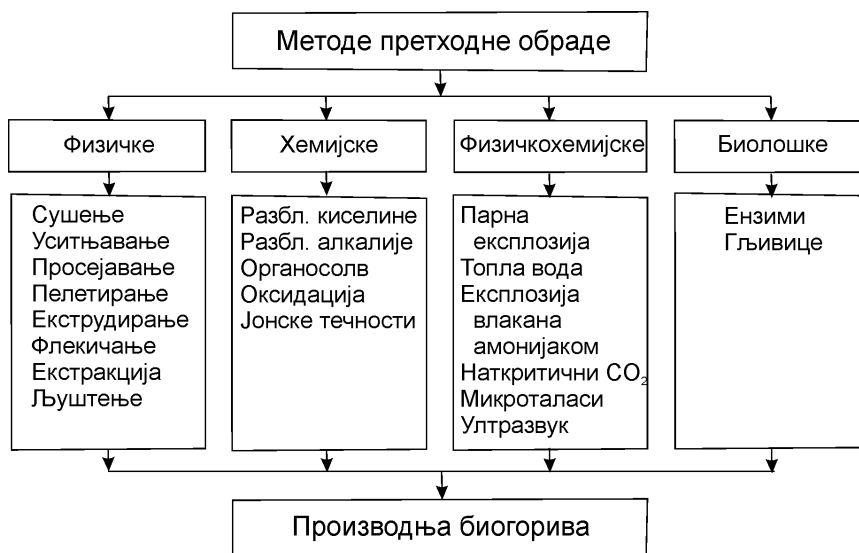
Коришћење сакупљене биомасе сирка шећерца прате одређене тешкоће, попут ниске стабилности при складиштењу због високог садржаја влаге и шећера, који потпомажу контаминацију микроорганизмима. Сушење биомасе овог сирка може да спречи разградњу шећера присутним микроорганизмима, чиме се побољшава стабилност биомасе при складиштењу и омогућава њена прерада током целе године [10]. Поред тога, смањење садржаја влаге смањује запремину биомасе, што је повољно за транспорт и складиштење биомасе. За сушење сирка користе се и конвективне сушаре са топлим ваздухом и природно сушење. Зрно сирка суши се принудном конвекцијом много теже од зрна кукуруза због мањих димензија и округлог облика, што отежава пролаз врућег ваздуха кроз зрнелу. Зрно сирка које садржи мање од 16% влаге може да се суши природно.

Складиштење има за циљ да се вредности биомасе и зрна сирка сачувају што дуже за њихову каснију употребу. Због мале стабилности при складиштењу, биомасу сирка шећерца треба хладити током складиштења и транспорта. Зрно сирка се најбоље складишти, без сушења и губитака, са садржајем влаге 12–14%, што се најчешће постиже на самој парцели. Током складиштења, садржај воде у стабљикама сирка шећерца смањи се за 5% током прва два дана и са 88% на 77% током наредних дванаест дана, док се концентрација шећера у стабљикама, због губитка воде, повећа од 107 g/l на 170 g/l [11].

3.2. Претходна обрада биомасе сирка за производњу биогорива

Процес производње биогорива из сирка укључује две главне фазе, и то претходну обраду и производњу. Главни циљеви претходне обраде су побољшати физичку, хемијску и биолошку доступност „простих“ (ферментабилних) шећера и полисахарида, разградити полисахариде у просте шећере који могу да се затим конвертују у жељени крајњи производ и уклонити инхибиторе који су настали током претходне обраде. Генерално, претходна обрада зависи од врсте биомасе, њеног употребљивог дела, жељеног крајњег производа и одабраног процеса производње. На пример, ферментацијом шећера из сока сирка шећерца добија се етанол релативно једноставним поступком, док исцеђена биомаса сирка (багаза) захтева сложен поступак који укључује најмање један корак претходне обраде и процес производње биогорива. Стога је претходна обрада кључна фаза производње биогорива, јер ослобађа целулозу из лигноцелулозне матрице, хидролизује хемицелулозу, хемијски модификује или елиминише лигнин, а целулозу из кристалног мења у аморфни облик. Такође, претходна обрада биомасе сирка смањује отпорност ћелијских зидова на деловање ензима и микроорганизама.

Претходна обрада биомасе сирка укључује физичке, хемијске, физичко-хемијске или биолошке процесе (сл. 3.1) или комбинацију ових процеса [7]. Физичке методе чине уситњавање, сејање, пелетирање, екструдирање, парно флекичење (љуспање), екстракција и љуштење. Хемијске методе користе разблажене киселине и базе, органске раствараче („органосолв“), јонске течности и оксидационе агенсе. Физичкохемијске методе су обраде парном експлозијом, топлом водом под притиском, експлозијом влакана амонијаком, наткритичним CO_2 , микроталасима и ултразвуком. Биолошке методе користе ензиме и микроорганизме. Ефикасност метода претходне обраде приказана је у табели 3.1. Свака метода има специфичне предности и недостатке, али већина њих не постиже ефикасно нарушавање структуре биомасе док су приноси шећера релативно мали, чак и кад се примене висока температура и висок притисак.



Сл. 3.1 Главне методе претходне обраде сирове биомасе [7]

Табела 3.1 Различите физичке, хемијске, физичкохемијске и биолошке методе за претходну обраду лигноцелулозне биомасе^a

Процес	Врста методе	Главне карактеристике
Физички	Механичко уситњавање: млевење, дробљење, сечење, екструдирање, пресовање (цеђење)	Смањење величине честица Смањење кристаличности и степена полимеризације целулозе
Хемијски	Алкалија (натријум хидроксид), амонијум хидроксид Киселине (разблажена или концентрована сумпорна, хлороводонична, азотна и фосфорна киселина) Оксидациона средства (персирћетна киселина, натријум хипохлорит, натријум хлорит, водоник пероксид) Растварачи (метанол, етанол, бутанол, фенол, етиламин, хексаметилендиамин, етилен гликол) Гасови (амонијак, хлор, азот оксид, озон, сумпор диоксид)	Хидролиза хемицелулозе у ксилозу и друге шећере; мења структуру лигнина Повећање доступне површине Уклањање хемицелулоза и лигнина Смањење садржаја лигнина
Физичко-хемијски	Аутохидролиза (некатализована парна експлозија, топла вода под притиском, хидротермичка, пиролиза, сува топлотна експанзија, влажна топлотна експанзија) Високоенергетско зрачење (гама, електронски сноп, ултразвучна, микроталасна, фотооксидација)	Разградња хемицелулозе Трансформација лигнина Повећање површине целулозе приступачне ензимима
Биолошки	Целулолитички микроорганизми (бактерије, гљивице, актиномицете) Целулолитички ензими (ендоглюканазе, егзоглюканазе, β -глукозидазе) Ензими за разградњу хемицелулозе (ендоксиланазе, егзоксиланаза, ксилозидаза, α -L-арабинофуранозидаза, 1,4- β -D-маназа, 1,4- β -манозидазе, α -галактозидаза) Ензими који разграђују лигнин (лигнин пероксидаза, манган пероксидаза, лаказе)	Разградња лигнина и хемицелулоза Повећање доступне површине; хидролиза целулозе у ферментабилне шећере Хидролиза хемицелулозе у ксилозу и друге шећере Делигнификација дрвних и пољопривредних остатака

^a Адаптирано према Puligundla и сарадници [12].

Идеална претходна обрада треба да буде приступачна и исплатива, са малом потрошњом енергије и ресурса и без отпадних струја [12]. Она мора да оствари висок степен дигестибилности целулозе у случају разноврсних сировина, са малим разлагањем шећера и минималним формирањем инхибитора који отежавају биолошку фазу производње биогорива, уз коришћење малих количина воде, тј. велике концентрације чврстог биљног материјала и малу потрошњу хемикалија. Надаље, она треба да има мали оперативни ризик и да је безбедна по раднике и животну средину. Такође, цена материјала за израду опреме треба да буде ниска. На крају, она треба да унапреди економију наредних фаза укупног производног процеса.

Много више о новим технологијама за претходну обраду лигноцелулозне биомасе и био-отпада за производњу биогорива може се наћи у недавним прегледним радовима у којима се истичу њихове предности и недостаци, као и питања од значаја за њихову индустријску примену [13–17]. У даљем тексту, описују се главне методе претходне обраде које се користе или се могу користити у производњи биогорива од сирка.

3.2.1. Физичка претходна обрада

Типичне физичке методе претходне обраде биомасе су сушење, ситњење, сејање, пелетирање, екструдирање, парно луспање (флекичање), екстракција и декортификација (љуштење). Ситњење обично претходи другим методама физичке обраде. Све ове методе могу да се користе у производњи биогорива из биомасе сирка.

3.2.1.1. Сушење

Сушењем се смањује садржај влаге биомасе сирка да би се побољшала њена својства од значаја за складиштење. Оно може бити директно или индиректно у зависности од начина на који се топлота доводи до биомасе сирка. У првом случају, биомаса сирка добија топлоту директним контактом са врућим ваздухом или прегрејаном паром, док се у другом случају биомаса сирка загрева кроз површину за топлотну размену, при чему неки типови сушара користе топлоту димних гасова. У конвективним сушарама, врућ ваздух губи осетну топлоту, обезбеђује латентну топлоту испаравања воде из биомасе, због чега се она суши, и уклања насталу водену пару. Биомаса се може мешати механички или ваздушним током. Предности и недостаци најчешће коришћених сушара са ваздухом упоређене су у табели 3.2. Поред конвенционалног сушења на собној температури, користе се и конвективне и микроталасне сушаре. Континуалне микроталасне сушаре су ефикасније и имају већи капацитет од класичних конвективних сушара са топлим ваздухом [18].

Табела 3.2 Поређење различитих сушара [7]

Тип	Величина честица	Униформност величине честица	Температура улазног гаса, °C	Температура излазног гаса, °C	Контактно време	Рекулперијација топлоте	Могућност коришћења паре	Опасност од пожара
Ротациона	Нема утицаја	Нема утицаја	230–1100	70–110	< 1 min за мање честице; 10-30 min за веће честице	Тешка	Да	Висока
Флеш, пнеуматска	Мале	Нема утицаја	Мало нижа него за ротациону сушару		Кратко (< 30 s)	Тешка	Не	Миними- зирана
Каскадна, фонтанска	Нема утицаја	Значајна	30–105	Макс. 70	Пар минута	Тешка	Не	Умерена

3.2.1.2. Уситњавање

Уситњавање укључује неколико метода за смањење величине честица биљних материјала, попут дробљења, сечења (сецкања, цепкања) и млевења. Смањење величине биљног материјала је неопходно, јер се велики биљни комади не могу ефикасно користити у производњи биогорива постојећим методама. Дробљењем се крупни комади биљног материјала ситне на мање комаде, који се могу млети. Свеже лишће или стабљике треба, пре сушења, исецкати ножевима. Цепкање је комадање биљног материјала, на пример, помоћу брзо ротирајућих ножева. Млевењем се уситњава биљни материјал чак и до праха.

Главни задаци уситњавања су нарушавање кристалне структуре целулозе, уситњавање лигноцелулозног комплекса на мање честице и повећање специфичне површине добијених ситнијих честица за контакт са течним агенсом, као што су разблажени раствори киселина или база, смањујући на тај начин отпоре преносу масе и топлоте. Уситњавањем се јако компактна и сложена структура биљног материјала „отвара“, што олакшава наредне фазе прераде, на пример, екстракцију шећера из биомасе, ензимску хидролизу полисахарида или екстракцију уља из зрна.

Димензије честица добијених сецкањем и млевењем је обично 10–30 mm и 0,2–2 mm, редом [19]. Ефикасност уситњавања зависи од карактеристика биљног материјала, врсте уређаја и потрошње енергије. На пример, вибрациони куглични млин ефикасније разграђује кристалну структуру целулозе и побољшава дигестибилност биомасе него класични куглични млин [20]. Када се користи млин са ножевима или млин чекићар, потребна је већа потрошња енергије за добијање честица мање величине [21]. Генерално, уситњавање је дуготрајније, скупље и мање ефикасно од хемијске обраде, јер не уклања лигнин [21, 22].

Основне технике уситњавања често се изводе једна за другом, при чему се полази од крупних биљних комада који се затим ситне у мање комаде или даље мељу да би се добио прах. Понекад се уситњавање комбинује са сејањем, да би се помоћу сита добиле фракције честица жељене величине. Након жетве, лишће се обично одстрани од стабљика, сецка у млину чекићару, да би се добили комадићи величине 3–4 cm, који се потом мељу млином, сеју и даље процесирају, на пример, хидролизом. Механичко уситњавање је обично повезано с другом методом претходне обраде, на пример, парном експлозијом, разблаженом киселином или алкалијом, што помаже ситњење честица, уз мању потрошњу енергије. Такође, величина честица сирковог брашна утиче на конверзију скроба у етанол. Фино млевено сирково брашно даје већу ефикасност ферментације за 5% у односу на грубо млевено сирково брашно, као резултат разлике у температури желатинизације и побољшане активности хидролитичких ензима [23].

3.2.1.3. Сејање

Сејање се често употребљава након уситњавања, да би се уситњени биљни материјал разврстао у фракције према димензији честица. Обично се обавља помоћу сита или низа сита инсталираних на млину. Правилно смањење честица је пожељно да би се осигурао већи принос шећера уз мањи утрошак енергије.

3.2.1.4. Пелетирање

Пелетирање је укрупњавање малих биљних честица у веће пелете помоћу механичке или термичке обраде. Оно укључује три главна корака: уситњавање биомасе, кондиционирање уситњене биомасе загревањем и/или влажењем и пропуштање припремљене биомасе кроз матрицу. Генерално, пелетирање повећава насипну густину биомасе, смањује трошкове транспорта, побољшава складиштење и може утицати на хемијски састав и принос ферментабилних шећера.

Горња топлотна моћ биомасе сирка шећерца зависи од варијетета и креће се у границама 17–18 MJ/kg [24].* Вредност горње топлотне моћи биомасе је позитивно корелисана са садржајем фиксног угљеника и лигнина [24]. Међутим, упркос релативно високој горњој топлотној моћи (19,34 MJ/kg), пелетирана биомаса сирка (стабљике, лишће и метлице), пре свега због великог садржаја пепела (3,42%) и специфичне запремине (1,65 m³/t), спада у групу лошијих чврстих биогорива [25]. Повољнија оцена ових пелета је ако се оне користе као сировина за производњу биогорива [26–28]. Услови пелетирања (величина матрице и сита) значајно повећавају насипну густину пелета у односу на сецкану биомасу сирка, али они не утичу значајно на трајност и хемијски састав припремљених пелета [27, 28]. Повећани садржај воде у биомаси смањује насипну и праву густину пелета на бази сирка. Највећи принос шећера постигнут је пелетама добијеним помоћу матрице дебљине 44,5 mm и ситима са окцима величине 6,5 mm. Поред тога, пелетирање алкално третираних стабљика сирка побољшало је ензимску хидролизу без утицаја на квалитет ферментибилних шећера [26].

Нова техника пелетирања, названа пелетирање уз помоћ ултразвучних вибрација, дала је 20% већи принос шећера, у поређењу са сецканом биомасом без употребе паре високе температуре и везива [29–31]. Хемијски састав пелетираних и сирових стабљика сирка није се значајно разликовао без обзира да ли је биомаса претходно третирана разблаженом киселином или није. Међутим, издвајање целулозе и принос шећера у ензимској хидролизи пелета били су већи од оних добијених из сирових стабљика сирка. Ултразвучно вибрационо пелетирање, у комбинацији са разблаженом киселином, дало је принос шећера од 92,8%.

3.2.1.5. Екструдирање

Као термомеханички поступак, екструдирање се заснива на континуалном мешању, загревању и сабијању биомасе дејством једног или два пужа који се окрећу у цилиндричној пужници. У основи, екструдер спада у линијске пресе. Биомаса се претходно осуши и уситни, да би се олакшало сабијање кроз отворе на глави екструдера. Сува уситњена биомаса из пријемног коша транспортује се пужним дозатором до конусног врха пужнице, одакле доспева у комору за грејање у којој се формира отпресак, који се потискује кроз отворе главе екструдера и из њега ван машине. Свој облик попречног пресека, отпресак добија избором отвора главе екструдера. Екструдирање је континуални процес високе продуктивности, који се може изводити сам или у комбинацији с другим методама претходне обраде, са

* Минимална вредност доње топлотне вредности пелета произведених из пољопривредних и шумских остатака је 16,50 MJ/kg, при чему пелете треба да садрже мање од 10% воде (ISO 17225-2).

кратким временом задржавања биомасе у машини, при великој концентрацији чврстих честица и умереним условима температуре и рН. Врло је важно да екструдирањем не настају губици биомасе и опасни отпадни гасови.

Упркос својим предностима, екструдирање биомасе сирка је слабо истражено. Тако су Ередиа-Олеа (Heredia-Olea) и сарадници [32] оптимизовали радне параметре двопужног екструдера за екструдирање багазе сирка шећерца у отпреске који су коришћени за производњу етанола. Оптимални услови екстудирања ове биомасе су влажност багазе 30%, температура 100°C и брзина обртања пужева 200 o/min. Ензимском обрадом отпресака багазе добијено је 70% укупних шећера. Од коришћених метода претходне обраде, само екстудирање багазе сирка шећерца није произвело инхибиторе раста квасца (фурфурал, 5-ХМФ и сирћетна киселина) [33]. Екстудирање је побољшало ензимску конверзију багазе сирка шећерца у ферментабилне шећере [32]. Ињектирање наткритичног CO₂ током екструзије сиркове биомасе је било повољно за каснију производњу биоетанола [34]. Приноси етанола били су 9,14–17,8% и 8,77–17,0% (v/v) за отпресак третиран суперкритичним CO₂ и необрађену сиркову биомасу. Ови резултати указују да екструзија може бити погодна метода претходне обраде сиркове биомасе за производњу биоетанола друге генерације.

3.2.1.6. Парно љуспање

Овом методом се структура ендосперма сирковог зрна нарушава убризгавањем водене паре током 15–30 min, које се затим обликује у љуспице [35]. Прво се сиркова биомаса влажи на најмање 21% влаге, помеша са лецитином (кондиционирајуће и сурфактантно средство) и флекичи помоћу ожљебљених ваљака. Добијене љуспице се затим осуше, охладе и ситне. Због везаног прежелатинизираног скроба, уситњене љуспице сиркове биомасе имају већу осетљивост током утечњавања и дају веће приносе етанола ферментацијом (око 40%) од самог сирка [36].

3.2.1.7. Екстракција шећера, скроба и уља

Екстракција се обично користи за издвајање ферментибилних шећера из стабљике сирка шећерца и скроба и уља из зрна сирка. Екстракција шећера и уља може се извести механичким пресовањем и екстракцијом растварачем.

Екстракција шећера. Традиционално се шећери издвајају цеђењем целог надземног дела сирка шећерца помоћу двоваљка [37–39]. Поред тога, стабљике се морају цедити што пре после жетве како би се избегао губитак сока услед исушивања стабљика и деловања микроорганизама који троше шећере за свој раст [40, 41]. Ваљци су са паралелним осама и обрћу се у супротим смеровима. Стабљике се ситне у највећој мери притиском, који при томе ослобађа сок богат шећером. Метода цеђења је једноставна, али радно и енергетски захтевна, са малим степеном издвајања шећера [11]. Једним цеђењем се издвоји мање од половине укупног садржаја шећера у стабљикама сирка шећерца [42] иако се може издвојити и до 55% [43–45]. Мали степен екстракције сока се приписује релативно високом садржају влакана у соку сирка шећерца [46]. Алтернативна метода укључује сецкање или млевење целих стабљика, а затим пресовање хидрауличком или пужном пресом, која раздваја сок и исцрпљени чврсти део [47]. Знатно већа количина шећера се извлачи

из самих стабљика него из стабљика са метлицом и лишћем који имају мали садржај шећера [48]. Ефикасност цеђења сока троваљчаних млинова је 42–68% за целе стабљике са уклоњеним листовима или 37% за стабљике са лишћем [49]. С друге стране, ако се метлица сече током жетве, и оставља на њиви, онда се губи значајна количина скроба (63–73%) која би могла да се преради у етанол [50]. Већи степен издвајања шећера постиже се, такође, мањим размаком између ваљака, али овакво цеђење узрокује њихово чешће блокирање. Могуће је извршити екстракцију сока из стабљика на самој њиви, да би се смањила количина биомасе коју треба транспортовати до погона за екстракцију и багаза искористила као покривач и органско ђубриво [51]. За ову теренску екстракцију користе се теренски комбајни који цеде сок у велике прихватне машине у којима се сок чува до ферментације. Недостатак теренске екстракције је мала ефикасност екстракције шећера, која је за 30–40% мања у поређењу са индустријском погонском екстракцијом [51]. Кашњење у транспорту стабљика сирка шећерца до прерађивачког погона доводи до губитака и на њивама и у погону, јер једнодневно одлагање цеђења смањује принос слатког сока за 6% [40]. Други недостатак повезан са процесом цеђења је губитак шећера због микробних активности [45, 52]. До 50% укупних шећера у слатком соку изгуби се због деловања микроорганизама који метаболизују шећере ако се он чува једну недељу на собној температури, под ниским рН (око 4,7) у анаеробним условима у органске киселине (млечна, мравља и сирћетна киселина), угљен-диоксид и етанол [52]. У циљу стабилизације, слатки сок треба одмах да се укува у сируп, који ускладиштен у бурад може да се чува преко 9 месеци без губитка квалитета [40, 41].

Вода је ефикасан растварач за екстракцију ферментабилних шећера из сирка шећерца. Екстракција шећера водом је двоструко ефикаснија од цеђења [11]. Екстракцијом слободних шећера из млевених стабљика сирка шећерца кључалом дестилованом водом добијен је сок са концентрацијом укупних шећера од 8,12 g/l за 1 h [53]. Већа концентрација укупних шећера (10,0–14,6 g/l) добијена је из фино самлевених стабљика екстракцијом са водом уз мућкање на нижим температурама (25–37,8°C) [11]. Максимални принос и брзина екстракције шећера уз мућкање повећавају се са повећањем температуре и смањењем величине биљних честица. Тако је брзина екстракције шећера из самлевене стабљике на 37,8°C била четири пута већа од оне из комада стабљике од 1 cm на 25°C. Кинетика екстракције водом уз мућкање одвија се по закону брзине првог реда, али је Аренијусова једначина одговарала само прашкастом узорку. Степен екстракције сока зависи од варијетета сирка шећерца и припреме сирковине пре екстракције, при чему уклањање лишћа и метлица побољшава капацитет индустријског постројења [54]. Међутим, обрада сирковине не утиче на ниво концентрације шећера у соку и ефикасност ферментације.

Екстракција водом има недостатак због разблаживања екстрахованог шећерног сока. Концентрација шећера у воденом екстракту је обично мала и нижа од вредности 20 Brix пожељне за индустријску производњу етанола. Ефикаснија метода екстракције шећера водом из свежих и сувих стабљика или прерађене биомасе укључује рециклирану багазу, која је екстрахована свежом водом три пута, или рециклирани сок којим је екстрахована свежа багаза пет пута [11]. Екстракцијом рециклиране багазе свежом водом под најбољим условима (температура од 30°C и хидромодул од 0,6) издвојено је 90% укупних шећера.

Процес дифузије, који се уобичајено користи у преради шећерне трске, може бити коришћен као алтернативна и иновативна метода за екстракцију шећера из зрна и багазе сирка шећерца [55, 56]. Овај процес је енергетски ефикасан и захтева мање трошкове одржавања и капиталних трошкова, јер се не примењују висок притисак и силе смицања на ваљцима. Екстракцију шећера и неструктурних угљених хидрата могуће је вршити из самлевене багазе и зрна сирка шећерца у присуству ензима глукоамилазе [55]. Под оптималним условима овог третмана самлевеног сирковог зрна (95°C, 22% сирковог брашна и 114,9 min) постижу се степен екстракције шећера од 96% и степен конверзије скроба од 98,5%. У скорашњим истраживањима исте групе истраживача утврђено је да под оптималним условима (8% биомасе, 85°C и 120 min) кинетика овог процеса прати закон брзине првог реда, као и да се постиже скоро потпуна екстракција укупних шећера [50].

Екстракција скроба. Екстракција скроба из зрна сирка слична је екстракцији скроба из зрна кукуруза, с тим што је праћена већим тешкоћама због специфичне структуре зрна, присутних полифенола и јаке интеракције скроб/протеин у зрнима. Џу (Zhu) [57] је дао преглед техника екстракције, састав, грануларне и молекулске структуре, физичке карактеристике, као и могуће модификације и употребе сирковог скроба, док су Екхоф и Вотсон (Eckhoff, Watson) [58] описали индустријску производњу скроба из зрна сирка поступком мокрог млевења. По овом поступку, зрно се прво очисти, натапа и меље, а затим се скробна компонента испере, издвоји из суспензије и осуши. Да би се повећао принос и квалитет скроба у лабораторијским условима, користе се различити услови млевења и натапања, уз помоћ ензима или ултразвука. Квалитет скроба у великој мери зависи од варијетета сирка са специфичним својствима зрна и полифенолима, као и од врсте сировина (гриз или брашно). Да би се побољшала ефикасност екстракције скроба, натапање се може вршити уз додатак алкалије (најчешће) или киселине (сумпорна киселина). Поступком алкалног натапања постигнут је принос скроба од 66 g/100 g отпадних зрна сирка [59].

Екстракција уља. Екстракција уља растварачем из зрна сирка и цибре у лабораторијским условима обавља се обично помоћу Сокслетовог апарата. Због високе растворљивости у уљу и лакоће екстракције, а упркос штетности по животну средину, *n*-хексан је најчешће коришћени растварач за екстракцију биљних уља. Пре екстракције, зрна се суше на 55°C током 24 h, а затим се мељу у фини прах. Алтернативно, прах се прво хидролизује воденим раствором HCl уз рефлукс током 8 h. Према Вангу (Wang) и сарадници [60], укупни садржај уља одређен у праху зрна два варијетета био је 6,2–6,5%, што је било слично претходно објављеним садржајима уља од 5,0–8,2% [61] и $6,55 \pm 0,25\%$ [62], док је садржај липида у цибри био 9,32%. Принос уља благо је порастао након клијања зрна сирка потпомогнуто микроталасима или ултразвуком, али без утицаја на квалитет уља у погледу садржаја масних киселина [62]. Принос укупног уља из хидролизованых зрна био је двоструко већи (11–13%), као резултат ослобађања липида хидролитичком разградњом протеина и угљених хидрата који их опкољавају [63].

Део уља може се добити из цибре из производње етанола, која укључује суво млевење, помоћу технологије и опреме које се користе за екстракцију кукурузног уља [64]. То значи да се у истом постројењу може екстраховати уље из зрна сирка и кукуруза. Добијено уље се издваја на бази разлике у густини из суспензије или

резервоара за утечњавање пре ферментације или из цибре после ферментације. Принос уља из сирковог зрна је око 12 kg/t. Због екстракције уља, укупна количина цибре може се смањити до 4% [64]. Сирково уље се може користити за људску употребу само након одговарајућег рафинисања, али се може користити као сировина за производњу биодизела или као лож уље. Будући да сирково уље садржи 15% слободних масних киселина [64], оно се, када се користи за производњу биодизела помоћу трансестерификације, мора претходно обрадити да би се уклониле слободне масне киселине. Међутим, ова претходна обрада није неопходна када се сирково уље користи за производњу других горива процесом хидротретмана.

3.2.1.7. Декортикација

Декортикација (љуштење) је механичко уклањање спољашњих слојеве зрна сирка (10–30% масе зрна) абразивним поступком употребом комерцијалних млинова опремљених сетом абразивних дискова или камењем карборундума. Декортиковано зрно се одваја од мекиња пнеуматском класификацијом или просејавањем, а затим меље у гриз или брашно. Оваква обрада повећава садржај скроба и смањује стварање влакана, масти и фенолних киселина. Млевена ољуштена зрна сирка су подложнија хидролизи термостабилном α -амилазом. Поред тога, већи садржај скроба води до већих приноса етанола [65].

3.2.2. Хемијска претходна обрада

За хемијску претходну обраду биомасе користе се различите хемикалије, попут киселина, алкалија, органских растварача, јонских течности и оксидационих средстава. Табела 3.3 даје преглед употребе хемијских метода претходне обраде у производњи биогорива из биомасе на бази сирка.

3.2.3.1. Претходна обрада разблаженим киселинама

Као једна од најефикаснијих метода за разградњу хемицелулозе, целулозе и једног дела лигнина, поступак претходне обраде разблаженим киселинама често се користи у индустријској производњи етанола из лигноцелулозних сировина, упркос стварању инхибитора микробне активности. Након употребе, разблажена киселина се не регенерише, што поскупљује хидролизу. За претходну обраду биомасе сирка, најчешће се примењује разблажена сумпорна киселина, вероватно због ниске цене, мада се користе и друге киселине, као што су хлороводонична и сирћетна киселина (табела 3.3). Главни недостаци H_2SO_4 су њена корозивна природа и добијање инхибиторних једињења попут сирћетне киселине, фурфурала и 5-ХМФ, посебно при већој концентрацији ове киселине. Произведене инхибиторе треба уклонити пре извођења даљих фаза укупног процеса. Разблажене киселине углавном помажу у раскидању јаких хемијских веза у целулози, при чему се добијају прости, ферментабилни шећери. Испитивања ултраструктуре багазе сирка шећерца пре и после обраде разблаженом HCl скенирајућим електронским микроскопом, инфрацрвеном спектроскопијом са Фуријеовом трансформацијом указују на промену површинске морфологије ћелијских зидова и уклањање већине метала [67]. Такође, садржај пепела и фиксног угљеника се смањује, док се принос испарљивих састојака повећава овом обрадом, што побољшава нека својства ове биомасе као биогорива, попут топлотне моћи.

Табела 3.3 Хемијска претходна обрада сиркове биомасе

Поступак	Хемикалија/ концентрација	Сировина/ дозирање	Темпе- ратура, °C	Време	Оптимални услови / принос или конверзија	Примедба	Извор
Киселина	HCl/0,5-3% v/v H ₂ SO ₄ /0,5-3% v/v	Багаза сирка шећерца, прах /	37	60 min	1% /41,82 g/l укупних шећера 1% /32,82 g/l шећера	Оптимизација услова претходне обраде	[53]
	HCl/5,95% v/v	Отпадно лишће прах/ 49.7%	100	176 min	34,37% целулозе, 30,76% хемицелулозе, 4,75% лигнина; 2,8% пепела и 13,08% фиксног угљеника	Оптимизација детоксикације адсорпцијом активним угљем	[66]
	HCl/ 0,1 M	Багаза сирка шећерца (<0,6 mm) / 1:10 g/ml	25	4 h	-	Утицај на квалитет багазе сирка шећерца и био-уље	[67]
	H ₂ SO ₄ /1-4% v/v	Стабљике, млевене (<1 cm) / 9-16%	120-200	15–80 min	0,37% v/v H ₂ SO ₄ , 16% биомасе, 150°C, 15 min / 0,408 g/g редукујућих шећера	Оптимизација услова претходне обраде	[68]
	H ₂ SO ₄ /0,3- 1,5% v/v	Багаза сирка шећерца, млевена / 1:6–1:3 g/ml	120	20–60 min	1,4% v/v H ₂ SO ₄ , 1:4,5 g/ml биомасе, 47 min / 48,0 g/l ксилозе, 0,15 g/l фурфурала и 13,7 g/l сирћетне киселине	Оптимизација услова претходне обраде	[69]
	H ₂ SO ₄ / 0- 0,3802 M	Сирак (1 cm)	22-52	20 h	-/65, 4% чврстог остатка	Кинетика (енергија активације термичке и киселинске разградње 27,8 kJ/mol и 10,8 kJ/mol)	[70]
	H ₂ SO ₄ / 0,01- 0,4 M	Багаза (100–150 µm)/ 5% m/v	121	2 h	0,2 M H ₂ SO ₄ , / 89% конверзије ксилана; 209,9 mg/g макс. принос шећера; 5-ХМФ/ фурфурал / сирћетна киселина 4,26/ 5 / 21,3 mg/g	Оптимизација услова претходне обраде; детоксикација са Ca(OH) ₂	[71]

Табела 3.3 Наставак

Поступак	Хемикалија/ концентрација	Сировина/ дозирање	Темпе- ратура, °C	Време	Оптимални услови / принос или конверзија	Примедба	Извор
Киселина	H ₂ SO ₄ / 0,2-1 M	Багаза (300–150 lm)/ 1:20 g/ml	80-121	30–120 min	0,2 M H ₂ SO ₄ , 121°C, 120 min / 97,6% конверзије хемицелулозе; ксилоза/ ксилобиоза/ арабиноза 225,2/ 18,02/ 20,2 mg/g; фурфурал 4,6 mg/g	Оптимизација услова претходне обраде	[72]
	H ₂ SO ₄ / 0,5%w/w	Багаза шећерца (< 0,25 mm)/ 5% w/v	170	5–60 min	85% разградње ксилана за 20 min	Поређење са алкалним третманом	[73]
	H ₂ SO ₄ /1% v/v)	Стабљике (< 1 mm) / 10% (w/v)	121, 140	30 min	- / 12,3 g шећера/g третиране биомасе	Поређење две методе	[74]
	H ₂ SO ₄ /0,5-2% v/v	Багаза сирка шећерца (40 меша)/ 1:10 g/g	121-134	60 min	0,5% H ₂ SO ₄ , 121°C, 1 h / 86,5% шећера	Поређење ефикасности при различитим процесним условима	[75]
	H ₂ SO ₄ / 0-3% v/v	Сирковина шећерца (< 80 mm) /1:10 g/ml	120-190	10–30 min	3% H ₂ SO ₄ , 120°C, 10 min / 0,234 g глукозе/g; 0,208 g ксилозе/g	Оптимизација концентрације киселине	[76]
	H ₂ SO ₄ / 0,1- 0,4% w/v	Љуспе (< 0,5 и 0,2 mm)	121	30 min	0,4% H ₂ SO ₄ / 49,45% принос глукозе, 84,45% принос хидролизе	Припрема супстрата за биолошку продукцију водоника	[77]
	H ₂ SO ₄ / 1% v/v	Сирковина (< 2 mm) / 10% w/v	180	45 min	/ 46,2% принос чврстог производа, 2- 3,5 g/l глукозе	Поређење различитих сортти	[78]
	H ₂ SO ₄ / 2% w/v	Стабљике (3,2 и 6,5 mm) и пелете / 10%	140	30 min	/ 92,1% конверзије целулозе	Утицај услова пелетирања	[28]
	H ₂ SO ₄ / 0-2,0% v/v	Сирковина (< 1,5 mm) / 10%	60 и 121	30–90 min	2% H ₂ SO ₄ , 121°C, 60 min / 53% чврстог производа, принос ксилозе 150 mg/g, принос укупних шећера 320 mg/g	Оптимизација концентрације киселине	[79]

Табела 3.3 Наставак

Поступак	Хемикалија/ концентрација	Сировина/ дозирање	Темпе- ратура, °C	Време	Оптимални услови / принос или конверзија	Примедба	Извор
Киселина	H ₂ SO ₄ / 0,5- 2,0%	Багаза сирка шећерца (<600 mm)/ 1,5–4%	121	15 min	2% H ₂ SO ₄ / 30,46 g/l глюкозе, 3,09 g/l ксилозе	Оптимизација концентрације киселине	[80]
	H ₂ SO ₄ / 1% v/v	Багаза шећерца (18 меша) / 10% w/v	Собна + 180	20 min + 10 min	50% конверзије целулозе	Поређење различитих метода претходне обраде	[81]
	H ₂ SO ₄ / 0,1-0,4 M	Сирковина (150– 300 µm)/ 1:20 g/ml	121	120 min	121°C, 0,2 M, H ₂ SO ₄ , 120 min/ 88–92% хидролизе хемицелулозе, 0,38–0,56 g/l 5-ХМФ и 0,34–0,49 g/l фурфурала	Оптимизација услова претходне обраде	[82]
	H ₂ SO ₄ / 1%	Стабљике (<0,6 mm) / 5%	120 121 (103,4 КPa, аутоклав)	30 min 20 min	Контрола (без H ₂ SO ₄): 51,4% холоцелулозе, 6,6% лигнина, 65,4% холоцелулозе, 7,4% лигнина Контрола (без H ₂ SO ₄): 60,6% холоцелулозе, 8,4% лигнина, 67,6% холоцелулозе, 13,2% лигнина	Поређење различитих метода претходне обраде	[83]
	Сирћетна киселина/ 5% w/w H ₂ SO ₄ / 0,5% w/w	Багаза сирка шећерца (< 1 mm) / 10% w/v	180	5 min	- / 66,1% чврстог производа - / 52,5% чврстог производа	Поређење киселина	[84]
	Сирћетна киселина / 0,2% w/v	Багаза сирка шећерца (< 10 mm) / 1:10 w/v	170	30 min	Укупни шећери: 54,7 g/l; фурфурал: 10,63 g/l; сирћетна киселина: 10,85 g/l; укупна фенолна једињења: 0,38 g/l	Производња бутанола хибридним поступком первапорације	[85]

Табела 3.3 Наставак

Поступак	Хемикалија/ концентрација	Сировина/ дозирање	Темпе- ратура, °C	Време	Оптимални услови / принос или конверзија	Примедба	Извор
Киселина	α - Хидроксиетан -сулфонска киселина (ХЕСК)/ 3.75%w и 4.5%w 4,5%	Силажа сирка шећерца / 12% (шаржни 2 l, 1000 o/min)	125 и 130	1 h	Принос глукозе 85% (4,5%, 130 °C); принос глукозе 21-24%, не зависи од услова; нема стварања инхибитора	Изводљивост претходне обrade у три различита типа реактора различите запремине; провера ефеката претходне обраде на ензимску хидролизу и алкохолну ферментацију	[86]
		/ 10% (сливање кроз слој честица 43 cm, 28 l)	130	1 h			
	4,7%	/ (континуални дигестор, 1100 l, 1,5 t/дан	112 (0,55 MPa)	1 h			
База (алкалија)	NaOH/ 0-2,0% w/v	Сирковина (<1,5 mm)/ 10% w/v	60, 121	30–90 min	2% NaOH, 121 °C, 60 min/ 798,8 mg/g укупних шећера, 235 mg/g принос ксилозе	Оптимизација претходне обраде за ензимску сахарификацију	[87]
	NaOH/ 1% w/v	Стабљике, млевене (< 1mm), непелетиране/ 1:10 w/v Пелете, млевене (< 1 mm)/ 1:10 w/v	125 и 130	30 min	Принос шећера 2,41 g/l/h; продуктивност шећера 0,80 g/g Принос шећера 2,69 g/l/h; продуктивност шећера 0,84 g/g	Утицај пелетирања на ефикасност претходне обраде	[26]
	NaOH/0,0125- 1 M	Багаза сирка шећерца, млевена / 1:21 g/ml	120	30 min	0,25 M NaOH / 78,91% целулозе, 90% губитак лигнина	Оптимизација алкалног раствора у погледу губитка масе и садржаја целулозе у чврстом производу	[69]

Табела 3.3 Наставак

Поступак	Хемикалија/ концентрација	Сировина/ дозирање	Темпе- ратура, °C	Време	Оптимални услови / принос или конверзија	Примедба	Извор
База (алкалија)	NaOH/ 0,05- 0,1 M	Багаза сирка шећерца (<600 mm)/ 1,5–4%	125–140	10–30 min	4% NaOH, 140°C, и 30 min / концентрације глукозе и ксилозе: 57,24 и 10,14 g/l, редом	Оптимизација услова претходне обраде за ензимску сахарификацију	[80]
	NaOH/1% v/v	Стабљике (< 1 mm)/ 10% w/v	121	30 min	- / 49,1 g шећера/g третиране биомасе	Поређење две методе	[74]
	NaOH/ 0,05 M	Багаза сирка шећерца (18-40 меша)/ 1:20 w/v	80	120 min	Принос глукана: 65,5% Принос ксилана: 24,3%	Поређење са обрадом топлом водом под притиском	[88]
	NaOH/ 0–3%	Стабљике (<40 меша) / 2–10%	121	15–75 min	1,7% NaOH, 4,2% биомасе, и 60,4 min / принос глукозе: 98,94% из целулозе, принос ксилозе: 65,14% из хемицелулозе	Оптимизација услова претходне обраде у погледу концентрације супстрата	[89]
	NaOH / 0– 1,5%	Сирковина (4-6 mm) / 10% w/v	121, 130	15 min	1,5% NaOH, 130°C/ 58,82% целулозе, 29,88% хемицелулозе, 11,30% лигнина	Оптимизација услова претходне обраде у односу на ефикасност сахарификације	[90]
	NaOH / 0,5-5 M	Багаза сирка шећерца (< 0,25 mm)/ 5–15 w/v	25, 50	0,5–24 h	Мали губитак глукана (5%), велики губитак ксилана (75% са 2,5 M NaOH)	Поређење претходне обраде алкалијама и киселинама	[73]
	NaOH / 0,3- 3,7% w/v Ca(OH) ₂ / 0,3- 3,7% w/v	Багаза сирка шећерца (< 2 mm)/ 3,3–11,7% w/v	100	0,3–3,7 h	2% NaOH, 6,8% биомасе и 2,3 h / конверзија биомасе: 92,9%, смањење лигнина: 50,0% 1,7% Ca(OH) ₂ , 6,0% биомасе и 2,4 h / конверзија биомасе: 85,6%, смањење лигнина: 35,5%	Оптимизација конверзије биомасе у циљу смањења лигнина	[91]
	NaOH/ 0-10%	Силирана сточна храна	40-55	12–24 h	Повећање растворног укупног органиског угљеника (29%) и протеина (72%), а смањење садржаја хемицелулозе (70%) и лигнина (70%)	Оптимизација услова претходне обраде за продукцију биогаса	[92]

Табела 3.3 Наставак

Поступак	Хемикалија/ концентрација	Сировина/ дозирање	Темпе- ратура, °C	Време	Оптимални услови / принос или конверзија	Примедба	Извор
База (алкалија)	NaOH/ 0-10%	Сирковина сирка шећерца и хибридних сорти крмног сирка	55	12 h	Смањење лигнина (50-70%), хемицелулозе (18-35%), целулозе (16- 45%) и галактоуронске киселине (до 100%)	Утицај претходне обраде пет сорти за продукцију биогаза	[93]
	NaOH/ 0-10%	Силирана сточна храна	40	24 h	Повећање продукције метана и већа стабилност процеса	Унапређење продукције биогаза у семи- континуалном реактору са мешањем	[94]
	NaOH/ 1%	Стабљике (<0,6 mm) / 5%	120	30 min	Контрола (без NaOH): 51,4% холоцелулозе, 6,6% лигнина 68,2% холоцелулозе, 8,4% лигнина	Поређење различитих метода претходне обраде	[83]
			121 (103,4 kPa, аутоклав)	20 min	Контрола (без NaOH): 60,6% холоцелулозе, 6,8% лигнина		
				20 min	83,9% холоцелулозе, 2,3% лигнина		
				10–30 min	Оптимални услови, 30 min: 85,7% холоцелулозе, 2,1% лигнина		
	Ca(OH) ₂ + вода, 1:0,2	Багаза сирка шећерца / 1,2:8 Лишће шећерца / 1,2:8	121	60 min	Садржај целулозе: 88%	Коришћење целе биљке сирка шећерца	[95]
					Садржај целулозе: 86%		
	Креч / 1,5% w/v	Багаза сирка шећерца (18 меша) / 10% w/v	121	1 h	Конверзија целулозе: 40%	Поређење различитих метода претходне обраде	[81]
	Амонијачна вода / 70% w/w	Стабљике сирка шећерца / 1:10 g/v	Собна	48 h	-	Претходна обрада за продукцију етанола	[96]

Табела 3.3 Наставак

Поступак	Хемикалија/ концентрација	Сировина/ дозирање	Темпе- ратура, °C	Време	Оптимални услови / принос или конверзија	Примедба	Извор
Дво- степен	H ₂ SO ₄ (0,5–2% v/v) и NaOH (0,5–2% w/v)	Багаза сирка шећерца (60 меша)/ 1:10	120	30 min	Чврсти остатак, %/ заостала целулоза, %: 55/63 (1% H ₂ SO ₄) 59/76 (1% NaOH) 35,2/55,3 (1% H ₂ SO ₄ + 1% NaOH) 41,1/59,1 (1% NaOH + 1% H ₂ SO ₄)	Поређење различитих метода	[97]
	3,53 M ZnCl ₂ - 1,28% v/v H ₂ SO ₄	Лишће (<1 mm) / 10% w/v	121	30 min	Принос редукујућих шећера 0,382 g/g суве биомасе	Поређење оптимизованих поступака претходне обrade лишћа шећерне репе и сирка (комбиновани и двостепени)	[98]
	Комбинована обrada: 3,53 M ZnCl ₂ + 1,28% v/v H ₂ SO ₄		121	60 min	Принос редукујућих шећера 0,318 g/g суве биомасе		
	Деацетиловање пре третмана киселином (0,2% NaOH, 1:10 g/ml) H ₂ SO ₄ / 1% w/w	Сирковина <i>bmr</i> мутаната и дивљег сирка / 10% w/w	80	30 min	- /	Оптимизација температуре; поређење две методе	[99]
			150-180	6 min	160°C/ >0,85 g/g		
	Први степен: H ₂ SO ₄ / 1-2% v/v	Багаза сирка шећерца (18–40 меша)/ 1:4 и 1:6 w/v	121	20–40 min	1,375% H ₂ SO ₄ , 1:4 w/v биомасе и 36 min / 58% садржај целулозе, 74% издвајање хемицелулозе, глюкозе: 11,55 g/l	Оптимизација услова претходне обраде у односу на концентрације супстрата и инхибитора	[100]
	Други степен: H ₂ O ₂ + NaOH (pH 11,5)/ 3,5- 5,5% w/v	Багаза сирка шећерца (18–40 меша)/ / 1:10-1:24 w/v		15–35 h	H ₂ O ₂ , 4,5%, 1:16 w/v и 45 h / глюкозе: 65,08 g/l;		

Табела 3.3 Наставак

Поступак	Хемикалија/ концентрација	Сировина/ дозирање	Темпе- ратура, °C	Време	Оптимални услови / принос или конверзија	Примедба	Извор
Дво- степен	Први степен: NaOH / 0,125– 0,5 M	Стабљике (20–80 меша) / 3-7% w/w	121	60 min	Концентрација редукујућих шећера у претретираним стабљикама увећана за 50% у поређењу са сировом стабљиком	Оптимизација услова претходне обраде у ондосу на концентрацију редукујућих шећера	[101]
	Други степен: HCl / 3-7% w/w		35–75	10 h	7% HCl, 5% биомасе, 75°C и 8 h / редукујући шећери: 18,5 g/l		
	1-бутанол / < 40% v/v + < 2% H ₂ SO ₄	Стабљике (< 2 mm) / 6 g/80 ml (70 ml 1% + 10 ml алкохола)	160–220	30–90 min	25% бутанол, 0,5% киселина, 200°C, и 60 min / највећи садржај целулозе: 84,9%; најмањи садржај лигнина: 15,3%	Оптимизација услова претходне обраде	[102]
	Ацетон -вода (50% v/v + 0,1% H ₂ SO ₄	Багаза сирка шећерца / 1:10 w/v	150–180	0–90 min	180°C, 60 min: 59,7% глукана, 7,9% ксилана, 13,6% укупног лигнина, 94,2% степен ензимске хидролизе, 36,3 g/l укупних шећера, 11,4 g/l ацетона, бутанола и етанола	Унапређење биоконверзије багазе сирка шећерца у ацетон, бутанол и етанол	[103]
Органо- солв	Етанол-вода / 50 и 70% v/v	Стабљике сирка шећерца (0,5 mm) / 1:10 w/v	100–160	20 min	Хидролизат багазе: 141,8–155,4 CH ₄ /g ИЧФ ^a (160°C) Лужина и хидролизат багазе: 278 ml CH ₄ /g ИЧФ (92% од теоријског) (50% етанол, 160°C)	Унапређење биоконверзије стабљике шећерца у етанол и биогаз	[104]
	Етанол-вода / 50 и 70% v/v + H ₂ SO ₄ / 1% w/w				Хидролизат багазе: 67,3–79,2 CH ₄ /g ИЧФ Макс, принос шећера: 77% од теоријског (50% етанол, 1% H ₂ SO ₄ , 140°C)		

Табела 3.3 Наставак

Поступак	Хемикалија/ концентрација	Сировина/ дозирање	Темпе- ратура, °C	Време	Оптимални услови / принос или конверзија	Примедба	Извор
Органо- солв	Етанол, 1- пропанол, 2- пропанол, 1- бутанол, и 1- пентанол / 12,5% + 1% H ₂ SO ₄	Багаза (< 2 mm) / 6 g/80 ml (70 ml 1% + 10 ml алкохола)	180	45 min	Применом 1-бутанола или 1- пентанола: садржај целулозе у чврстој фракцији: 59,1-62,2%, и издвајање лигнина: 64,7-74,3%	Фракционисање компонената лигноцелулозне биомасе	[105]
	Етанол-вода (0-70%) и изопропанол (0-70%), 50% v/v + 0 или 1% H ₂ SO ₄	Стабљике сирка шећерца (295-833 µm) / 1:10 w/v	12-160	30-60 min	Лужина: макс. принос метана 271,2 ml/g; чврсти производ: макс. принос етанола 87,8%	Оптимизација услова претходне обраде у односу на приносе биогаса и етанола	[106]
Оксида- циони	Фентонов реагенс (pH = 3 додатком разблажене H ₂ SO ₄ ; FeSO ₄ 7H ₂ O: 1-15 g Fe ²⁺ /l; 30% H ₂ O ₂ : 2-40 g/l; pH = 11 додатком 20% NaOH)	Багаза (0,1-1 mm) / 5 g/100 ml воде	Собна	2 h	Fe ²⁺ :H ₂ O ₂ = 1:25 на pH 3 / степен делигнификације: 48,1%	Оптимизација услова претходне обраде у односу на продукцију биогаса и принос метана	[107]
	H ₂ O ₂ / 1-5% w/v, pH 11,8, NaOH	Багаза (0,1-1 mm) / 5%	25, 45	24-48 h	5% H ₂ O ₂ , 25°C, 24 h / степен делигнификације 85%, глюкозе 0,615 g/g	Оптимизација услова претходне обраде у односу на продукцију биогаса	[108]

Табела 3.3 Наставак

Поступак	Хемикалија/ концентрација	Сировина/ дозирање	Темпе- ратура, °C	Време	Оптимални услови / принос или конверзија	Примедба	Извор
Оксида- циони	Први степен: NaOH / 2% w/v	Багаза сирка шећерца (<40 меша) / 1:10 w/v	Собна	2 h	Принос чврстог производа: 68,6% w/v; Степен хидролизе целулозе: 62,5%	Поређење пет метода претходне обраде у односу на ензимску хидролизу	[109]
	Други степен: H ₂ O ₂ / 5% w/v	Третирана сирковина	Собна	24 h			
	Први степен: NaOH / 2% w/v	Багаза сирка шећерца (<40 меша) / 1:10 w/v	121	60 min	Принос чврстог производа: 54,3% w/v, Степен хидролизе целулозе: 74,3%		
	Други степен: H ₂ O ₂ / 5% w/v	Третирана сирковина	Собна	24 h			
	Аутоклав (без хемикалија)	Багаза сирка шећерца (<40 меша) / 1:10 w/v	121	60 min	Принос чврстог производа: 11,8% w/v; Степен хидролизе целулозе: 62,5%		[109]
	NaOH / 2% w/v		121	60 min	Принос чврстог производа: 59,8% w/v; Степен хидролизе целулозе: 69,9%		
	NaOH / 20% w/v		Собна	2 h	Принос чврстог производа: 16,4% w/v; Степен хидролизе целулозе: 72,9%		
	H ₂ O ₂ / 2% w/v + 10 M NaOH (pH 11,5)	Багаза сирка шећерца (<40 меша) / 1:12 w/v	35	24 h	Принос чврстог производа: 88,8%	Утицај реакционих услова третмана са H ₂ O ₂ у алкалној средини на продукцију етанола	[110]
	Први степен: H ₂ O ₂ / 5% w/v	Багаза сирка шећерца (<40 меша) / 1:10 w/v	121	1 h	Принос чврстог производа: 89,2%		
	Други степен: H ₂ O ₂ / 5% w/v	Третирана сирковина / 1:12	20	24 h			

Табела 3.3 Наставак

Поступак	Хемикалија/ концентрација	Сировина/ дозирање	Темпе- ратура, °C	Време	Оптимални услови / принос или конверзија	Примедба	Извор
Оксидациони	Први степен: NaOH / 2%	Багаза сирка шећерца (<40 меша) / 1:10 w/v	121	1 h	Метан: 330,4 ml/g ИЧФ	Побољшање продукције метана	[111]
	Други степен: H ₂ O ₂ / 5% w/v	Третирана сирковина / 1:10 w/v	Собна	24 h			
	3% H ₂ O ₂ (pH 11,0) NaOH / 1 M	Сирковина / 1:20 w/v	50	12 h	Редукујући шећери: 34,94 mg/g за 36 h	Поређење различитих метода претходне обраде	[112]
				24 h	Редукујући шећери: 29,56 mg/g за 48 h		
	HCl / 1M			12 h	Редукујући шећери: 23,81 mg/g за 48 h		
	2% H ₂ O ₂ + 1% NaOH / pH 11,5 и 13 H ₂ SO ₄ / 0,8 и 1 M	Багаза сирка шећерца (52–150 меша) / - Третирана сирковина / 1:12 w/v	Собна 110	24–72 h 50 min	pH 13, 72 h: макс. губитак масе 43,1% pH 13, 72 h / етанол 26,21 ml/100 g	Поређење различитих метода претходне обраде	[113]
	Фентонов реагенс / 2,5% Fe ³⁺ (w/w биомасе) и 0- 20% H ₂ O ₂ (w/w биомасе) Наткритични етанол (250°C, 6,5 MPa) у струји азота	Сирковина (< 20 меша) / 2,5% w/v Модификована сирковина / 2,5% w/v	60 250	1 h 0,5–12 h	5% H ₂ O ₂ , 3 h / принос фенолног уља 75,8% 20% H ₂ O ₂ , 1 h деполимеризације, 24 h хидролизе: макс. конверзија чврсте фракције 66,1%	Развој процеса селективне деполимеризације лигнина катализоване Фентоновим реагенсом	[114]

Табела 3.3 Наставак

Поступак	Хемикалија/ концентрација	Сировина/ дозирање	Темпе- ратура, °C	Време	Оптимални услови / принос или конверзија	Примедба	Извор
Оксидациони	Озон / 0,02 и 0,06 l/min	Брашно од целог танинског сирка за зрно (< 1 mm) / 500 g	Собна	15–30 min	0,02 L/min, 15 min / етанол 375,5 l/t, ефикасност 92%	Побољшање ферментације брашна од целог зрна сирка богатог танином инактивирањем активности танина	[115]
	Na ₂ CO ₃ и Na ₂ S	Багаза сирка шећерца 0,5-2 mm) / 1:100 w/w	160-200	15–100 min	Однос течност/чврсто 7, укупне алкалије 18%, удео сулфида 40%, 160°C, 110 min / 82,6%) принос укупних шећера ензимском хидролизом, 93,6% уклањање лигнина	Побољшање ензимске хидролизе	[116]
Јонске течности	Холинијум лизинат у дејонизованој води / 10%	Сирковина (< 2 mm) / 30% w/w	140	1 h	Принос глукозе: 68-88%, принос ксилозе: 57-63%, зависно од запремине реактора	Развој процеса који укључује третман јонском течношћу, сахарификацију и ферментацију за продукцију бисаболена	[117]
	[BMIM] Cl /	Багаза сирка шећерца (18 меша) / 10% w/w	110	1 h	Конверзија глукозе: 40%, глукоза 15 g/l	Поређење различитих метода претходне обраде у односу на ензимску хидролизу	[81]

Табела 3.3 Наставак

Поступак	Хемикалија/ концентрација	Сировина/ дозирање	Темпе- ратура, °C	Време	Оптимални услови / принос или конверзија	Примедба	Извор
Комби- новани	Обрада паром / 3 kg/cm ²	Багаза сирка шећерца (52–150 меша) / 1 kg	140	1 h	Укупни принос целулозе 96,6%; крајњи садржај лигнина 0,9%	Изоловање чисте целулозе из багазе шећерца	[118]
	5% H ₂ SO ₄ / -		120	1,5 h			
	Метанол- толуен, 1:2 v/v		60	6 h			
	/ -						
	3% H ₂ O ₂ , 4 M		50	8 h			
	NaOH, pH 11,5/ -						
	Екстракција водом (1:10), пресовање	Сирковина хибридног шећерца (2–3 cm)	Собна	16 h	Екстракција водом: принос укупних шећера 23,6%, 1% мравље киселине; парна експлозија (215°C за 1,5 min): принос укупних шећера 19,0%, 4,8%	Припрема сирковине шећерца за добијање биоетанола	[119]
	Прање паром	Багаза	200 или 215	1,5 или 6 min	инхибитора		
	H ₂ SO ₄ / 4% v/v	Багаза	121	1 h			
	Озон	Раствор шећера	Собна	30 min			
	Креч (pH 5,2)	Раствор шећера	Собна	-			

^a ИЧФ - Испарљиви део чврсте фракције.

За дату биомасу сирка, ефикасност претходне обраде разблаженом киселином зависи од врсте и концентрације киселине, односа биомасе и киселине, температуре, мешања и времена реакције. Оптимални услови претходне обраде зависе од порекла и врста сиркове биомасе (стабљике, багаза) (табела 3.3). Три варијетета сирка *bmr*, са мањим садржајем лигнина, дале су веће приносе укупних шећера него варијетет дивљег сирка после претходне обраде разблаженом киселином и ензимске хидролизе [99]. Што се тиче реакционе температуре, углавном се користе две врсте претходне обраде разблаженом киселином, и то: релативно висока температура ($\leq 120^{\circ}\text{C}$) и дуго време реакције (30–90 min) или висока температура ($>180^{\circ}\text{C}$) и кратко време реакције (1–5 min). Деацетилацијом пре претходне обраде разблаженом киселином повећан је принос укупних шећера у случају све три сорте сирка [99]. Различити услови претходне обраде доводе до различите конверзије целулозе и хемицелулозе, приноса шећера и стварања инхибитора. Разблажена HCl је ефикаснија од разблажене H_2SO_4 за добијање простих шећера из млевеног сирка шећерца [53]. Такође, сирћетна киселина (5%) је ефикаснија у претходној обради багазе сирка шећерца од сумпорне киселине (0,5%) [84]. Претходна обрада разблаженом хлороводоничном киселином је прихватљив алтернативни и обећавајући приступ за производњу висококвалитетног био-уља из багазе сирка шећерца [67]. Ова обрада повећава приносе испарљивих састојака и био-уља које садржи једињења мањих молекулских маса, мањи садржај фенола, алдехида, фурана и алкохола, док је много већи садржај D-алдозе и кетона него изворна биомаса. Према томе, ова претходна обрада може повећати садржај неких високо вредних хемикалија у био-уљу.

Повећањем концентрације киселине од 0,5% на 1,0% (v/v) повећава се концентрација укупних шећера, а максималне вредности су 32,82 g/l за H_2SO_4 , односно 41,82 g/l за HCl. Даље повећање концентрације киселине до 3% (v/v), смањује концентрацију укупних шећера. Ензимском хидролизом уситњене суве стабљике сирка претходно третиране разблаженом H_2SO_4 под оптималним условима, добијено је 0,408 g шећера/g биомасе [68]. У истом поступку са самлевеном багазом сирка шећерца, остварене су концентрације ксилозе, фурфурала и сирћетне киселине од 48,0 g/l, 0,15 g/l и 10,7 g/l [69]. Претходна обрада различитих лигноцелулозних сировина, укључујући биомасу сирка, разблаженим киселинама одвија се као реакција првог реда, са енергијом активације 13,7 kJ/mol, која је мања од енергија активације термичке деградације (27,2 kJ/mol) [70].

Од великог значаја је примена генетски модификованих варијетета сирка са малим садржајем лигнина и великом продукцијом биомасе за производњу биогорива. Претходна обрада биомасе ових варијетета помоћу разблажене H_2SO_4 под благим оптималним условима (121°C , 0,2 M H_2SO_4 и 120 min) има за резултат значајну хидролизу хемицелулозе (88–92%), уз минимално стварање инхибитора 5-ХМФ и фурфурала [82]. И без детоксикације хидролизата, постигнута је значајна ефикасност конверзије у биоетанол (88,8–92,5%).

Један од недостатака употребе киселина за претходну обраду биомасе јесте немогућност њихове регенерације. Овај недостатак се може превазићи коришћењем α -хидроксиетанске сулфонске киселине (ХЕСК). Изводљивост поступка реверзибилне киселе претходне обраде силираног сирка шећерца помоћу ХЕСК-а је потврђена у три типа реактора (шаржни са мешањем, 2 l, непокретан слој са

капањем, 28 l, и дигестор, 1100 l) на лабораторијском и полуиндустријском нивоу, који се базира на Шеловом патенту [86]. Принос ксилозе се благо повећао од 79% на 85% са променом услова претходне обраде од 3,75% ХЕСК-а (125 °C) на 4,5% (130 °C). Принос глукозе је био низак при свим примењеним условима (21–24%), с тим што се он значајно повећао ензимском хидролизом (од 69% на 77%). Ово значи да третман са 4,5% ХЕСК-а побољшава доступност целулозе за дејство ензима. Укупан принос ксилозе и глукозе, остварен третманом са ХЕСК-ом и ензимском хидролизом у сва три реактора је био већи од 80%, при чему нису настала инхибиторна једињења. Највећи принос биоетанола (94%) је добијен коришћењем континуалног полуиндустријског поступка, дневног капацитета 1,5 t, при чему је утрошено 95% простих шећера. Позитиван утицај овог поступка на хидролизу и ферментацију у лабораторији указује на потенцијал ХЕСК-а за индустријску производњу биоетанола из целулозног материјала без претходног разблаживања, испирања или делигнификације. Поред већег приноса шећера, без стварања инхибитора, овај поступак се одликује могућношћу рекулперације ХЕСК-а, што смањује трошак киселог агенса и укупне трошкове процеса.

3.2.3.2. Претходна обрада разблаженим базама

За разлику од претходне обраде разблаженим киселинама, базни (алкални) третман лигноцелулозне биомасе обично се изводи на собној температури и атмосферском притиску. Упркос благим условима, ове методе су веома ефикасне у побољшању накнадне ензимске хидролизе. NaOH, KOH, Ca(OH)₂ и амонијак се најчешће користе као базни реагенси, али се NaOH сматра најефикаснијим. Базни реагенси првенствено разграђују естарске везе које умрежавају лигнин и ксилан, са релативно малим губитком полисахарида, и изазивају различите структурне промене унутар лигноцелулозног материјала које имају за резултат обогаћене фракције целулозе и хемицелулозе. Међутим, хемицелулоза и целулоза су мање растворне у алкалијама него у киселинама. Поред тога, потребна је посебна фаза детоксикације да би се уклонили инхибитори који настају као споредни производи. Статус, перспектива, типични процеси са наглашеним предностима и недостацима, механизми и стратегије индустријске употребе алкалних метода претходне обраде различитих лигноцелулозних материјала ради побољшања накнадне ензимске хидролизе су детаљније анализирани у недавним прегледним радовима [120, 121]. Преглед ранијих истраживања базног третмана различитих врсте сирове биомасе и отпада материје дат је у табели 3.3.

Ефикасност претходне обраде разблаженим базама зависи од порекла и врсте сирове биомасе, врсте и концентрације базе, односа биомасе и базе, температуре, мешања и времена трајања третмана (табела 3.3). Концентрација шећера у ензимском хидролизату багазе сирка шећерца се повећава с повећањем концентрације NaOH до 4%, али се не мења или чак благо опада при већим концентрацијама [80]. Међутим, примена концентрованијих базних раствора доводи до неколико негативних резултата. Тако је губитак биомасе значајан при већим концентрацијама NaOH. Садржај чврстих материја и лигнина је мањи при строжијим условима алкалног третмана [87]. Такође, високо дигестибилан чврсти производ, богат целулозом и хемицелулозом, добијен је на вишим температурама. На другој страни, реакција делигнификације била је знатно бржа при већим концентрацијама NaOH [73]. Концентрација алкалије, температура, све двофакторне интеракције и

сви квадратни чланови су статистички значајни фактори алкалне претходне обраде на нивоу поузданости од 95% [80]. Сличан резултат је добијен и са алкално обрађеним сирковим стабљикама, осим што двофакторне интеракције нису биле значајне [89]. Такође, већа концентрација NaOH и виша температура су неопходни за максимизирање приноса шећера ензимском хидролизом претходно обрађене сиркове сламе [87]. Најбољи приноси укупних шећера и ксилозе постигнути су са 2% NaOH на 121°C за 60 min.

Температура претходне обраде јако утиче на ослобађање шећера из сиркове биомасе. Претходном обрадом NaOH на собним условима уклоњено је до 60% лигнина из багазе сирка шећерца, а наредна ензимска хидролиза дала је високе концентрације глукозе и ксилозе од око 115 g/l и 30 g/l, редом за 144 h [88]. Током обраде багазе сирка шећерца кречом на ниским температурама (25°C или 50°C) уклоњени су само мањи део глукана (5%) и велики део ксилана [73]. При температурама од 121°C и 80°C уклањање лигнина из различитих варијетета крмног сирка са различитим садржајем лигнина, и багазе сирка шећерца третманом са NaOH било је близу [122], односно изнад 90% [88] за знатно краће време трајања третмана (30 min, односно 120 min). Интензивнија делигнификација је повезана са већим губитком полимера угљених хидрата (више ксилан него глукан) због делимичне хидролизе [122]. Међутим, ефикасности ензимске хидролизе претходно обрађених биомаса значајно су се разликовале међусобно и слабо су зависиле од садржаја укупног лигнина у сировој и претходно обрађеној биомаси. У случају багазе сирка шећерца, садржај глукана порастао је за 50% [88].

Пелетирање претходно алкално третираних сиркових стабљика није утицало на смањење садржаја лигнина, али је издвајање чврстог остатка из пелета за 5% мање него из нетретиране биомасе [26]. Пелетирање повећава ефикасност ензимске хидролизе, јер се из пелета добија 12% већа количина шећера него из оригиналне биомасе; међутим, укупни приноси етанола из две тестиране сировине се нису значајно међусобно разликовали [26]. Из алкално третиране багазе добија се већа концентрација шећера него из багазе третиране топлем водом под притиском [88].

Приликом обраде багазе и лишћа сирка шећерца кречом, губитак масе настаје превасходно због уклањања лигнина из багазе (37%) а лигнина и хемицелулозе из лишћа (по 25%) [95]. Такође, сачувано је 88% целулозе из багазе и 86% из лишћа, док никакав инхибитор није произведен. Веће количине хемицелулозе и целулозе уклоњене су из масе багазе сирка шећерца у строжијим условима претходне обраде кречом [91].

Алкална претходна обрада сиркове биомасе примењује се и за побољшање производње биогаса анаеробном дигестијом [92, 93, 94]. Ради добијања максималног приноса метана, оптимизавани су доза NaOH, температура и време трајања обраде. Повећање дозе NaOH повећава укупни растворни органски угљеник и протеине, а смањује садржај хемицелулозе и лигнина. Претходна обрада пет варијетета сирка смањује хемицелулозу (18–35%), целулозу (16–45%), лигнин (50–70%) и галакторонску киселину (до 100%) [93]. За производњу биогаса у анаеробним полуконтинуалним реакторима са мешањем могу се користити и необрађени и алкално обрађени силирани крмни сирак [94].

3.2.3.3. Претходна обрада органским растварачима (органосолв)

Ова претходна обрада, позната као органосолв, користи органске раствараче или њихове водене растворе као средство за делигнификацију, без или с додатком катализатора, на повишеним температурама (100–250°C). Најчешће се користе етанол и метанол, а ређе ацетон и етилен гликол. Ови растварачи фракционишу лигноцелулозну биомасу на основне компоненте: лигнин, хемицелулозу и целулозу. Уклањање лигнина и хемицелулозе побољшава ензимску разградњу, јер даје остатак јако чисте целулозе која се ефикасније разграђује ензимском хидролизом до глукозе. Растварачи се одвајају од коначне реакционе смеше и након регенерације могу се поново користити. Растварач се може користити са неорганском (H_2SO_4 или HCl) или органском киселином да би се олакшало фракционисање лигнина, хемицелулозе и целулозе и побољшала хидролиза хемицелулозе.

Од недавно се поступак органосолв све чешће користи за претходну обраду сиркове биомасе. На пример, Остоварех (Ostovareh) и сарадници [104] су третирали стабљике сирка шећерца на 100–160°C водено-етанолним раствором (50% и 70%) без и са додатком H_2SO_4 (1%). Додавањем H_2SO_4 побољшана је ензимска хидролиза и принос етанола, али не и производња биогаса. Течни део финалне реакционе смеше садржи углавном фруктозу, глукозу и сахарозу. При вишој температури и већој концентрацији етанола и у присуству H_2SO_4 , постигнуте су веће концентрације фруктозе, глукозе и ксилозе, као и мања концентрација сахарозе. Садржај лигнина је успешније смањен на вишој температури и у присуству H_2SO_4 . Највећи принос биометана 50-дневном анаеробном дигестијом (92% теоријског приноса) је постигнут коришћењем смеше течне фазе и багазе из претходне обраде са 50% етанолом, док је највећи принос шећера (77% теоријског приноса) добијен обрадом багазе 50% етанолом у присуству 1% H_2SO_4 на 140°C. Ганеш Кумар (Ganesh Kumar) и сарадници [118] су применили екстракцију органосолв (метанол и толуен, 1:2) у вишестепеној претходној обради, како би се олакшало издвајање јако чисте целулозе из багазе сирка шећерца. Терамура (Teramura) и сарадници [105] су тестирали пет алкохола различите хидрофобности у концентрацији од 12,5% у претходној обради багазе сирка у присуству H_2SO_4 као катализатора. Хидрофобни алкохоли (1-бутанол и 1-пентанол) су одвајали чврсте, течне и фракције црног луга од раствора киселине, док су мање хидрофобни алкохоли (етанол, 1-пропанол и 2-пропанол) стварали само чврсте и течне фракције. Чврсте фракције добијене коришћењем 1-бутанола или 1-пентанола садрже више целулозе (59,1% и 62,2%, редом) у поређењу са осталим испитиваним алкохолима и контролом (без растварача) (51,6–55,6%). Такође, уклањање лигнина разградњом помоћу H_2SO_4 било је веће у присуству 1-бутанола или 1-пентанола (64,7–74,3%) него без растварача или у присуству других коришћених алкохола (44,1–49,7%). Међутим, издвајање ксилозе у течној фракцији је било веће коришћењем етанола, 1-пропанола, 1-пентанола или без растварача (90,6–97,4%) него коришћењем 2-пропанола и 1-бутанола (85,5% и 79,2%, редом). Због тога је органосолв третман багазе сирка био ефикасан коришћењем хидрофобног алкохола (1-бутанол или 1-пентанол) у малој концентрацији. Претходна обрада са 1-бутанолом или 1-пентанолом омогућила је двоструко већу продукцију етанола из чврсте фракције багазе сирка помоћу *Saccharomyces cerevisiae* у односу на поступак без растварача. Терамура и сарадници [102] су оптимизовали органосолв третман багазе сирка у погледу концентрације бутанола, концентрације H_2SO_4 , температуре и времена излагања да би фракционисали лигноцелулозне

компоненте биомасе. Највећи садржај целулозе и мали садржај лигнина у чврстој фракцији (84,9% и 15,3%, редом) су добијени након претходне обраде са 25% бутанола и 0,5% H_2SO_4 на 200°C током 60 min. Нозари (Nozari) и сарадници [106] су развили органосолв обраду стабљика сирка шећерца користећи водени раствор етанола и изопропанола, којим се добија луг који садржи шећере, уз најмању разградњу шећера, и јако разградива чврста фракција, који су коришћени за производњу биометана анаеробном дигестијом и производњу етанола истовременом сахарификацијом и ферментацијом. Процес је оптимизован у погледу односа алкохол/вода, односа етанол/изопропанол, присуства или одсуства H_2SO_4 , температуре и времена. При оптималним условима постижу се највећи приноси биометана, односно етанола од 271,2 ml испарљивих састојака/g, односно 87,8%. Најбољи еквивалент бензина од 0,249 l/kg добијен је укупним процесом у биорафинерији после претходне обраде раствором етанола и изопропанола у односу 60:20 и 1% H_2SO_4 на 140°C током 30 min. Органосолв поступак се може сматрати погодном обрадом биомасе сирка шећерца, која садржи и слободне шећере и полимере угљених хидрата без потребе за претходном екстракцијом слободних шећера. Претходном обрадом багазе сирка шећерца са смешом ацетон-вода (50%) на $150\text{--}180^\circ\text{C}$, у присуству 0,1% H_2SO_4 као катализатора, уклања се 27–57% полазне биомасе и смањује садржај лигнина и хемицелулозе, тако да се добија чврсти производ са већим садржајем целулозе [103]. Овом претходном обрадом побољшавају се резултати ензимске хидролизе и ферментације којом се добија смеша ацетона, бутанола и етанола. На температури од 180°C у току 60 min, остварује се степен хидролизе 94,2% и концентрација укупних шећера у хидролизату од 36,3 g/l, који у каснијој ферментацији продукује 11,4 g/l ацетона, бутанола и етанола.

3.2.3.4. Претходна обрада оксидацијом

Ова метода претходне обраде обично се врши додавањем оксидационог средства попут водоник-пероксида (H_2O_2) или озона (O_3) на вишој температури ($180\text{--}200^\circ\text{C}$) релативно кратко време (5–15 min) или на нижим температурама ($50\text{--}100^\circ\text{C}$) дуже време (1–30 h). Хемицелулоза и лигнин се делимично оксидишу до карбоксилних киселина мале молекулске масе, при чему се добија чврста фракција која се лако хидролизује.

Оксидативни третман сиркове биомасе коришћен је за повећање производње биогаза и биоетанола. До сада се H_2O_2 нашироко користио као оксиданс у овим процесима [107, 111, 112, 113, 118], док су озон [115] и раствор натријум карбоната и натријум сулфида [116] коришћени само у по једном истраживању.

Михалска (Michalska) и сарадници [107] истраживали су утицај претходне обраде Фентоновим реагенсом (Fe^{3+} , H_2O_2) на собној температури на производњу биогаза из багазе сирка. Овом обрадом разграђују се лигнин, хемицелулоза и целулоза. Степен делигнификације при оптималним условима је био релативно мали (48,1%), али су примењени хидролитички ензими били успешни у разградњи хемицелулозе и целулозе. Ова претходна обрада, у комбинацији са ензимском хидролизом, дала је концентрацију глукозе > 4 g/l. Производња биогаза и садржај метана у њему били су 25,2 Nm^3/kg укупне чврсте биомасе и 75%, редом. Предност оксидативне претходне обраде је мала разградња целулозе, тако да је губитак

глюкозе мали. Иста истраживачка група [108] оптимизовала је алкалну H_2O_2 обраду багазе сирка за производњу биогаза у погледу концентрације H_2O_2 , температуре и времена реакције; оптимални услови су: 5% H_2O_2 , 25°C и 24 h. Упркос високом степену разградње, производњу биогаза снажно инхибирају споредни производи и заостали кисеоник из реакције распадања H_2O_2 . Даље побољшање целокупног процеса захтева одвајање претходно обрађене биомасе од течног дела хидролизата, који садржи високу концентрацију инхибитора, пре ферментације. Цао (Сао) и сарадници [111] су применили двостепену алкалну обраду са H_2O_2 , да би повећали производњу метана из багазе сирка шећерца у мезофилним условима. Упркос уоченој инхибицији, принос метана из претходно обрађене багазе (330,4 ml/g испарљиве чврсте фракције) био је за 26% већи него из нетретиране багазе. Када су течне и чврсте фракције из претходне обраде одвојене дигестијом, произведено је 18,6% више метана него из необрађене багазе.

Цао и сарадници [109] су упоредили пет претходних обрада багазе сирка шећерца: а) потапање најпре у разблаженом раствору NaOH, а затим у раствору H_2O_2 , б) потапање најпре у разблаженом раствору NaOH у аутоклаву, а затим у раствору H_2O_2 , в) разблаженим аутоклавирањем NaOH, г) потапање концентрованим раствором NaOH и д) третман у аутоклаву (без додавања хемикалија). Међу овим поступцима, најбољи резултат је постигнут другом претходном обрадом (под б) којом је постигнут највећи степен хидролизе целулозе (74,3%), принос укупних шећера (90,94 g/100 g суве материје) и концентрација етанола (6,12 g/l). Иста истраживачка група [110] упоредила је двостепену обраду алкалијама и H_2O_2 под благим и оштрим условима на производњу етанола из багазе сирка шећерца (табела 3.3). Багаза обрађена под благим условима даје мање етанола (7,64 g/l) у односу на багазу обрађену под оштрим условима (19,33 g/l). Обрада сиркове сламе са 3% H_2O_2 даје већи принос редукујућих шећера (34,94 mg/g) ензимском хидролизом (након 36 h) у односу на сиркове сламе обрађене разблаженом киселином или алкалијом (29,56 mg/g и 23,81 mg/g) уз дуже време реакција (48 h) [112]. Каур (Каур) и сарадници [113] комбиновали су 3% H_2O_2 и разблажени алкални раствор са сахарификацијом разблаженом киселином да би добили ферментабилне шећере из багазе сирка шећерца за алкохолну ферментацију. Максимални губитак масе и принос редукујућих шећера од 43,1% и 504,8 mg/g добијени су алкалним третманом током 72 h на pH 13 и сахарификацијом обрађене багазе у присуству киселине. Ганеш Кумар и сарадници [118] су применили алкални H_2O_2 у вишестепеној обради да би лакше издвојили јако чисту целулозу из багазе сирка шећерца.

Сејгес (Sagues) и сарадници [114] су развили биомиметички процес селективне деполимеризације лигнина, катализоване Фентоновим реагенсом, којим се из багазе сирка шећерца добијају органско уље и чврсти производ, који садрже фенолне мономере и угљене хидрате, редом. У овом процесу, најпре се модификује молекулска структура биомасе помоћу Фентоновог реагенса, везивањем гвожђа и оксидацијом слободних радикала. Затим се лигнин модификоване биомасе селективно деполимеризује у наткритичном етанолу у струји азота, при чему се добија фенолно уље (максимални принос 75,8%). Чврсти угљенохидратни део се ензимски хидролизује 24 h, при чему се разграђује 62,7% хемицелулозе и 79,9% целулозе. Овај процес повећава приносе фенолних мономера и интензивира ензимску хидролизу.

Озонолиза је нова метода претходне обраде, која може повећати принос етанола и ефикасност ферментације сирка за зрно богатог танином. Јен (Yan) и сарадници [115] су применили обраду брашна ове врсте сирка озоном да би инактивирали активност танина и тиме повећали ефикасност ферментације. Знатно већи принос етанола добијен је из брашна третираног озоном него из необрађеног брашна. Ефикасност ферментације брашна третираног озоном била је око 90%. Сува цибра добијена од третираног зрна има мали садржај резидуалног скроба (<1%) и висок садржај сировог протеина (око 35%).

Раствор натријум карбоната и натријум сулфида, као модел интермедијарне течности из млина за крафт-целулозу, коришћен је за претходну обраду багазе сирка шећерца, како би побољшали ефикасност ензимске хидролизе [116]. Кључни параметри претходне обраде, као што су време, температура, однос течност/чврсто, укупне алкалије (Na_2CO_3 и Na_2S) и удео сулфида (Na_2S /укупне алкалије) су статистички оптимизовани методологијом површине одзива. Овим третманом багазе сирка шећерца значајно се побољшава принос укупних шећера ензимском хидролизом (82,6%) и уклања лигнин (93,6%). Ови резултати упућују на могућност коришћења реалне интермедијарне течности из производње крафт-целулозе као оксидативног агенса за претходну обраду сирковине.

3.2.3.5. Претходна обрада јонским течностима

Претходна обрада јонским течностима једна је од најновијих метода која је намењена обради биомасе за примену у производњи биогорива, која још увек није довољно развијена за комерцијалну примену. Ова одржива метода заснива се на разградњи ковалентне структуре хемицелулозе, целулозе и лигнина дејством јонских течности, јаким акцептора водоничне везе. Јонске течности садрже органске катјоне и неорганске анијоне, при чему су јонске течности на бази метилимидазолијума и метилпиридинијума, растварачи целулозе, док су јонске течности на бази холинијума растварачи лигнина. Ове јонске течности растварају кристалну целулозу и друге полимере ћелијског зида на ниској температури и атмосферском притиску, утичући на мрежу водоничних веза целулозе и омогућавајући њено растварање. Овом методом претходне обраде постиже се мања кристаличност, већа контактна површине и веће уклањање лигнина у односу на претходну обраду разблаженим киселинама. Њени главни недостаци потичу од карактеристика јонских течности, као што су висока цена, небиоразградивост, токсичност за микроорганизме и ензиме и скупо одвајање након претходне обраде.

Недавно је објављено неколико студија о употреби јонских течности у третману сиркове биомасе. Тако су Сандстром (Sundstrom) и сарадници [117] развили поступак за производњу сесквитерпена бисаболена из биомасе сирка, који је укључивао претходну обраду јонском течношћу, сахарификацију и ферментацију. Принос глукозе се повећао са 75% у најмањем реактору од једног литра на 88% у реактору од 10 l, али се смањио на 68% у највећем реактору од 210 l; максимална концентрација глукозе од 54 g/l постигнута је у реактору од 10 l. Принос ксилозе повећава се са повећањем запремине реактора, и то са 57% у најмањем реактору на 63% у највећем реактору; концентрација ксилозе била је око 22–24 g/l на свим нивоима. Поред шећера, током претходне обраде добијена је сирћетна киселина (9 g/l), док се млечна киселина (9 g/l) формирала само током ензимске сахарификације. Међутим, млечна киселина није негативно утицала на резултате биопроcesa. Стога,

сепарације нису биле потребне пре сахарификације или ферментације. Такође, додавање хранљивих састојака ради поспешавања биоконверзије је било минимално.

Цанг (Zhang) и сарадници [81] су користили јонску течност [BMIM] Cl за претходну обраду багазе сирка шећерца у реактору са мешањем на 110°C током 1 h. Конверзија целулозе од 40% и концентрација глукозе од 15 g/l добијени су ензимском хидролизом претходно обрађене багазе. Ова метода претходне обраде била је мање ефикасна од претходне обраде разблаженом киселином, кречом и парном експлозијом, која је била најбоља метода.

3.2.3.6. Комбиновани поступци хемијске претходне обраде

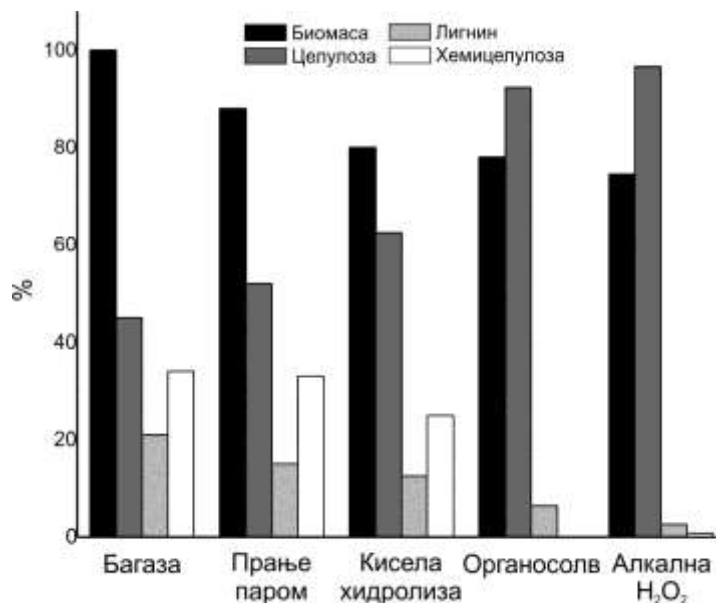
Комбиновани поступци више различитих метода претходне обраде имају циљ повећање ефикасности сахарификације биомасе сирка. Двостепени поступци који комбинују киселине и алкалије, соли и киселине или воду, пару и киселину ретко су коришћени иако се овим вишестепеним поступцима претходне обраде могу постићи велике конверзије биомасе сирка у ферментабилне шећере [97–101, 118, 119].

Двостепеном кисело-алкалном обрадом постиже се већа ефикасност сахарификације у односу на једностепену обраду [97]. Под оптималним условима, двостепени алкално-кисели поступак са NaOH и H₂SO₄ обезбедио је 1,21 пута већи принос глукозе (0,23 g/l) и веће издвајање чврстог дела (41,07%) у односу на двостепени кисело-алкални поступак. Такође, двостепени алкално-кисели поступак даје већи принос шећера из четири тестирана варијетета сирка од једноступне претходне обраде разблаженом киселином [99]. Овај резултат је приписан деацетилацији разблаженим NaOH у првом степену, којом се уклањају ацетилне групе из ксиланског дела хемицелулозе, што повећава принос укупних шећера током ензимске хидролизе и смањује стварање инхибитора ферментације. Штавише, из стабљика сирка третираних са 0,5 M NaOH у првој фази и HCl у другој фази добијена је максимална количина ослобођеног шећера од 18,5 g/l (веће за 50% у поређењу са нетретираним стабљикама), што је приписано солубилизацији и бубрењу хемицелулозе и целулозе и лакшем излагању влакана катализатору [101]. Такође, хидролиза претходно обрађених влакана сирка је била бржа. Међутим, ефикасност ензимске хидролизе била је много већа ако су стабљике сирка претходно третиране алкалијом него киселином (49,1 g шећера/g биомасе у односу на 12,3 g/g) [74]. Исти резултат је добијен у случају багазе сирка шећерца, тј. са 2% NaOH и 2% H₂SO₄ постигнуте су концентрације глукозе 57,24 g/l и 30,46 g/l, односно 10,14 g/l и 3,09 g/l ксилозе [80]. Другим речима, да би се претходна обрада киселином учинила ефикасном, потребни су интензивнији реакциони услови (већа концентрација киселине, виша температура и дуже време реакције) у поређењу са алкалном обрадом. Ово се приписује неефикасној сахарификацији биомасе третиране киселином ензимском хидролизом и губитком хемицелулозе током претходне обраде. Партида-Седас (Partida-Sedas) и сарадници [100] оптимизовали су двостепени процес који укључује киселинску (разблажена H₂SO₄) и алкалну (H₂O₂ + NaOH) хидролизу претходно третиране багазе сирка шећерца у погледу услова претходне обраде (концентрација реагенса, однос биомаса/реагенс и време трајања реакције). Под оптималним условима за претходну обраду, киселом хидролизом је,

на рачун хемицелулозе, настало 11,55 g/l глюкозе и 41,27 g/l ксилозе, док је алкална хидролиза, која уклања лигнин, дала 65,08 g/l глюкозе у хидролизату.

Оптимизована двостепена претходна обрада $ZnCl_2$ и киселином и комбиновани једноступени поступци, који су првобитно развијени за отпадно лишће шећерне трске, коришћени су у циљу побољшања ензимске сахарификације сирковог лишћа [98]. Оба поступка су повећала принос редукујућих шећера (двостепени: 0,382 g/g; и једноступени: 0,318 g/g суве биомасе), у поређењу са двостепеним алкално-киселинским поступком багазе сирка (0,23 g глюкозе/g) [97].

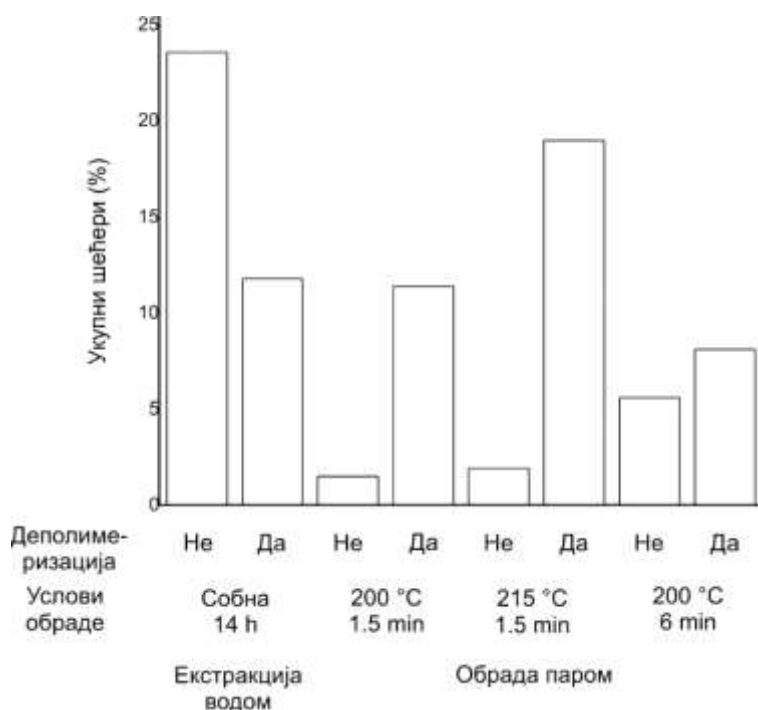
За ефикасну делигнизацију самлевене багазе сирка шећерца и изолацију целулозе велике чистоће, Ганеш Кумар и сарадници [118] су применили комбиновану претходну обраду која је укључивала уситњавање, прање паром, хидролизу разблаженом киселином, екстракцију смешом метанола и толуена (1:2), тј. органосолв, и алкални третман водоник-пероксидом. Степен екстракције целулозе, хемицелулозе и лигнина био је 98%, 1,1% и 0,9%, редом (сл. 3.2). Овом комбинованом претходном обрадом, којом се уклања више од 98% лигнина, добија се целулоза велике чистоће.



Сл. 3.2 Ефекат сваке фазе комбинованог поступка обраде багазе сирка шећерца на чврсти производ, целулозу, лигнин и хемицелулозу [118]

Сува сирковина шећерца је подвргнута комбинованом поступку који укључује екстракцију водом, пресовање исцрпљеног биљног остатка, прање чврстог остатка паром, хидролизу разблаженом киселином, као и озонизацију и/или калцизацију ради детоксикације [119]. Принос укупних шећера у фазним производима обраде сирковине шећерца водом и паром, са и без накнадне хемијске деполимеризације, приказан је на сл. 3.3. Екстракција водом и пресовање обезбеђују конверзију биомасе од 23,6% у просте шећере и ослобађају мање од 1% мравље киселине као јединог микробног инхибитора. Третманом паром под оптималним

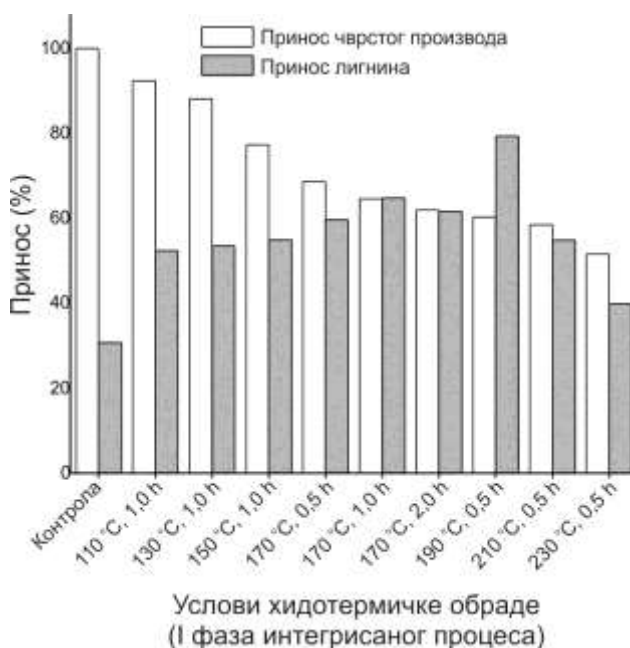
условима (215°C за 1,5 min) постиже се принос укупних шећера од 19,0% и 4,8% микробних инхибитора. То значи да је принос укупних шећера ове претходне обраде 42,6% (рачунато на суву сировину). Због присуства микробних инхибитора, раствор шећера мора да се подвргне детоксикацији озонизацијом и калцизацијом. Поред тога, добијени производи обе фазе подвргнути су хемијској деполимеризацији, да би се проверила могућност ослобађања додатних количина простих шећера из олигомерних фракција хемицелулозе. Међутим, деполимеризација је, зависно од примењених услова обраде, довела до губитка шећера (19–66%) и повећања микробних инхибитора (од 1,0% на 6,8%) због чега је она непожељна у поступку претходне обраде сировине шећерца. Према томе, мочење сировине у води (биомаса/вода 1:10, собна температура, 16 h) пре обраде паром се може сматрати погодним коракком у процесу производње биоетанола прве генерације, с тим што захтева незнатно концентрисање раствора шећера да би се постигла њихова концентрација од 110 до 120 g/l, која је погодна за индустријску употребу.



Сл. 3.3 Принос укупних шећера у фазним производима обраде сировине шећерца водом и паром, са и без накнадне хемијске деполимеризације (приноси на бази суве биомасе) [119]

За производњу ксилоолигосахарида, лигнина и ферментабилних шећера из уситњених сувих стабљика сирка шећерца, из које су претходно уклоњени воскови и скроб екстракцијом са смешом толуена и етанола (2:1, 6 h) и водом (80°C, 2 h), коришћен је интегрисани двостепени поступак који укључује хидротермичку обраду стабљика (190°C, 0,5 h) и накнадну алкалну (2% NaOH, 90°C, 2,0 h) обраду чврстог производа из претходне фазе [123]. Током хидротермичке обраде под оштријим условима долази до истовремене деполимеризације и кондензације. Сл. 3.4 показује да се принос чврстог производа смањује у опсегу 92,4-51,5 g/100 g суве биомасе како

услови хидротермичке обраде постају строжији, што се углавном приписује разградњи и солубилизацији хемицелулозе. Хидротермички процес олакшава ослобађање присутног лигнина (40,9–68,6%) накнадном алкалном обрадом у поређењу са директном алкалном делигнификацијом (30,7%), што се објашњава лабављењем збијене структуре ћелијског зида и олакшаним ослобађањем лигнина из биљне ћелије током алкалне обраде. Пораст температуре хидротермичке обраде од 110°C на 170°C током 1,0 h резултирао је повећањем приноса лигнина од 52,3% на 64,7%. Највећи принос (79,3%) и чистоћа лигнина постиже се на 190°C за 0,5 h. Међутим, када се температура хидротермичке обраде повећа на 230°C, принос лигнина се значајно смањи на 39,9%. Највећи принос алкално растворне хемицелулозе (60,6%) постигнут је на 130°C за 1,0 h [124]. Добијена хемицелулоза има линеарнију структуру и мању молекулску масу када се добија на вишој температури другог процеса, што сугерише да се њене C–O везе постепено цепају. Занимљиво је да интегрисани поступак даје хомогенију хемицелулозу у односу на хемицелулозу добијену из нетретираног материјала.



Сл. 3.4 Приноси чврстог производа и алкалног лигнина добијених у интегрисаном процесу под различитим условима хидротермичке обраде [123]

У односу на самосталну хидротермичку обраду, интегрисани поступак уклања већи део лигнина и хемицелулоза, што доводи до већег степена сахарификације [125]. Под оптималним условима интегрисаног поступка (први процес: 170°C за 0,5 h; други процес: 2% NaOH), постигнут је степен сахарификације 77,5%, што је 1,8, 2,0 и 5,5 пута веће у поређењу са супстратима добијеним само хидротермичком или алкалном обрадом и необрађеном сировином. Ова истраживања су показала да интегрисани двостепени процес омогућава ефикасну конверзију лигноцелулозног материјала у глукозу која се ферментацијом може даље конвертовати у биоетанол.

3.2.3. Физичкохемијска претходна обрада

Физичкохемијска претходна обрада комбинује физичке операције и хемијске процесе. Ове методе укључују обраду парном експлозијом, топлом водом под притиском, наткритичним CO_2 и експлозијом влакана амонијаком, као и нове технологије обраде ултразвучним или микроталасним зрачењем. Оне се у великој мери примењују у претходној обради сирове биомасе, а преглед досадашњих истраживања њихове примене дат је у табели 3.4.

3.2.3.1. Претходна обрада парном експлозијом

Претходна обрада паром, позната као парна експлозија, је краткотрајно излагање (неколико секунди) лигноцелулозне биомасе дејству засићене паре високог притиска и високе температуре ($160\text{--}260^\circ\text{C}$), ради њене деполимеризације. Да би се постигла жељена висока температура за кратко време, у реактор се најпре убризгава засићена пара високог притиска, а после третмана, притисак се снижава помоћу редукционог вентила, што изазива „експлозију“. Деполимеризација помаже у слабљењу лигноцелулозних веза, што потпомаже хидролизу целулозе. Ова метода може се извести без или са додатком неких хемикалија, као што су H_2SO_4 , H_3PO_4 или SO_2 .

Од четири различите методе претходна обрада сирове багазе, парном експлозијом су постигнуте максималне вредности конверзије (70%) и концентрације глукозе након ензимске хидролизе (25 g/l), које су око 2,5 пута веће од оних добијених из нетретиране багазе (27% и 11 g/l) [81]. Парном експлозијом биомасе сирка шећерца под оптималним условима (220°C и 7 min) постигнуте су ефикасност сахарификације од 89% и принос ксилозе од 35% (од теоријског) [126]. Такође, садржај целулозе у биомаси крмног сирка третиране парном експлозијом повећан је на 57,3%, што је имало за резултат високи принос шећера (89%) ензимском хидролизом [127].

Парна експлозија се обично комбинује са једном од хемијских метода претходне обраде. На пример, Коридор (Corredor) и сарадници [128] су третирали стабљике крмног сирка најпре са 2% H_2SO_4 на 140°C у трајању од 30 min, а затим парном експлозијом, при чему су постигнуте приноси пентоза и хексоза 94% и 72%, редом. На другој страни, Кастро (Castro) и сарадници [130] су третирали биомасу различитих варијетета сирка шећерца комбинацијом разблажене H_3PO_4 и парне експлозије, при чему је добијен чврст производ са повећаним садржајем глукана (52–55%) и лигнина (око 28%), који је у алкохолној ферментацији дао крајњу концентрацију етанола од $27,5\text{ g/l}$. Шен (Shen) и сарадници [131] су третирали багазу сирка шећерца паром на 190°C у трајању од 5 min, са и без претходне импрегнације SO_2 , при чему су постигнута максимална издвајања глукана (87%) и ксилана (72%). Накнадном ензимском хидролизом остварена је максимална конверзија глукана у глукозу (70%). Под сличним оптималним условима парне експлозије, комбиноване са импрегнацијом SO_2 , багазе сирка шећерца, Шипош (Sipos) и сарадници [132] су постигли већу конверзију целулозе (85–90%). Слично томе, Шебешћен (Sebestyén) и сарадници [133] применили су претходну обраду багазе сирка шећерца и дрвета парном експлозијом и импрегнацијом SO_2 . После пироллизе третиране биомасе, концентрација сумпора у њој је повећана, али мање него у узорцима дрвета.

Табела 3.4 Физичкохемијска претходна обрада сиркове биомасе

Поступак	Хемикалија/ концентрација	Сировина/ дозирање	Темпе- ратура, °C	Време	Оптимални услови / принос или конверзија	Примедба	Извор
Парни	Пара / 0,25 t/h	Багаза сирак шећерца / 40% w/v	160	5 min	Конверзије целулозе: 70%, глукоза: 25 g/l	Поређење поступака претходне обраде	[81]
	Пара	Крмни сирак, сирковина / 200 g	180–230	2–10 min	238°C, 6 min / 48,7% принос чврстог производа, 58,5% глукана, 4,7% ксилана, 33,8% лигнина	Оптимизација услова претходне обраде	[126]
	Пара	Крмни сирак, сирковина / 200 g	220	7 min	Садржај целулозе повећан на 57,3%, принос шећера 89%	Побољшање истовремене сахарификације и ферментације	[127]
	2% H ₂ SO ₄ + пара	Крмни сирак, стабљике и лишће (50-100 µm) / 5%	140	30 min	80-93% принос пентоза, без хексоза	Проучавање хемијског састава и продукције шећера	[128]
	1-2% H ₂ SO ₄ + пара	Крмни сирак, варијетети обичан и <i>bmr</i> (50-100 µm) / 1:10 w/v	150–160	10-20 min	- / Течни хидролизат - принос ксилозе: 95% за обичан, 91% за <i>bmr</i> ; принос глукозе: 48–49% за обичан, 37–41% за <i>bmr</i> ; принос ксилозе: 95% за обичан, 91% за <i>bmr</i> ; принос чврстог производа: 6,1–6,6 g за обичан, 6,5– 7,0 g за <i>bmr</i>	Оптимизација услова претходне обраде, поређење варијетета; детоксикација није потребна	[129]

Табела 3.4 Наставак

Поступак	Хемикалија/ концентрација	Сировина/ дозирање	Темпе- ратура, °C	Време	Оптимални услови / принос или конверзија	Примедба	Извор
Парни	0,5% H ₃ PO ₄ + пара	Сирак шећерац	190	5 min	Глукан 52-55%, лигнин око 28%, ацетати око 1,5%	Производња етанола из различитих варијетета	[130]
	SO ₂ (5% w/w, 12 h) + пара	Багаза сирка шећерца (4 mm) / 500 g	190	5 min	Макс. издвајања: 87% глюкана, 72% ксилана	Побољшање ензимске хидролизе	[131]
	Мочење (1 bar, 1 h)+ импрегнација SO ₂ (2% w/w, 30 min)+ пара	Багаза сирка шећерца	180-200	5–10 min	190°C, 10 min: конверзија целулозе 89%; 200°C, 5 min: конверзија целулозе 85–90%	Тестирање потенцијала целе биљке за производњу етанола	[132]
	Мочење (1 bar, 1 h) + импрегнација SO ₂ (2% w/w, 30 min) + пара	Багаза сирка шећерца (<0,12 mm) / -	190	10 min	Испарљив део 83,6%, био- угаљ 16,4%, садржај сумпора 172 ppm	Процена хемијских промена целулозе, хемицелулозе и лигнина	[133]
Топла вода под притиском	Шаржни реактор са мешањем (4,25% w/v чврстог)	Багаза сирка шећерца (18–40 меша) /	184	18 min,	77,2% чврстог остатка; 45,2%/0% глюкана (чврсти/течни)	Развој поступка са топлом водом под притиском са двостепеном променом протока; поређење различитих поступака	[134]
	Проточни реактор / 8–12 ml/min		180-200	15–25 min	184°C, 10 ml/min, 18 min / 74,5% чврстог остатка; 40,5%/2,7% глюкана (чврсти/течни), 5,1%/19,7% ксилана (чврсти/течни), принос фурфурала 3,33%		

Табела 3.4 Наставак

Поступак	Хемикалија/ концентрација	Сировина/ дозирање	Темпе- ратура, °C	Време	Оптимални услови / принос или конверзија	Примедба	Извор
Топла вода под притиском	Проточни реактор са степенастом променом протока / 0→30 ml/min током 8 min, затим 10 ml/min током 10 min		184	18 min	184°C, 20 ml/min током 8 min, затим 10 ml/min током 10 min / 73,4% чврстог остатка; 43%/2,3% грукана (чврсти/течни), 4,9%/20% ксилана (чврсти/течни)		[134]
	Проточни / 184°C, 20 ml/min током 8 min, затим 10 ml/min током 10 min	Багаза сирка шећерца (18–40 меша) / 20 g	184	18 min	0,1% CuCl ₂ / 67,7% чврстог остатка; 42%/2,5% грукана (чврсти/течни), 2,7%/19,7% ксилана (чврсти/течни), 13,1% лигнина	Утицај хлорида на разградњу биомасе	[135]
	Шаржни реактор са мешањем (5% w/v чврсте фазе у води) Проточни реактор са степенастом променом протока	Багаза сирка шећерца (40–60 меша), влажна / 20 g	180–200 75–235	18 min 18 min	184°C, 18 min / укупни степен издвајања ксилозе 55,6% 184°C, 20 ml/min, 8 min, и 10 ml/min, 10 min / укупни степен издвајања ксилозе 79,6%	Проучавање хемијског састава, производа хидролизе и кинетики	[136]
	Шаржни реактор са мешањем	Багаза сирка шећерца (40–60 меша) / 1:20 w/v	180	20 min	Остатак 64,1%, издвајање ксилана 75,0%, издвајање лигнина 31,9%	Утицај претходне обrade на ензимску хидролизу различитих лигноцелулозних материјала	[137]

Табела 3.4 Наставак

Поступак	Хемикалија/ концентрација	Сировина/ дозирање	Темпе- ратура, °C	Време	Оптимални услови / принос или конверзија	Примедба	Извор
Топла вода под притиском	Шаржни реактор са мешањем	Багаза сирка шећерца (18–40 меша) / 5% w/v	170–200	4–25 min	Садржај целулозе 59%, макс. конверзија целулозе 74% (190°C), концентрација етанола 53 g/l	Изводљивост истовремене сахарификације и ферментације сока	[138]
	Проточни реактор са степенастом променом протока / 0→30 ml/min током 8 min, затим 10 ml/min током 10 min	Багаза сирка шећерца (18–40 меша) / 20 g	184		Принос глукана: 59,5% Принос ксилана: 12,1%	Поређење са алкалном претходном обрадом	[87]
	Шаржни реактор са мешањем	Багаза сирка шећерца (< 1,27 mm) / 86–200 g/l	160–200	0	190°C / принос и макс. концентрација ацетона, бутанола и етанола: 0,38– 0,46 и 16,88 g/l	Утицај на бутанолну ферментацију	[139]
	Шаржни реактор са мешањем	Стабљике сирка шећерца / 1:15 w/v	110–230	0,5–2 h	170°C, 0,5 h: XOS ^a макс. принос 52,25%	Проучавање производа разградње	[140]
	Шаржни реактор са мешањем, под притиском CO ₂	Стабљике (0,39– 0,83 mm) / 1:20 w/v	180–220	0–30 min	200°C, 20 min: макс. принос укупних редукујућих шећера 81,54%	Побољшање ензимске хидролизе	[141]

Табела 3.4 Наставак

Поступак	Хемикалија/ концентрација	Сировина/ дозирање	Темпе- ратура, °C	Време	Оптимални услови / принос или конверзија	Примедба	Извор
Топла вода под притиском	Шаржни реактор са мешањем	Енергетски сирак (1–20 mm) / 1:5– 1:14 w/v са променом растварача (фурфурал и вода) / 1:8 w/v, 50:50 v/v	160-200	10–70 h	180°C, чврсто/течно 1:8, фурфурал:вода 30:70, 0,2% H ₂ SO ₄ , 30 min / укупни принос ксилозе 74,98%, издвајање лигнина 85,08%	Побољшање ензимске хидролизе целулозе и екстракције укупних шећера	[142]
		тетрахидрофуран: вода / 1:8 w/v, 50:50 v/v	180	30 h	Укупни принос ксилозе 50,24%		
		γ-валеролактон: вода			Укупни принос ксилозе 32,87%		
Експлозија влакана амонијаком (АФЕКС)	Шаржни реактор	Багазе крмног сирка и шећерца (5 mm; влага 60%, 120% и 233%) / однос багаза/агенс 1:1 и 1:2	100-140	-	Багаза крмног сирка: багаза/агенс 1:2, 120% влага, 140°C, 5 min / принос етанола 90% Багаза шећерца: багаза/агенс 1:2, 120% влага, 140°C, 30 min / принос етанола 82,2%	Оптимизација услова претходне обrade у погледу приноса шећера	[143]
Наткритични CO₂	17,5–25,0 MPa	Стабљике (0,39– 0,83 mm, влага 75%) / 6 g	50–80	12–60 h	25 MPa, 80°C, 75% влаги, 24 h / макс. принос шећера 47,5% (после ензимске хидролизе)	Оптимизација услова претходне обrade	[144]

Табела 3.4 Наставак

Поступак	Хемикалија/ концентрација	Сировина/ дозирање	Темпе- ратура, °C	Време	Оптимални услови / принос или конверзија	Примедба	Извор
Ултразвучни	Ултразвучни рог, 2,54 cm, амплитуда 75%	Зрно сирка за зрно	Собна	1–10 min	0,5% натријум додецил сулфат w/v, са 12,5 mM пуфером натријум бората, pH 10, 0,5% w/v натријум метабисулфита, 2 min / јасно чисти сиркови скробови (0,06% протеина)	Изоловање скроба уз помоћ ултразвука	[145]
	Ултразвучни рог, 1,3 cm / 750 W, 20 kHz	Брашно сирка за зрно / 30% w/v у 0,05 M ацетатном пуферу pH 6 и 200 ppm CaCl ₂	Собна	1,5 h	Степен сахарификације сирковог брашна до глукозе повећан од 74% на 90%	Побољшање приноса глукозе сирка за зрно различитог квалитета	[146]
	Ултразвучно водено купатило / 50 W, 28 kHz	Багаза сирка шећерца (177–840 µm) /			Приноси глукана, ксилана и лигнина	Производња етанола помоћу <i>Mucor hiemalis</i>	[147]
	Ултразвучни, NaOH / 12% w/v	5%	0	3 h	61,12%/12,59%/11,38%		
	Без ултразвука, NaOH				58,66%/12,72%/12,51		
	Ултразвучни, H ₃ PO ₄ / 85%	12,5%	50	30 min	54,03%/11,75%/22,88%		
	Без ултразвука, H ₃ PO ₄				52,25%/11,88%/24,17%		
	Контрола, без ултразвука и хемикалија				41,23%/17,96%/18,25%		

Табела 3.4 Наставак

Поступак	Хемикалија/ концентрација	Сировина/ дозирање	Темпе- ратура, °C	Време	Оптимални услови / принос или конверзија	Примедба	Извор
Ултразвучни	Ултразвучни + топла вода под притиском	Стабљике (1 mm) / биомаса/вода 1:9 w/w	150	30 min	Честице смањене на 10 µm; издвајање лигнина 52%; 50,6% целулозе, 21% ксилана Обрада топлом водом под притиском: 46% целулозе, 19% ксилан	Ефекат ултразвучне хомогенизације биомасе	[148]
	Ултразвучни / 90 W и 59 kHz + разблажени водени раствор амонијака / 1,0-4,0% w/w Разблажени водени раствор амонијака, без ултразвука Контрола, без ултразвука и раствора монијака	Стабљике (20–40 меша) / 1,5 g/10 ml	40-70	1–4 h	2% амонијак, 50°C, 4 h / 52,0% целулозе, 40,0% хемицелулозе, 7,8% лигнина / 53,0% целулозе, 37,0% хемицелулозе, 91,%, 9,1% лигнина 38,2% целулозе, 33,0% хемицелулозе, 91,%, 9,9% лигнина	Оптимизација услова претходне обrade у погледу приноса шећера	[149]
	Ултразвучно водено купатило / 33 kHz, са и без присуства H ₂ SO ₄ или NaOH	Стабљике (<0,6 mm) / 5%	Собна	10 min	Контрола: 70,8% холоцелулозе, 5,8% лигнина 1% H ₂ SO ₄ : 63,2% холоцелулозе, 6,5% лигнина 1% NaOH: 68,0% холоцелулозе, 6,4% лигнина	Поређење различитих метода претходне обраде	[83]

Табела 3.4 Наставак

Поступак	Хемикалија/ концентрација	Сировина/ дозирање	Темпе- ратура, °C	Време	Оптимални услови / принос или конверзија	Примедба	Извор
Микро- таласни	Микроталасни реактор, 700 W + топла вода под притиском	Багаза сирка шећерца / 6,7:1 w/w	160-210	3–30 min	210°C, 20 min / 88,66%/17,45% заостале целулозе/хемицелулозе; 0,21 g/l 5-ХМФ, 0,51 g/l фурфурала, 3,36 g/l сирћетне киселине	Оптимизација услова претходне обrade у погледу приноса шећера	[150]
	Микроталасна пећница, 1000 W + креч (0–0,2 g)	Багаза сирка шећерца (1–2 mm) / 1 g у 10 или 20 ml воде; мућкање на 50°C 5 min пре микроталасне ирадијације	-	2–6 min	0,2 g креча/20 ml воде, 4 min / макс. издвајање лигнина 58,9%	Оптимизација услова претходне обrade у погледу приноса шећера	[151]
	Микроталасни реактор, 700 W + H ₂ SO ₄ / 0–65 mM	Багаза (< 3 mm) / 16%	160–210	10 min	33 mM H ₂ SO ₄ , 210°C / конверзија хемицелулозе 97,4%, конверзија целулозе 26,6%	Оптимизација услова претходне обrade у погледу приноса етанола	[152]
	Микроталасна пећница 18–72 kJ/g суве биомасе + H ₂ SO ₄ / 10–70 g/kg	Багаза сирка шећерца (< 1 mm) / 5 g/kg	82	-	50 g/kg H ₂ SO ₄ , 180 W, 20 min (43,2 kJ/g) / принос шећера 820 g/kg	Једностепени поступак припреме и хидролизе багазе шећерца	[153]
	Микроталасни, двостепени (400 W): 1,67 M ZnCl ₂ + 1,52 M NaOH	Лишће (<1 mm) / 10% w/v	-	5 min	1,29 g/g принос редукујућих шећера	Потврда оптимизованог поступка претходне обrade лишћа шећерне репе	[154]

Табела 3.4 Наставак

Поступак	Хемикалија/ концентрација	Сировина/ дозирање	Темпе- ратура, °C	Време	Оптимални услови / принос или конверзија	Примедба	Извор
Микро- таласни	Микроталасни, 700 W + 2,0 M FeCl ₃	Лишће (<1 mm) / 5% w/v		3,5 min	0,462 g/g принос редукујућих шећера	Потврда оптимизованог поступка претходне обраде лишћа шећерне репе	[155]
	Микроталасна пећница, 200–800 W + HCl / 0–4% v/v	Отпадно лишће (1–2 mm) / 8–20% w/v	-	2–10 min	3,83% HCl, 16,66% чврсте биомасе, 600 W, 2 min / принос редукујућих шећера 9,13 g/l	Оптимизација услова претходне обраде у погледу приноса шећера и испарљивих једињења	[156]
	Микроталасни реактор, 800 W, pH 5–9 (додатком 1M HCl или 1 M NaOH)	Отпадни сок (60 меша) / 10% w/v	-	3 min	Отпадни сок два варијетета KS/CS, макс. степен конверзије: 86,9%/89,2% скроба, 64,5%/70,3% целулозе, 35,8%/19,4% хемицелулозе 15,4%/17,4% лигнина	Изводљивост продукције етанола	[157]
	Микроталасни реактор + амонијак (28% v/v) + вода 1:16	Багаза сирка шећерца (9,5–18, 4–6 и 1–2 mm) / 1:8,5	100–160	1 h	Макс. издвајање лигнина на 160°C: 46%; заостало 90% целулозе и 73% хемицелулозе у третираној багази	Ефекат разблаженог амонијака на ензимску хидролизу и принос етанола ферментацијом	[158]

Табела 3.4 Наставак

Поступак	Хемикалија/ концентрација	Сировина/ дозирање	Темпе- ратура, °C	Време	Оптимални услови / принос или конверзија	Примедба	Извор
Микро- таласни	Микроталасни цевни реактор, 3 kW, 600– 1200°C/min, 0,9 l N ₂ /min,	Пелете од сирковине (< 200 µm) (0,35 g) са додатим активним угљем (1–10% w/w)	500		Принос течног пиролитичког уља 47,8% w/w	Ефекат типа биомасе, брзине загревања и величине шарже на брзу пиролизу	[159]
	Микроталасна пећница, 180 W, са и без присуства H ₂ SO ₄ или NaOH	Стабљике (<0,6 mm) / 5%	-	3 min	Контрола: 63,8% холоцелулозе, 4,8% лигнина 1% H ₂ SO ₄ : 61,3% холоцелулозе, 7,4% лигнина 1% NaOH: 63,1% холоцелулозе, 8,8% лигнина	Поређење различитих метода претходне обраде	[83]
Зрачење тешким јонима	Јони ¹² C ⁶⁺ (80 MeV/u, 0-900 Gy, 50 keV/µm)	Сирковина сирка шећерца (0,246 mm) /	Собна	-	Повећава се индекс кристаличности; повећава се принос шећера (7,23 mg/ml) и степен ензимске хидолизе (34,43%).	Ефекат зрачења снопом тешких јона на ензимску хидролизу	[160]

^a Олигосахариди ксилозе.

3.2.3.2. Претходна обрада топлем водом под притиском

Претходна обрада топлем водом (позната као хидро термоллиза, обрада топлем водом под притиском, аквасолв, хидротермичка обрада и фракционисање водом [17]) иста је као претходна обрада паром, с изузетком да се користи вода високог притиска и температуре (до 5 МПа и 170–230°C) уместо паре. Претходна обрада топлем водом под притиском чини целулозу приступачнијом ензимима и минимизира стварање микробних инхибитора разградњом лигнина. Њоме се добија суспензија нерастворних чврстих материја обогачених целулозом и течног дела који садржи растворне шећере, растворљиву хемицелулозу, инхибиторе итд.

Обрада топлем водом под притиском је ефикасна метода претходне обраде различитих биомаса [161]. Међутим, након овакве обраде, ефикасност ензимске хидролизе зависи од структуре биомасе и концентрације чврстих материја у добијеној суспензији [137]. Тако је редослед ефикасности ензимске хидролизе неколико тестираних биомаса био: багаза сирка шећерца > багаза шећерне трске > дрво еукалиптуса при концентрацији чврстих честица од 10% и 20% промењен у багаза шећерне трске > багаза сирка шећерца > дрво еукалиптус при садржају чврстих материја од 5%. Поред тога, претходна обрада топлем водом под притиском можда није оптималан избор између различитих метода претходне обраде. На пример, због деградације полисахарида и лигнина [140], претходна обрада багазе сирка шећерца топлем водом под притиском (184°C, 18 min) је мање ефикасна од претходне обраде разблаженом алкалијом [88]. Принос олигосахарида ксилозе се смањује, а концентрације арабинозе, галактозе и разграђених производа (нарочито фурфурала) повећавају се са повећањем температуре и времена трајања третмана.

Претходна обрада топлем водом под притиском последњих година је унапређена на различите начине да би се повећала доступност шећера из багазе сирка шећерца за даљу прераду. На пример, Ји (Yu) и сарадници [134] су развили поступак са степенастом променом услова обраде топлем водом под притиском, да би побољшали издвајање укупних шећера из багазе сирка шећерца. Оптимални услови обраде топлем водом под притиском били су 184°C, 10 ml/min и 18 min. Укупни принос ксилозе је повећан са 60% за шаржни систем (184°C, 18 min) на 79,3% за степенасту обраду топлем водом под притиском (20 ml/min током 8 min, а затим 10 ml/min током 10 min). Издвајање укупних шећера након обраде са степенастом променом услова и ензимске хидролизе (72 h) био је 83,7%. У својем каснијем истраживању, Ји и сарадници [135] су повећали издвајање укупних шећера након 72 h ензимске хидролизе на 90,4% укључивањем третмана са 0,1% раствором CuCl_2 у поступак са степенастом променом оптималних услова. Пошто се само око 20% лигнина разграђује до мономерних једињења, док је остатак задржан у резидуалном чврстом делу, концентрација производа са малим садржајем лигнина у хидролизату је била мала, што је било повољно за даљу обраду. С друге стране, додавање FeCl_2 је повољно утицало на конверзију хемицелулозе у органске киселине. Иста истраживачка група утврдила је да се кинетика хидролизе хемицелулозе у реактору при степенастој промени протока одвија по моделу хомогених, узастопних реакција првог реда [136]. С друге стране, Цао (Zhao) и сарадници [141] су користили топлу воду под притиском CO_2 да припреме стабљике сирка, што је значајно повећало принос редукујућих шећера на нижој температури и за краће време због стварања угљене киселине која је деловала као катализатор.

Обрадом на 200°C током 20 min остварен је максимални принос укупних редукујућих шећера (81,54%). Даље, Ји и сарадници [142] су недавно развили нови поступак претходне обраде смешом фурфурала и воде при различитим температурама (енг. phase-exchange solvent pretreatment). Ова комбинација растварача подржава одигравање хемијске реакције у једнофазном систему и олакшава раздвајање производа. Додавање фурфурала води није значајно утицало на хидролизу ксилана, али је побољшало пренос масе и селективну расподелу шећера и лигнина између водене и органске фазе. Под оптималним условима третмана енергетског сирка, овим поступком остварен је принос укупне ксилозе 75,0% и уклањање лигнина 85,1% (табела 3.4). Погодност овог поступка је могућност рекулпације фурфурала дестилацијом.

Недавно је развијен нови поступак који укључује претходну обраду багазе сирка шећерца топлем водом под притиском, праћену ензимском хидролизом и ферментацијом бутанола [139]. Запажено је да хидролизат добијен на 200°C инхибира ферментацију бутанола, али не и хидролизат добијен на 190°C. При концентрацији чврстих материја 86–200 g/l, претходном обрадом на 190°C остварен је принос укупних шећера од 88,4 до 96,0%, што је довело до приноса ацетона, бутанола и етанола од 0,38 до 0,46, са максималном концентрацијом алкохола од 16,88 g/l.

3.2.3.3. Претходна обрада експлозијом влакана амонијаком

Метода претходне обраде експлозијом влакана амонијаком, позната као АФЕКС метода, која је слична парној експлозији, сматра се једном од најперспективнијих метода претходне обраде лигноцелулозне биомасе, јер се не ствара течни производ, што је чини потенцијално јефтинијом од осталих метода, попут обраде разблаженом киселином и парном експлозијом [143]. До сада се АФЕКС поступак користио само за претходну обраду багаза крмног и сирка шећерца [143]. Овај процес је оптимизован у погледу садржаја влаге у биомаси, односа амонијак/биомаса, температуре и контактнoг времена. За обе багазе, оптимални однос биомаса/амонијак, температура и влага били су исти (1:2, 140°C и 120%), док су оптимална контактна времена била различита (5 и 30 min, редом). Конверзија глукана и ксилана из багазе крмног и сирка шећерца била је врло ниска (конверзија глукана: 9,9% и 21,8%; конверзија ксилана: 6,6% и 13,1%, редом). Третирање обе багазе АФЕКС-поступком значајно је повећало принос мономерних шећера након ензимске хидролизе.

Квашење амонијаком је коришћено у ултразвучној [149] и микроталасној [158] обради багазе сирка шећерца. Претходна обрада разблаженим воденим раствором амонијака је дала мањи принос шећера (51,5%), у поређењу са поступком потпомогнутим ултразвуком (56,9%) [149].

3.2.3.4. Претходна обрада наткритичним CO₂

Претходна обрада наткритичним CO₂ ствара низак ниво инхибитора и уклања лигнин без присуства киселине и без корозивног дејства, па је погоднија за припрему биомасе за производњу етанола у односу на АФЕКС и парну експлозију. Максимални принос шећера из стабљика сирка претходно обрађених наткритичним CO₂ (25 МПа, 80°C) током 24 h износио је 40% [144]. Пре третмана, сувој биомаси

додата је одговарајућа количина воде да би се повећао садржај влаге на 75%. Влажење, омекшавање и бубрење лигноцелулозе помогло је продирању CO_2 у биомасу и повећало површину доступну ензимима током претходне обраде наткритичним CO_2 .

3.2.3.5. Претходна обрада ултразвучним, микроталасним или зрачењем тешким јонима

Током претходних година, ултразвучно и микроталасно зрачење се све више примењују за претходну обраду лигноцелулозне биомасе и отпадних материјала пре микробиолошке конверзије у биогорива. Поступци претходне обраде потпомогнути ултразвуком и микроталасима су нове технике за које се очекује да ће имати водећу улогу у будућности, претежно због мање потрошње енергије. Примена ултразвучног и микроталасног зрачења у претходној обради различитих биомаса за каснију хидролизу и производњу биоетанола је недавно детаљно анализирана у прегледним радовима [12, 162]. Позитивни ефекти ултразвука приписују се разарању протеинског матрикса који окружује скробна зрна и амилозолипидног комплекса под дејством ултразвука, што помаже делигнификацију и уклањање хемицелулозе и тиме повећава доступност скроба за хидролизу. Ултразвук је помогао претходну обраду отпадних материјала смањењем величине честица муља као последица распадања флокула и лизе ћелија. Поред тога, ултразвуком је побољшана солубилизација органских једињења, што је довело до ефикасније хидролизе и повећања продукције редукујућих шећера. После ових ефеката, забележени су повећани приноси биометана, биоводоника и биоетанола у процесима анаеробне дигестије и алкохолне ферментације [162]. С друге стране, микроталаси изазивају у воденом окружењу нетермичке и термичке ефекте [163], који потпомажу фрагментацију и бубрење и доводе до разбијања сложене лигноцелулозне структуре и разградње лигнина и хемицелулозе [164]. Одлике ове методе су висока ефикасност загревања, нижа потрошња енергије, убрзање реакција и с њим повезано кратко време обраде, као и једноставно руковање [12]. Кисела и алкална претходна обрада лигноцелулозне биомасе потпомогнута микроталасним зрачењем се широко користи последњих година за различите примене третиране сировине.

Ултразвук високог интензитета је већ коришћен у процесу влажног млевења за изолацију скроба из језгра сирка, при чему је добијан скроб високе чистоће [145]. Такође, ултразвучна обрада суспензије сирка пре утешњавања повећала је производњу глукозе утешњавањем и сахарификацијом [146]. Захваљујући претходној обради ултразвуком, декстрозни еквивалент производа утешњавања је повећан за 10–25%, зависно од интензитета и времена изложености ултразвуку. Поред тога, просечна величина честица сиркове биомасе у суспензији значајно се смањује, што побољшава ефикасност сахарификације за око 8%. Због тога, интеграција краткотрајне ултразвучне обраде суво млевеног зрна сирка у производњи глукозе повећава производњу етанола у каснијој фази укупног процеса, доприносећи његовој економској изводљивости. Слично томе, ултразвучна претходна обрада сиркове багазе побољшава каснију ензимску хидролизу (79–92% од теоријског приноса) и повећава принос етанола за 4,5% [147]. Још бољи резултат ензимске хидролизе добијен је комбиновањем ултразвука са NaOH у алкалном третману сиркове багазе уз помоћ ултразвука. Понекад се ултразвук комбинује с другим методама претходне обраде ради побољшања наредних фаза укупног процеса. На пример, након обраде

сирка шећерца ултразвуком и топлем водом под притиском, садржај лигнина смањен је за 52%, док се садржај целулозе и хемицелулозе повећао за 49% и 25%, редом [148]. Такође, ултразвук је комбинован са разблаженим воденим раствором амонијака у третману стабљика сирка, што је побољшало доступност целулозе у биомаси и принос шећера ензимском хидролизом (од 16,8% на 56,9%) [149].

Микроталасна претходна обрада се обично користи за побољшање других метода, као што су претходне обраде разблаженим киселинама, алкалијама, амонијаком и друге, ради побољшане производње шећера. Догарис (Dogaris) и сарадници [150] су повећали хидролизу целулозе (око 15%) и укупних полисахарида (два пута) после претходне обраде багазе сирка топлем водом под притиском потпомогнуте микроталасним зрачењем и ензимске хидролизе ослобођених олигосахарида и нерастворних чврстих супстанци у поређењу са нетретираном полазном сировином. Међутим, овим поступком изнад 180°C значајно се производе микробни инхибитори. После оптимизације претходне обраде багазе сирка шећерца микроталасним зрачењем остварен је принос шећера од 39,8 g/100 g, тј. 65,1% од теоријског приноса [151]. Са кречом је, међутим, добијен нижи принос шећера због разградње шећера. Из багазе сирка шећерца претходно обрађене са разблаженом H_2SO_4 и микроталасним зрачењем снаге 180 W, добијен је принос укупних шећера од 820 g/kg за 20 min, а затим и принос етанола од 480 g/kg (рачунато на укупне шећере) ферментацијом користећи мешовиту културу микроорганизама за 24 h [153]. Претходна обрада лишћа сирка комбинацијом смеше соли и алкалије и микроталасног зрачења побољшала је принос редукујућих шећера 1,9 пута у поређењу са раније објављеним приносима као резултат ефикасније ензимске хидролизе [154].

Припрема отпадног лишћа сирка разблаженом киселином и микроталасним зрачењем осигурала је веће концентрације укупних редукујућих шећера и глукозе, као и укупне редукујуће шећере у односу на обраду алкалијом и микроталасним зрачењем [156]. Првим поступком претходне обраде изведеним под оптималним условима остварена је концентрација укупних редукујућих шећера од 9,13 g/l. Већи принос редукујућих шећера након ензимске хидролизе (90% од теоријског приноса) добијен је, такође, од отпадног сировог луга претходно третираног микроталасима на pH 5,0 (подешено HCl) у односу на третман на pH 9,0 (подешено NaOH) [157]. Обработом багазе сирка микроталасним зрачењем и разблаженим амонијаком уклања се 48% лигнина и 35% хемицелулозе, односно добија се 0,42 g глукозе/g суве биомасе [158]. Поред тога, важно је да количине насталих инхибитора нису изазвале инхибиторни ефекат. Микроталасна обрада се, такође, користи да би се интензивирала брза пиролiza биомасе сирка, али је принос течности релативно мали (47,8%) у поређењу с другим тестираним сировинама [159].

Недавно је показано да је зрачење тешким јонима (600 Gy) ефикасан процес обраде сировине шећерца којим се побољшава ефикасност хидролизе (46,7%) и концентрација шећера (7,23 mg/ml) за 36 h [160]. Ово је објашњено разградњом аморфне области и површинске ултраструктуре, као и трансформацијом полиморфа целулозе ($I\alpha \rightarrow I\beta$).

Упркос позитивним утицајима на производњу биометана и биоводоника, резултати већине истраживања у којима је коришћена претходна обрада

потпомогнута ултразвуком пре анаеробне дигестије и тамне ферментације указују на негативну енергетску ефикасност, тј. додатне количине биометана или биоводоника као резултат третмана ултразвуком не надокнађују екстерну енергију утрошену на ултразвучно зрачење [162]. Другим речима, овај резултат компромитује енергетску ефикасност технологије и истовремено доводи у питање њену економску исплативост. Енергетска ефикасност процеса производње биоетанола алкохолном ферментацијом у којем се користи претходна обрада сировине ултразвуком не може се утврдити због недостатка потребних података.

3.2.4. Биолошка претходна обрада

За биолошку претходну обраду могу се користити ензими и микроорганизми. Ова метода најчешће следи једну или више других метода претходне обраде. Употреба ензима углавном је повезана са деполимеризацијом полисахарида (скроб, целулоза и хемицелулоза) у ферментабилне шећере, који се затим користе као супстрати у микробној производњи вредних производа. При микробној обради, производни микроорганизми се чешће узгајају на подлогама са претходно обрађеном сировом биомасом, али се она може директно ферментисати у жељене производе. Табела 3.5 даје преглед употребе биолошких метода обраде сирове биомасе у производњи биогорива.

3.2.4.1. Ензимска претходна обрада

Ензимска претходна обрада захтева мање енергије и даје веће приносе простих шећера, без стварања инхибитора, од термохемијске деполимеризације. Реакција између биомасе и ензима одвија се обично у судовима, уз мућкање, на 50°C и рН 5,0 и траје 48–96 h (табела 3.5). Неколико ензима, као што су целулазе, хемицелулазе и пектиназе, се користе за конверзију целулозе, хемицелулозе и пектина у ферментабилне шећере, док се у хидролизи скроба користе α -амилаза и глукоамилаза. Целулоза се хидролизује синергијским деловањем егзо- и ендоглуканаза. За хидролизу се обично користе комерцијални ензими. Ензими се могу произвести гајењем гљива, екстраховати из ферментационог медијума за културу и затим користити за хидролизу. На пример, када се гаји на пољопривредним остацима, гљива *Neurospora crassa* излучује ензиме ендоглуканазу, егзоглуканазу и β -глукозидазу, који учествују у деполимеризацији целулозе, као и ксиланазу и β -ксилозидазу [165]. Активности ових ензима могу се чак побољшати након припреме сирове биомасе топлотом под притиском и микроталасним зрачењем [150]. Поред тога, смеша ензима може се користити за хидролизу багазе сирка синергијским деловањем ензима произведених гљивицама *N. crassa* и *Fusarium oxysporum* [150].

У укупном процесу, ензимска хидролиза се обично поставља између фазе претходне обраде (млевење, сејање, сушење и хемијска, физичкохемијска или биолошка обрада) и фазе ферментације. Ензимска хидролиза самлевених зрна сирка зависи од величине честица, односа чврстих материја и течности и количине ензима [166]. Смањењем величине честица и повећањем односа чврстих материја и течности повећава се концентрација укупних шећера. Међутим, без обзира на количину глукоамилазе, количина α -амилазе изнад неке границе не побољшава значајно хидролизу скроба. Ензимска конверзија биомасе сирка значајно се побољшава након претходне обраде, која доводи до већих приноса ферментабилних шећера и етанола.

Табела 3.5 Биолошка претходна обрада сирове биомасе

Сировина	Поступак	Врста реактора, запремина, ml/ тип мешалице, o/min	Врста биокатализатора/ концентрација	Количина биомасе	Температура, °C	pH	Време	Примедба	Извор
Стабљике	Ситњење (<1 cm); H ₂ SO ₄ (1%, 37°C, 60 min)	Тиквице, 150 / мућкалица, 200	Комерцијална целулаза / 6,5-30 FPU/g	10–20% w/w	50	4,8	48 h	Оптимални услови: 20% биомасе, 30 FPU/g; принос укупних редукујућих шећера: 0,408 g/g	[68]
Зрно шећерца	Ситњење (0,5 mm)	-	Комерцијални ензими; α-амилаза / 20 ml/g глукоамилаза / 40 ml/g	1:3 w/v 1:3 w/v	90 55	4,5 6,0	30 min 30 min	Крајња концентрација шећера 250 g/l, 99% конверзија	[69]
Багаза шећерца	Прашкаст, разблажен NaOH (0,25 M)	Тиквице / мућкалица, 200	Комерцијална целулаза / 10–70 FPU/g чврстог	1:33,3–1:3,3 w/v	50	5,0	15 h	Оптимални услови: 1:3,33 w/v биомасе, 32,8 FPU/g чврсте фазе; глукоза: 86 g/l	
Багаза шећерца	Пресовање, испирање багазе у топлој води, пресовање, сушење (65°C), ситњење и сејање (< 0,25 mm); алкални	Епрувете / мућкалица	Комерцијални ензими: целулаза 20 FPU/g, β-глукозидаза 50 CbU/g	-	50	4,8	24 h	Побољшана ензимска хидролиза: 98% степен сахарификације глукана	[73]
Крмни, варијетети БМР и НБМР	Сушење на ваздуху, ситњење (50-100 μm), H ₂ SO ₄ + пара	Термостатирана комора / 250	Комерцијална целулаза 20 mg протеина/g целулозе	1% целулозе	50	4,8	72 h	Укупни степен сахарификације глукана: 90% за НБМР и 84% за БМР	[129]
Стабљике	Ситњење (< 1 mm), третман базом или киселином, филтрирање, испирање, сушење на ваздуху (48 h)	Тиквице, 125 / мућкалица	Комерцијална целулаза 0,6% w/v	5% w/v	50	5,4	48 h	Ензимска хидролиза биомасе третиране киселином и базом 12,3 и 49,1 g шећера/g, редом	[74]

Табела 3.5 Наставак

Сировина	Поступак	Врста реактора, запремина, ml/ тип мешалице, o/min	Врста биокатализатора/ концентрација	Количина биомасе	Температура, °C	pH	Време	Примедба	Извор
Багаза шећерца	Испирање, сушење, ситњење (40 меша), 0,5% H ₂ SO ₄	- / мућкалица, 150	Комерцијална целулаза (15 U/g) и целебиаза (60 U/g)	2,5% w/v	50	5,0	48 h	71% степен хидролизе целулозе, 78% степен хидролизе целебиаза; укупни редукујући шећери 0,523 g/g (92,2% укупних шећера после претходне обраде и ензимске хидролизе)	[75]
Љуска	Сушење на ваздуху, ситњење (< 0,5 и 0,2 mm), нетретиран или третиран киселином, сушење (70°C)	Тиквице / ротациона мућкалица, 150	Комерцијална целулаза (10 U/g), двостепена хидролиза	2% w/v	50	5,5	24 h (два пута)	Степен хидролиза и принос глукозе: 89,28% и 53,64% за двостепени процес, а 84,45% и 49,45% за једностепени процес	[77]
Сирковина	Ситњење (< 2 mm), разбл. H ₂ SO ₄ , филтрирање, испирање и сушење	Органски синтесајзер / 120	Комерцијална целулаза (6,6 or 66 FPU/g)	10% w/w	50	4,8	72 h	Сирак показује разлике у приносу глукозе из чврстих фракција различитих варијетета	[78]
Стабљике и пелете	Ситњење (3,2 и 6,5 mm), пелетирање, 2% H ₂ SO ₄	Тиквице, 125 / мућкалица 140	Комерцијална целулаза (1 ml/g целулозе)	5% w/v	50	4,8	96 h	Макс. конверзија целулозе: 87,1% (непелетирана биомаса), 91-92,5% (пелетирана биомаса)	[28]
Слама	Сушење на ваздуху, ситњење (< 1,5 mm), разбл. H ₂ SO ₄ (1% H ₂ SO ₄ , 90 min, 121°C), филтрирање, испирање водом	Тиквице / 150	Комерцијална целулаза, β-глукозидаза и ксиланаза	5% w/w	50	5,2	72 h	Макс, хидролиза целулозе 211 mg глукозе/g чврстог остатка; макс. принос укупних шећера 560 mg/g	[78]
Багаза шећерца	Сушење, ситњење (<600 mm), третман базом или киселином	Тиквице / мућкалица, 120	Комерцијална целулаза (5-25 IU/g) и β-глукозидаза (два пута више од целулазе)	7,5–17,5%	30–70	5,0	6–78 h	Оптимални услови: концентрација супстрата 15%, целулаза 20 IU/ml, 40°C, 60 h: макс. концентрација глукозе 68,41 g/ml	[80]

Табела 3.5 Наставак

Сировина	Поступак	Врста реактора, запремина, ml/ тип мешалице, o/min	Врста биокатализатора/ концентрација	Количина биомасе	Температура, °C	pH	Време	Примедба	Извор
Багаза шећерца	Пресовање, испирање топлем водом, сушење (75°C), ситњење (18 меша), разбл. H ₂ SO ₄ /креч/ пара/ јонска течност, испирање водом, сушење	Тиквице, 250 / мућкалица	Комерцијална целулаза (20 FPU/g)	10%	50	4,8	72 h	Оптимални услови: парни третман, 60 h; 70% макс. степен конверзије целулозе, 25 g/l макс. концентрација глукозе	[81]
Сирковина	Сушење (55-65°C, 2 h), ситњење (<1,5 mm), алкални третман (2% NaOH, 121°C, 60 min)	Тиквице / мућкалица, 150	Комерцијална целулаза, β-глукозидаза и ксиланаза	5% w/v	50	5,2	72 h	Макс. издвајање из третиране сирковине: 540 mg/g глукозе и 235 mg/g ксилозе; >90% степен сахарификације третираног чврстог остатка (целулаза 2,5-5 FPU/g)	[87]
Стабљике	Ситњење (< 1mm), алкални третман Ситњење (< 1mm), мочење, пелетирање, алкални третман	Коничне тиквице, 125 /мућкалица, 150	Комерцијални комплекс целулазе (5,4%) и ендоксилазе (0,6%)	10% w/v	50	4,8	48 h	Макс. принос шећера 0,80 g/g; макс. продуктивност 2,41 g/l/h Макс. принос шећера 0,84 g/g; макс. продуктивност 2,69 g/l/h	[26]
Багаза шећерца	Ситњење (18-40 меша), алкални третман / третман топлем водом под притиском	Тиквице, 500 / 200 (доливни)	Комерцијална целулаза (9,6 FPU/g)	9-30% w/v	50	5,0	До 144 h	Алкални: 36,14% ксилозе, 52,61% глукозе; топла вода под притиском: 47,78% ксилозе, 48,24% глукозе	[88]
Стабљике	Ситњење (<40 меша), алкални третман (1,7% NaOH, 4,2% биомасе, 60,4 min)	Тиквице / мућкалица, 150	Комерцијална целулаза и β-глукозидаза (90 IU/g)	-	50	4,8	24 h	Принос глукозе: 98,94% целулозе и принос ксилозе: 65,14% хемицелулозе	[89]
Сирковина	Ситњење (4-6 mm), алкални третман (1,5% NaOH, 130°C)	Тиквице / мућкалица, 55	Комерцијални комплекс ензима (40 or 80 FPU/g)	10%	55	5,0	72 h	81,26% степен сахарификације, 52,61% степен делигнификације	[90]

Табела 3.5 Наставак

Сировина	Поступак	Врста реактора, запремина, ml/ тип мешалице, o/min	Врста биокатализатора/ концентрација	Количина биомасе	Температура, °C	pH	Време	Примедба	Извор
Багаза шећерца	Ситњење (< 2 mm), креч (1,7%, 6% биомасе, 2,4 h) и алкални третман (2%, 6,8%, 2,3 h)	Тиквице, 125 / мућкалица, 100	Комерцијална целулаза (0,24 ml/g) и ксиланаза (0,25 ml/g)	10% w/v	50	4,8	48 h	Конверзија биомасе 85,6% и 92,9% за багазу третирану кречом и алкалијом	[91]
Багаза шећерца	Сушење (105°C), ситњење (60 меша), третман киселином, базом, киселином па базом или базом па киселином	Коничне тиквице, 200/ мућкалица, 200	Комерцијална целулаза (15 FPU/g)	15% w/v	50	4,7	72 h	Принос глукозе (g/g)/ концентрација (g/l): 0,14 / 17 0,14 /15,5 (1% NaOH) 0,19 / 35,5(1% H ₂ SO ₄ + 1% NaOH) 0,23 / 36,9 (1% NaOH + 1% H ₂ SO ₄)	[97]
Лишће	Двостепени: 3,53 M ZnCl ₂ -1,28% v/v H ₂ SO ₄ Комбиновани: 3,53 M ZnCl ₂ + 1,28% v/v H ₂ SO ₄	Тиквице, 100/ мућкалица, 120	Комерцијална целулаза (10 FPU/g)	10% w/v	50	4,8	72 h	0,382 g/g принос редукујућих шећера 0,318 g/g принос редукујућих шећера	[98]
Багаза шећерца	Први степен: H ₂ SO ₄ (1,5% H ₂ SO ₄ , 1:5 w/v, 33 min) Други степен: H ₂ O ₂ (4,5%, 1:16 w/v, 45 h) + NaOH (pH 11,5)	Тиквице / мућкалица, 200	Комерцијална целулаза и целебиаза	9:1 v/w	50	4,8	72 h	Глукоза: 11,55 g/l Глукоза: 65,08 g/l	[100]
Стабљике шећерца	Ситњење (0,5 mm), органосолв (50% етанол и 1% H ₂ SO ₄ , 140°C), филтрирање, испирање	Боце, 118/ мућкалица, 130	Комерцијалне целулаза (20 FPU/g) и β-глукозидаза (50 IU/g)	50 g/l	45	4,8	96 h	Макс. принос шећера: 77% од теоријског	[104]
Стабљике	Ситњење (< 2 mm), органосолв (25% бутанол, 0,5% H ₂ SO ₄ , 200°C, 60 min)	Органски синтезајзер / 1,5 × g	Комерцијална целулаза (10 FPU/g)	200 g/l	50	4,8	72 h	Принос глукозе 97%	[105]

Табела 3.5 Наставак

Сировина	Поступак	Врста реактора, запремина, ml/ тип мешалице, o/min	Врста биокатализатора/ концентрација	Количина биомасе	Температура, °C	pH	Време	Примедба	Извор
Багаза	Ситњење (0,1-1 mm), Фентонов реагенс	/ мућкалица	Комерцијалне целулаза (160 EGU/g) и целебиаза (17,2 CBU/g)	5% w/v	50	4,8	24 h	Глукоза 6,2 g/l, ксилоза 2,9%	[107]
Багаза шећерца	Ситњење (<40 меша), претходна обрада: двостепена: NaOH (2%, собна, 2 h) - H ₂ O ₂ (5%, собна, 24 h) двостепена: NaOH (2%, 121°C, 1 h) - H ₂ O ₂ (5%, собна, 24 h) аутоклав (121°C, 1 h) NaOH (2%, 121°C, 1 h) NaOH (20%, собна, 2 h)	- / мућкалица	Комерцијалне целулаза (20 FPU/g) и β–глукозидаза (40 IU/g)	2%	50	4,8	96 h	Принос укупних шећера: 76,1%, 90,9%, 10,1% 86,8% 69,6%	[109]
Сирковина	Прашката, третирана: 3% H ₂ O ₂ (pH 11,0) 1 M NaOH 1 M HCl	Тиквице, 50/ мућкалица, 100	Ксиланаза соја <i>Bacillus altitudinis</i> DHN8	2,5%	50	-	48 h	Редукујући шећери: 34,94 mg/g за 36 h 29,56 mg/g за 48 h 23,81 mg/g за 48 h	[112]
Сирковина	Ситњење (< 2 mm), јонска течност	Реактор, 1-210 l / мешалица	Комерцијални комплекс ензима (10 mg/g)	20% v/v	50	5,0	72 h	Принос глукозе: 68-88%, принос ксилозе: 57-63%, зависно од запремине реактора	[117]
Крмни, сирковина	Ситњење, парни (220°C, 7 min)		Комерцијалне целулаза (15 FPU/g) и β–глукозидаза (15 IU/g)	5% w/w	50	4,8	72 h	Степен сахарификације 89% од теоријског; степен издвајања ксилозе 35%	[126]

Табела 3.5 Наставак

Сировина	Поступак	Врста реактора, запремина, ml/ тип мешалице, o/min	Врста биокатализатора/ концентрација	Количина биомасе	Температура, °C	pH	Време	Примедба	Извор
Крмни, стабљике и лишће	Ситњење (50-100 μm), киселина + парни	Тиквице / мућкалица, 140	Комерцијалне целулаза (15 FPU/g) и β -глюкозидаза (50 IU/g)	10%	45	4,8	72 h	43-79% принос хексоза зависно од варијетета	[128]
Крмни, варијетети БМР и НБМР	Ситњење (50-100 μm), двостепена: парни + 1-2% H_2SO_4	/ мућкалица, 250	Комерцијална целулаза (20 mg протеина/g целулозе)	1% целулозе	50	4,8	72 h	Укупни степен сахарификације глукана: 90% за НБМР, 91% за БМР	[129]
Шећерац	Фосфорна киселина, парни	Кесе за замрзивач / ручно мешање сваког сата	Комерцијална целулаза (2,9-11,5 FPU/g)	10%	50	5,0	6 h	Концентрација укупних шећера 30-45 g/kg	[130]
Багаза шећерца	Ситњење (4 mm), SO_2 (5% w/w, 12 h) + парни	Тиквице, 150 / мућкалица, 150	Комерцијалне целулаза (2,5-20 FPU/g), β -глюкозидаза (40 IU/g) и ксиланаза (0-8,4 IU/g)	2-16%	50	4,8	72 h	2% супстрата, 10 FPU/g: макс. 70% конверзија глукана; 12%, 20 FPU/g: 64% конверзија глукана, 79% конверзија ксилана; 12%, 7,5 FPU/g, 10 IU/g + ксиланаза 8,4 IU/g: 80% конверзија глукана, 100% конверзија ксилана	[131]
Багаза шећерца	Мочење (1 bar, 1 h) + SO_2 импрегнација (2% w/w, 30 min)+ парни	Боце, 1 l / мешалица, 250	Комерцијални комплекс: целулаза (20 FPU/g), β -глюкозидаза (20 IU/g)	2%	50	4,8	48 h	Издвојен чврст производ: 190°C, 10 min: 89% конверзија; 200°C, 5 min: 92%, Суспензија: 190°C, 10 min: 83% конверзија; 200°C, 5 min: 86%	[132]

Табела 3.5 Наставак

Сировина	Поступак	Врста реактора, запремина, ml/ тип мешалице, o/min	Врста биокатализатора/ концентрација	Количина биомасе	Темпе- ратура, °C	pH	Време	Примедба	Извор
Багаза шећерца	Ситњење (18–40 меша), топла вода под притиском Шаржни реактор (184°C, 18 min) Проточни реактор са сталним протоком (184°C, 10 ml/min, 18 min) Проточни реактор са степенастом променом протока (184°C, 20 ml/min током 8 min, затим 10 ml/min током 10 min)	Тиквице, 250/ мешалица	Комерцијална целулаза (40 FPU/g)	5% w/v	50	4,8	72 h	26,8% принос глукозе; 62,4% принос укупних шећера 31,0% принос глукозе; 75,9% принос укупних шећера 36,7% принос глукозе; 83,7% принос укупних шећера	[134]
Багаза шећерца	Ситњење (18–40 меша), топла вода под притиском (184°C, 20 ml/min током 8 min, затим 10 ml/min током 10 min) + 0,1% CuCl ₂	Тиквице, 250/ мешалица	Комерцијална целулаза (40 FPU/g)	5% w/v	50	4,8	48 h	41,3% принос глукозе, 90,4% принос укупних шећера	[135]
Багаза шећерца	Ситњење (40–60 меша), топла вода под притиском	/ мућкалица, 150	Комерцијална целулаза (40 FPU/g)	5–20% w/v	50	4,8	72 h	10%: око 30% конверзија глукана, 23 g/l концентрација шећера	[137]
Високотонажни	Ситњење (1–20 mm), топла вода под притиском са изменом растварача (фурфурал и вода): 180°C, чврсто: течно 1:8, фурфурал:вода 30:70, 0,2% H ₂ SO ₄ , 30 min -	Тиквице, 250/ мешалица	Комерцијална целулаза (40 FPU/g)	5% w/v	50	4,8	72 h	Са киселином: 99,6% разградња целулозе, 94,0% издвајање укупних шећера Без киселине: 91,2 разградња целулозе, 80,0% издвајање укупних шећера	[142]

Табела 3.5 Наставак

Сировина	Поступак	Врста реактора, запремина, ml/ тип мешалице, o/min	Врста биокатализатора/ концентрација	Количина биомасе	Температура, °C	pH	Време	Примедба	Извор
Багаза шећерца	Ситњење (5 mm), мочење (60-233%), АФЕКС: 1:2 течно/чврсто, 120% влаге, 140°C, 30 min	Вијале, 20/ мућкалица, 150	Комерцијалне целулаза (31,3 mg/g) и β -глюкозидаза (17,1 mg/g); допуна ксиланазом	1% глукан	50	4,8	72 h	80% конверзија глукана, 90% конверзија ксилана, 82,2% принос етанола	[143]
Багаза крмног	АФЕКС: 1:2 течно/чврсто, 120% влаге, 140°C, 5 min							90% принос етанола; дозирање ксиланазе побољшава конверзију глукана и ксилана за око 3% и 7%, редом	
Стабљике	Ситњење (0,39–0,83 mm), мочење (75%), АФЕКС (25 МПа, 80°C, 24 h)	Коничне тиквице, 100/ мућкалица, 100	Комерцијална целулаза (31,3 mg/g)	0,5% w/v	50	4,8	48 h	47,5% макс. принос шећера	[144]
Багаза шећерца	Ситњење (177–840 μ m), ултразвучни (50 W, 28 kHz) Ултразвук са NaOH Без ултразвука, NaOH Ултразвук са H ₃ PO ₄ Без ултразвука, H ₃ PO ₄ Контрола, без ултразвука и хемикалија	Боце, 115 ml/ мућкалица 120	Комерцијалне целулаза (20 FPU/g) и β -глюкозидаза (50 IU/g)	20 g/l	45	4,8	24/72 h	Принос (% од теоријског) 87%/92% 80%/92% 79%/81% 79%/79% 43%/65%	[147]
Стабљике шећерца	Ситњење (1 mm), ултразвук + топла вода под притиском	- / мућкалица, 125	Комерцијални комплекс: целулаза, β -глюкозидаза и ксиланаз	-	50	4,8	96 h	82-84% конверзија целулозе, 48% конверзија хемицелулозе	[148]
Стабљике	Ситњење (20–40 меша), ултразвук + разбл. водени раствор амонијака (2%, 50°C, 4 h)	Коничне тиквице, 50/ мућкалица, 100	Комерцијална целулаза (8 mg/ml)	2% w/v	50	4,8	48 h	56,9% принос шећера; 51,5% (без ултразвука); 36,5% (са ултразвуком, без амонијака); 16,8% (контрола)	[149]

Табела 3.5 Наставак

Сировина	Поступак	Врста реактора, запремина, ml/ тип мешалице, o/min	Врста биокатализатора/ концентрација	Количина биомасе	Температура, °C	pH	Време	Примедба	Извор
Багаза шећерца	Микроталасна + топла вода под притиском	- / мућкалица, 250	<i>F. oxysporum</i> и <i>N. crassa</i> (72 EGU/g)	8% w/v	30	5,5	96 h	26,7% макс. конверзија целулозе, 36,8% конверзија укупних полисахарида Комбиновани процес: 7,1-9,4 g/l глукозе, 1,3-2,8 g/l ксилозе, 4,8-9,9 g/l ксилобиозе	[150]
Багаза шећерца	Ситњење (1-2 mm), микроталасна + креч	Тиквице, 125/ мућкалица, 100	Комерцијална целулаза (0,24 ml/g)	1% w/v	50	4,8	48 h	0,1 g креча, 10 ml, 4 min/ макс. принос шећера 32,2% (52,6% од теоријског) Без креча / принос шећера 39,8% (65,1% од теоријског)	[151]
Лишће	Ситњење (60°C, 72 h), ситњење (<1 mm), микроталасна (400 W, 5 min) двостепена: 1,67 M ZnCl ₂ + 1,52 M NaOH	Тиквице, 100/ мућкалица, 120	Комерцијална целулаза (10 FPU/g)	10% w/v	50	4,8	72 h	1,29 g/g принос редукујућих шећера	[154]
Лишће	Микроталасна (700 W, 3,5 min) + 2,0 M FeCl ₃	Тиквице, 100/ мућкалица, 120	Комерцијална целулаза (10 FPU/g)	10% w/v	50	4,8	72 h	0,462 g/g принос редукујућих шећера	[155]
Џибра	Сушење (60°C), ситњење 60 меша), микроталасна (400 W, 5 min)	/ мућкалица, 130 × g	Комерцијалне целулаза (25 FPU/g) и целебиаза (30 IU/g)	-	50	4,8	48 h	Принос шећера: 331,1 mg/g за варијетет KS, 341,3 mg/g за варијетет CS	[157]
Багаза шећерца	Ситњење (1–2 mm), микроталасна + разбл. водени раствор амонијака (130°C, 1 h)	Тиквице, 1 l / мућкалица, 200	Комерцијалне целулаза (60 FPU/g) и целебиаза (64 CBU/g)		55	4,8	24 h	Макс. принос глукозе 0,42 g/g, макс. принос етанола 0,21 g/g	[158]

Табела 3.5 Наставак

Сировина	Поступак	Врста реактора, запремина, ml/ тип мешалице, o/min	Врста биокатализатора/ концентрација	Количина биомасе	Температура, °C	pH	Време	Примедба	Извор
Стабљике шећерца	Сушење (собна), ситњење (<80, 20-80, >20 меша), ФГЧП ^a (65-86% влаге), анаеробно	Тиквице, 250/	<i>M. indicus</i> (0,001-5 g/l)	35%	28–36	5,5	96 h	32°C, 80% влаге, 20–80 меша, концентрација гљивице 5 g/l / макс. принос етанола 0,48 g/g	[167]
Багаза шећерца	Ситњење (40°C, 72 h), ситњење (<5 mm), ФГЧП (75% влаге) CuSO ₄ и гална киселина (4,4 µM)	Тиквице, 250/ без мешања	<i>C. versicolor</i> (2 ml)	5 g/13,5 ml	27,5	-	20 дана	Оптимална комбинација (µmol/g) [168] синрингинске киселине 8,8, галне киселине 2,2 и CuSO ₄ 8,8: макс. разградња лигнина 45,8%, највећи однос разградње лигнина и губитка целулозе 4,67 и губитак целулозе 9,81%,	[168]
Багаза шећерца третирана поступком ФГЧП	Ситњење (40°C, 72 h), ситњење (<5 mm), ФГЧП (75% влаге) CuSO ₄ и гална киселина (4,4 µM)	Тиквице, 250/ мућкалица, 165	Комерцијалне целулаза (10 FPU/g) и β–глюкозидаза (20 IU/g)	1% w/v	45	4,8	108 h	Принос глукозе нетретиране, третиране без додатака и са комбинованим додацима: 162,7, 189,3 и 395,8 mg/g, редом	[168]
Багаза шећерца	Ситњење (40°C, 72 h), ситњење (<5 mm), ФГЧП (75% влаге) CuSO ₄ и синрингинска киселина (4,4 µM)	Тиквице, 250/ без мешања	<i>C. versicolor</i> (2 ml)	5 g/13,5 ml	27,5	-	20 дана	Оптимална комбинација (µmol/g) [169] синрингинске киселине (4,4) и CuSO ₄ (4,4): макс. разградња лигнина 35,9%, највећи однос разградње лигнина и губитка целулозе 3,07 и губитак целулозе 9,81%,	[169]
Багаза шећерца третирана поступком фунгалне ферментације на чврстој подлози	-	Тиквице, 250 ml/ мућкалица, 165	Комерцијална целулаза (10 FPU/g) и β–глюкозидаза (20 IU/g)	1% w/v	45	4,8	108 h	Принос глукозе: 362,8 mg/g	

Табела 3.5 Наставак

Сировина	Поступак	Врста реактора, запремина, ml/ тип мешалице, o/min	Врста биокатализатора/ концентрација	Количина биомасе	Темпе- ратура, °C	pH	Време	Примедба	Извор
Багаза шећерца	Ситњење (40°C, 72 h), ситњење (<5 mm), ФГЧП (75% влаге) CuSO ₄ и гална киселина (4,4 µM)	Тиквице, 250/ без мешања	<i>C. versicolor</i> (2 ml)	5 g/13,5 ml	27,5	-	20 дана	Највећи однос разградње лигнина и губитка целулозе: 2,33; 31,1% лигнин/ 13,3% целулозе/ 24,8% разградње хемицелулозе	[170]
Багаза шећерца	Ситњење (40°C, 72 h), ситњење (<5 mm), ФГЧП (75% влаге)	Биореактор са мрежастим подовима	<i>C. versicolor</i> (2 ml)	25 g/72 ml	27,5	-	20 дана	Разградња лигнина 46,09%, однос разградње лигнина и губитка целулозе 5,98, губитак целулозе 7,7%	[171]
Багаза шећерца третирана поступком фунгалне ферментације на чврстој подлози		Тиквице, 250/ мућкалица, 165	Комерцијалне целулаза (10 FPU/g) и β–глюкозидаза (20 IU/g)	1% w/v	45	4,8	108 h	Принос глукозе из багазе шећерца нетретиране, третиране у биореактору (контрола) и третиране у биореактору (оптимални услови: окца сита 0,4 mm и проток ваздуха 0,2 l/min): 162,7, 251,3 и 402,9 mg/g, редом	

^a ФГЧП - Ферментација гљивицама на чврстој подлози.

Одвајање чврсте и течне фазе пре ферментације унапређује ефекте целог процеса. Течна фаза се може користити за производњу биоетанола или целулазе или се може трансформисати у друге вредне производе, док се чврста фаза може подвргнути ензимској хидролизи, а потом алкохолној ферментацији.

3.2.4.1. Фунгална претходна обрада

Биолошка претходна обрада користи природне микроорганизме, попут влажне трулежи и смеђе-беле гљиве, који имају ензиме који могу уништити ћелијски зид лигноцелулозне биомасе. На пример, влажне и мрко-беле гљиве трулежнице продукују ензиме који разграђују лигнин, као што су лигнин пероксидазе, манган пероксидазе, арил алкохол оксидаза, полифенол оксидазе и лаказе. Стога су ове беле и влажне гљиве трулежнице најкорисније за разградњу лигнина, док смеђе гљиве трулежнице углавном нападају целулозу [19]. Лигнин у биомаси се разграђује специфичним редоследом реакција синергијским и кооперативним деловањем лигнолитичких и целулолитичких ензима које продукују гљивице. Биоделигнификација директно утиче на добијање ферментабилних шећера, чиме значајно повећавају њихов принос. С друге стране, гљива *N. crassa* може да конвертује ксилозу [172], целулозу и хемицелулозу [173] у етанол. Сви ови процеси су нешкодљиви за животну средину, не стварају нежељене производе и троше мање енергије од осталих поступака претходне обраде, али су скупи због врло мале активности ензима и дуготрајности.

Претходна обрада стабљика и багазе сирка шећерца гљивицама је мање истраживана од ензимског третмана (табела 3.5). Ензимска хидролиза помоћу комерцијалних целулаза и β -глюкозидаза примењује се након гљивичне обраде багазе сирка шећерца. Ферментација гљивицама на чврстој подлози је недавно коришћена за претходну обраду сиркове биомасе за производњу етанола употребом гљива *Mucor indicus* [167] и *Coriolus versicolor* [168–171]. Ове гљивице могу да разграде и користе лигнин. Претходна обрада гљивицама помаже истовремену сахарификацију и ферментацију заостале чврсте фазе, чиме побољшава принос етанола.

Молаверди (Molaverdi) и сарадници [167] су гајили гљивицу *M. indicus* на сувим стабљикама сирка шећерца при различитим условима почетне концентрације гљивичне биомасе, температуре, влаге и величине биљних честица, ради добијања етанола. Овим поступком ферментације на чврстој подлози су глукоза и фруктоза готово потпуно искоришћене за 48 h. Максимални принос етанола (0,48 g/g утрошених шећера) добијен је гљивичном обрадом са инокулумом 5 g/l на 32°C при 80% влаге и величини честица 20–80 меша. Након тога, заостала чврста фаза подвргнута је истовременој сахарификацији и ферментацији без додавања свежег инокулума. Принос етанола од 85,6% под оптималним условима (50 g глукана/l, 15 FPU целулазе, 30 IU β -глюкозидазе/g глукан, 37°C), постигнут је за 48 h. Овим поступком повећан је принос етанола са 20% на 85%.

Мишра (Mishra) и сарадници [168] су повећали производњу више лигнолитичких ензима помоћу *C. versicolor* додатком суплемената CuSO_4 , сиригинске киселине и галне киселине у гљивичном третману багазе сирка шећерца. CuSO_4 повећава активност лаказа и полифенил оксидазе, сиригинска

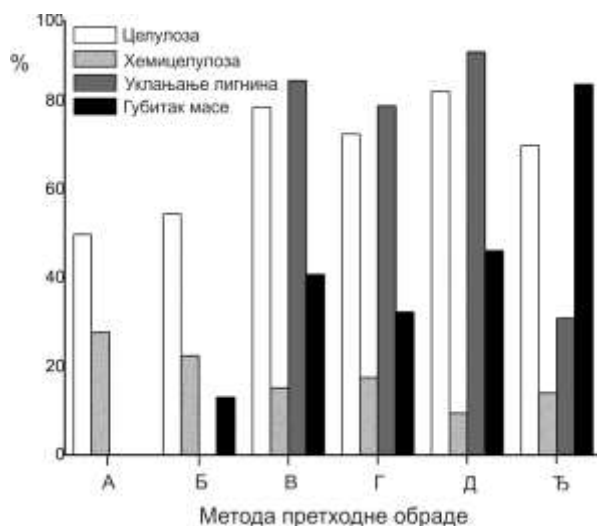
киселина повећава активност лигнин пероксидазе, арил алкохол оксидазе и лаказе, док гална киселина повећава активност манган пероксидазе. Сваки суплемент побољшава разградњу лигнина и селективност у поређењу са контролом, када они нису додати. Овим суплементима обезбеђују се максимална разградња лигнина око 22–25% и мали губици целулозе, док су вредности селективности 1,15, 0,89, и 0,75, редом. Међу тестираним сојевима, гљивица *C. versicolor* је изабрана за претходну обраду багазе сирка шећерца уз додатак наведених суплемената због њене високе селективности (0,65 после 20 дана). Допатак CuSO_4 од 2,2 mmol/g биомасе обезбеђује максималну деградацију лигнина (24,8%) уз губитак целулозе од 21,6% и селективност 1,15. Оптимална комбинација суплемената је вишеструко повећала продукцију лигнолитичких ензима, што је синергијским дејством довело до највећег степена деградације лигнина (2,3 пута) и селективности (7,1 пута). Принос ферментабилних шећера ензимском хидролизом претходно обрађене багазе је повећан 2,43 пута. Сирингинска киселина и CuSO_4 , додати заједно (по 4,4 mmol/g), повећали су активности лигнолитичких ензима синергијским дејством, а као последицу и већу максималну разградњу лигнина (35,9%) и највећу селективност (3,07) [169]. Слично томе, комбиновање галне киселине и CuSO_4 даје максималну деградацију лигнина (31,1%) и селективност 2,33 [170]. Због наведених позитивних резултата, ова техника се може предложити за фунгалну претходну обраду сиркове биомасе ферментацијом на чврстој подлози. Ову препоруку је недавно потврдила иста истраживачка група, која је применила ову технику за обраду багазе сирка шећерца ферментацијом на чврстој подлози помоћу *C. versicolor* у биореактору са ситастиим тавама [171]. Повећана продукција лигнолитичких ензима је довела до високе разградње лигнина од 46,09%, високом селективношћу од 5,98 и малим губитком целулозе од 7,73%, док је ензимска хидролиза претходно обрађене багазе дала већи принос ферментабилних шећера (~ 2,47 пута).

Сје (Xie) и сарадници [174] су показали да је сој гљивице *Cunninghamella echinulata* FR3 користио лигнин, целулозу и хемицелулозу и акумулирао висок ниво липида током конверзије свих тестираних узорака сирка, што указује на његов потенцијал за конверзију биомасе без хемијске обраде. Уклањање лигнина било је од 30% и зависи од типа сирка. Генерално, овај сој расте брже и даје већу гљивичну биомасу на мутантима сирка *bmr*. Такође, нису утврђене значајне разлике у расту гљивице и производњи липида када је сој FR3 гајен на дивље-растућем сирку, претходно обрађеним киселином, и необрађеној сирковини двоструког мутанта сирка *bmr6/bmr12*.

3.2.5. Поређење различитих метода претходне обраде

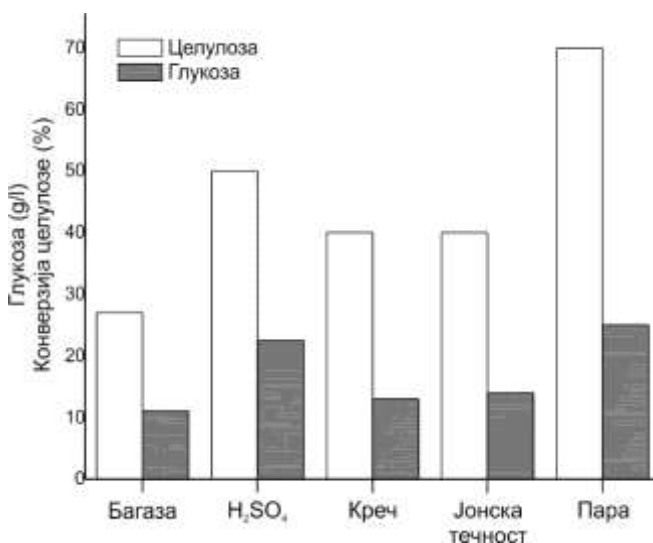
Истраживачи су ретко поредили различите методе претходне обраде исте биомасе сирка, и то са претходном обрадом киселинама или базама. До сада, само су методе претходне обраде H_2O_2 [112], јонском течношћу, паром [81], ултразвучним [147] и микроталасним [83] зрачењем поређене са претходном обрадом киселинама или базама. Тако су Адхиару (Adhyaru) и сарадници [112] упоредили пет поступака претходне обраде багазе сирка шећерца: а) потапање најпре у 2% NaOH , а затим у 5% H_2O_2 , б) потапање најпре у 2% NaOH у аутоклаву, а затим у 5% H_2O_2 , в) потапање у 2% NaOH у аутоклаву, г) потапање у 20% NaOH и д) третман у аутоклаву (без додавања хемикалија). Међу овим поступцима, као што се види на сл. 3.5, најбољи резултат је постигнут комбиновањем обраде разблаженим NaOH у

аутоклаву, а затим у 5% H_2O_2 , којом је постигнут највећи степен хидролизе целулозе (74,3%), принос укупних шећера (90,94 g/100 g суве материје) и концентрација етанола (6,12 g/l).



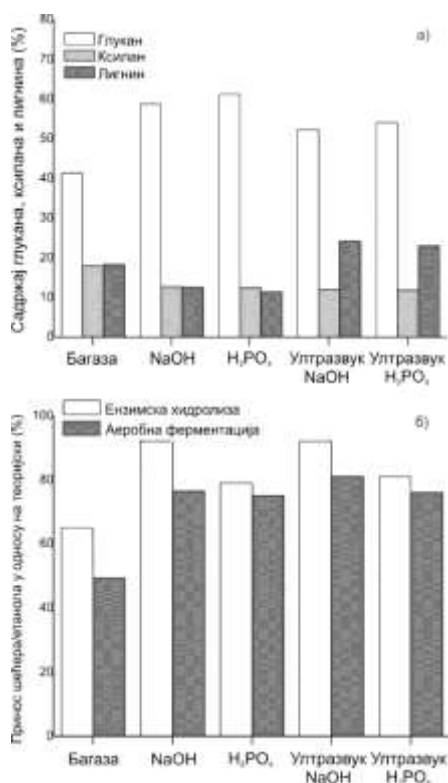
Сл. 3.5 Поређење различитих метода претходне обраде багазе сирка шећерца: а) контрола (без обраде), б) обрада у аутоклаву (без додавања хемикалија), в) обрада 2% NaOH у аутоклаву, г) потапање у 2% NaOH, а затим у 5% H_2O_2 , д) потапање у 2% NaOH у аутоклаву, а затим у 5% H_2O_2 и ђ) потапање у 20% NaOH [112]

Између претходне обраде багазе сирка шећерца разблаженом киселином (1% H_2SO_4), кречом (1,5%), јонском течношћу [BMIM] Cl и паром, с обзиром на резултате ензимске хидролизе обрађене сировина, обрада паром је најефикаснија метода, а следи разблажена киселина [81], као што се види на сл. 3.6.



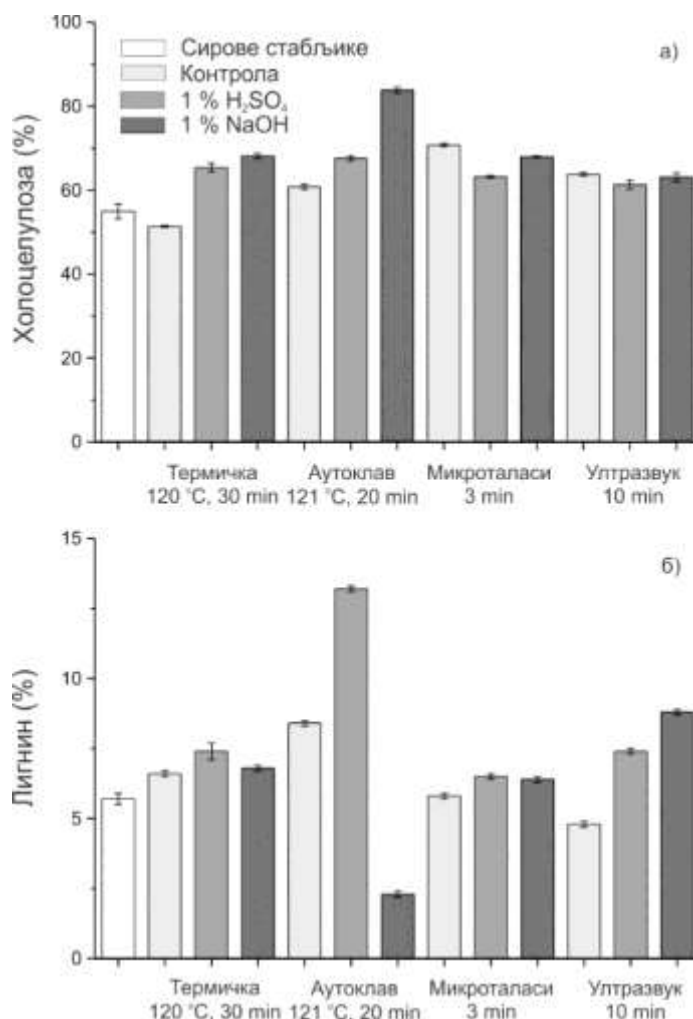
Сл. 3.6 Утицај различитих метода претходне обраде багазе сирка шећерца на конверзију целулозе и концентрацију глукозе после 60 h ензимске хидролизе (10% багазе, 20 FPU/g суве багазе, pH 4,8 и 50 °C [81])

Ултразвучно зрачење значајно утиче на претходну обраду багазе сирка шећерца помоћу NaOH или H₃PO₄ у односу на састав чврстог производа, принос шећера у ензимској хидролизаци и принос етанола у аеробној ферментацији хидролизата помоћу гљивице *Mucor hiemalis* [147]. Као што се види на сл 3.7а, претходном обрадом значајно се повећава садржај глукана свим методама, при чему ултразвук доприноси овом повећању од 4,3% код алкалне и 5,9% код киселе обраде. Садржај ксилана и других полисахарида (манан, галактан и арабинан) и кисело растворног лигнина опада после претходне обраде и ово смањење је веће код примене ултразвука. Садржај укупног лигнина опада хемијском обрадом, али се повећава ако је она потпомогнута ултразвучним зрачењем као резултат повећања садржаја кисело растворног лигнина. Степен ензимске хидролизе се повећава хемијском обрадом, с тим што ултразвучно зрачење има миноран позитиван утицај на принос шећера (сл. 3.7б). Највећи принос шећера постиже се са чврстим производом из алкалне обраде (92% за 72 h). И принос етанола у аеробној ферментацији хидролизата добијеног свим коришћеним методама претходне обраде багазе повећава се у односу на принос из хидролизата нетретираних багазе. Ултразвучно зрачење побољшава принос етанола из алкалног хидролизата од 76,5% на 81,9%, док нема утицаја на принос етанола из киселог хидролизата.



Сл. 3.7 Утицај методе претходне обраде багазе сирка шећерца на а) садржај полисахарида и лигнина у чврстом производу и б) приносе (у односу на теоријски) шећера после 72 h ензимске хидролизе и етанола у аеробној ферментацији на хидролизату помоћу гљивице *M. hiemalis* (алкална: 5% суспензија, 12% NaOH, 0°C, 3 h; кисела: 12,5% суспензија, 85% H₃PO₄, 50°C, 30 min; ултразвучно зрачење: 28.0 kHz, 50 W) [147]

У циљу избора најефикасније методе претходне обраде отпадне стабљике сирка, Џамалдхин (Jamaldheen) и сарадници [83] су поредили обраде на повишеној температури (120°C), у аутоклаву (121°C, 103,4 КПа, 30 min), и микроталасним и ултразвучним зрачењем у присуству воде, разблажене H₂SO₄ или NaOH у односу на садржаје холоцелулозе и лигнина. Као што се види на сл. 3.8, најповољнија је обрада у аутоклаву којом се уклањају лигнин и друге незначајне компоненте и повећава садржај холоцелулозе 1,6 пута (85,7%) у односу на необрађену биомасу (55%). Ова претходна обрада повољно утиче на ензимску хидролизу пошто се принос глукозе из обрађене стабљике (34 mg/g) повећава 1,5 пута у односу на принос из сирове биомасе (22,4 mg/g).



Сл. 3.8 Утицај методе претходне обраде отпадне стабљике сирка на принос а) холоцелулозе и б) лигнина [83]

Све методе претходне обраде биомасе имају своје предности и недостатке зависно од потенцијалне употребе биомасе сирка и врсте биогорива, као што се може видети у табели 3.6.

Табела 3.6 Поређење различитих метода претходне обраде биомасе

Општа метода	Специфична метода	Предност	Недостатак
Физичка	Механичко уситњавање	Смањење величине честица које повећава површински контакт и смањује степен полимеризације и ограничења преноса масе и топлоте у процесу претходне обраде и производње Могућа комбинација с другим методама претходне обраде с циљем постизања бољих приноса ферментибилних шећера или уља у ензимској хидролизи или екстракцији и смањења времена обраде и потрошње енергије	Велика потрошња енергије
	Пелетирање	Повећава насипну густину биомасе, смањује трошкове транспорта, побољшава могућност складиштења и може утицати на хемијски састав и принос ферментабилних шећера	Релативно велики трошкови енергије, који повећавају цену крајњег производа
	Екструдирање	Брзо мешање, краће контактено време, умерена температура, без фурфурала, без прања и кондиционирања Могућност континуалног рада Нема губитка чврстих материја нити опасних отпадних вода	Потребна су истраживања да би се развио процес конкуритиван са трошковима Висока улазна енергија Велики трошкови за машине и њихово одржавање
Хемијска	Кисела хидролиза	Висока ефикасност хидролизе хемицелулозе	Киселине су, већином, токсичне, корозивне и хазардне
		Смањени отпор биомасе издвајању шећера за ферментацију	Реактори морају бити отпорни на корозију
	Алкална хидролиза	Ниже реакционе температуре и притисци у поређењу с другим третманима Слабо формирање инхибитора при разградњи угљених хидрата	Киселину треба рекупирати после хидролизе, да би процес био економски одржив На ниским температурама потребна је већа концентрација алкалног раствора и дуже време реакције Веоманиска рекуперација алкалног агенса

Табела 3.6 Наставак

Општа метода	Специфична метода	Предност	Недостатак
Хемијска	Оксидативни третман (H_2O_2)	И хемицелулоза и лигнин могу се издвојити у великим количинама из хидролизата фракционим таложењем	Контрола температуре и рН је потребна да би се избегло распадање оксиданса у више реакционих врста које могу разградити угљене хидрате и формирати инхибиторе
	Оксидативни третман (O_3)	Реакције озонирања се обично изводе на собној температури и притиску, чиме се смањују оперативни трошкови и потрошња енергије Селективна разградња лигнина, ограничена разградња хемицелулозе и без промене садржаја целулозе Не настају токсични споредни производи у чврстом остатку (углавном карбоксилне киселине) Остаци су биоразградиви Једноставна конверзија озона у кисеоник помоћу катализатора или повећањем температуре	Важно контролисати молекулски озон који је најактивнија врста према лигнину Избећи стварање реактивнијих врста, као што су радикали, које могу да реагују са лигнином и угљеним хидратима, смањујући њихов крајњи принос, и створе инхибиторе
	Органосолв	Високо вредни споредни производи (тј. чисти лигнин) Целулоза расположива за биолошке процесе уз умерене трошкове и ограничено формирање инхибитора	Скупља од других технологија, на пример, од парне експлозије и хидролизе разблаженим киселинама
	Јонске течности	Веома ефикасна метода за модификацију ћелијског зида Могућа рекулпација и поновна употреба до 4–5 пута без утицаја на принос шећера	Још није довољно развијена за производњу биоетанола Јонске течности су веома скупе и нису биоразградиве Резидуална јонска течност негативно утиче на активност ензима
Физичко-хемијска	Парна експлозија	Мала потрошња енергије у поређењу са механичким млевењем Нема негативних утицаја на животну средину Према трошковима, један од најефикаснијих процеса	Непотпуно разарање матрикса лигнин-угљени хидрат Разарање дела ксилозне фракције Стварање инхибитора (деривати фурана, слабе киселине и фенолна једињења)

Табела 3.6 Наставак

Општа метода	Специфична метода	Предност	Недостатак
Физичко-хемијска	Топла вода под притиском	Није потребан катализатор Висок степен издвајања хемицелулозе Мала цена реактора, са минималним осетљивошћу на корозију	Велика потрошња воде и енергије због високе температуре (140°C) и притиска (изнад притиска засићене паре), што ограничава комерцијализацију
	Експлозија влакна амонијаком (АФЕКС)	Амонијак није корозиван Једноставно издвајање амонијака због велике испарљивости Нема стварања инхибитора Нису потребне ситне честице Релативно ниска температура (90°C) и pH < 12	Амонијак се мора рециклисати, да би процес био економски оправдан Високи оперативни трошкови због трошкова амонијака и процеса рециклисања
	Наткритични CO ₂	Нема потребе за неутрализацијом хидролизата Умерене температуре па су мали губици производа због стварања инхибитора Јефтинији од поступка АФЕКС	Високи оперативни трошкови због опреме високог притиска
	Ултразвучно/микроталасно зрачење	Ултразвучно разарање протеинског матрикса око гранула скроба и амилозно-липидног комплекса повећава расположивост скроба за хидролизу Микроталаси изазивају бубрење и фрагментацију, што разара лигноцелулозну структуру и разграђује лигнин и хемицелулозу	Већи капитални и оперативни трошкови Није изводљив на индустријском нивоу
Биолошка	Биолошки	Мала потрошња енергије Нормални услови температуре и притиска Без употребе хемикалија	Дуже време реакције и мали проценат хидролизе у поређењу с другим методама

Најбољи начин претходне обраде зависи од својстава и расположивости биомасе, доступности финансијских средстава и негативних утицаја њене примене на животну средину. Пожељно је да се поступак претходне обраде биомасе одвија под благим до умереним процесним условима, јер ће умањити нежељену и штетну разградњу шећера до инхибитора и смањити почетне капиталне трошкове [175]. Фаза претходне обраде биомасе је релативно скупа [176] и чини чак 18% укупних трошкова производње биоетанола [177–179]. Повећање приноса шећера побољшаном претходном обрадом сировине умањиће трошкове свих осталих фаза

производње биогорива, што ће смањити укупне трошкове производње биогорива [12].

3.3. Детоксикација хидролизата

Већина поступака претходне обраде сирка ствара потенцијално токсична једињења, попут фурфурала из пентозних шећера и 5-ХМФ из глукозе, који инхибирају раст микроба и узрокују мали принос производа током биопроцеса. Најбоље решење овог проблема је оптимизација услова претходне обраде сирове биомасе с циљем постизања максималног приноса шећера уз минимално стварање инхибитора [72]. Ово је потврђено у случају хидролизата биомасе генетски модификованих варијетета сирка са малим садржајем лигнина, који је добијен под оптималним благим условима киселе хидролизе [82]. Други начини детоксикације хидролизата су поступци уклањања инхибитора микробног раста прекомерном калцизацијом (*overliming*), адсорпцијом активним угљем, јонском разменом и мембранском сепарацијом. Прекомерна калцизација се најчешће користи због економичности поступка упркос значајним губицима шећера (15–30%) [180]. Могући су и неки сложени поступци, као што су генетске модификације микроорганизама, адаптација микроорганизама на прехидролизат, јоно-измењивачка хроматографија и друге. Без обзира на примењену методу, детоксикација хидролизата чини целокупан процес веома скупим [181].

Прекомерна калцизација је добро познат и најјекономичнији поступак детоксикације киселих хидролизата, којим се уклањају фурфурал и 5-ХМФ. Њени главни недостаци су губитак шећера при вишем рН и неефикасност у уклањању органских киселина, као што су мравља и сирћетна киселине. Ове слабе органске киселине и деривати фурана уклањају се таложењем са $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у облику њихових соли. После прекомерне калцизације, формиран муљ се одваја од течног дела, коме се подешава рН. Овај кондициониран течни део хидролизата се концентрише под вакуумом и стерилише филтрацијом, а затим се користи за ферментацију. Ефикасна детоксикација хидролизата стабљика сирка после третмана разблаженом H_2SO_4 постиже се додавањем креча до рН 11,5 када се уклања 23,7% фурфурала, 20% 5-ХМФ, 11,9% мравље киселине, 12,9% сирћетне киселине и 20% укупних фенолних једињења [71]. Помоћу *Pichia stipitis* постиже се највећа конверзија овог кондиционiranог хидролизата у етанол (91%). Иста истраживачка група је оптимизовала претходну обраду биомасе сирка помоћу разблажене H_2SO_4 , да би минимизирали стварање инхибитора и максимизирали принос шећера [71]. Конверзија, принос и продуктивност етанола из недетоксикуваног хидролизата добијеног под оптималним условима претходне обраде били су мањи или блиски вредностима које карактеришу продукцију етанола помоћу *P. stipitis* из детоксикуваног хидролизата. Ередиа-Олеа и сарадници [33] су, такође, применили прекомерну калцизацију за детоксикацију киселог хидролизата багазе сирка шећерца. За разлику од киселих хидролизата, хидролизату екструдоване сирове багазе, који не садржи инхибитор ензима, није била потребна детоксикација.

Хидролизати багазе сирка шећерца добијени претходним третманима са разблаженим киселинама су детоксикувани прекомерном калцизацијом коришћењем $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и адсорпције активним угљем [182]. Уклањање инхибитора квасца из хидролизата побољшава принос етанола и кинетику ферментације. Овај

секвенцијални поступак је скупљи и са већим губитком шећера у односу на третман само прекомерном калцизацијом.

Хидролизат багазе сирка шећерца добијен парном експлозијом садржи микробне инхибиторе (углавном 5-ХМФ и укупни феноли), чија концентрација се повећава са повећањем температуре и времена трајања процеса, за разлику од екстракта (слатког сока) који садржи само мрављу киселину (мање од 1%) [119]. Калцизација и комбинација озонизације и калцизације потпуно уклањају 5-ХМФ из хидролизата, док је сама озонизација неуспешна. Ниједна од три коришћене методе, међутим, не уклањају феноле, али је озонизација најефикаснија. Мешање слатког сока са хидролизатом багазе смањује концентрацију микробних инхибитора, тако да при односу 2:1 присутни инхибитори не утичу на алкохолну ферментацију и остварује се висок принос биоетанола (90% од теоријског приноса).

Микробни инхибитори настали претходном обрадом биомасе сирка разблаженим киселинама успешно се уклањају из хидролизата поступком адсорпције различитим адсорбентима. Фурфурал и 5-ХМФ из хидролизата стабљика сирка добијеног разблаженом H_2SO_4 могу се уклонити помоћу активног угља (1% w/v) или смеше катјонских (ДОВЕКС 50ВКС8) и анјонских (ИРА 743) смола у односу 7:3 при рН 2,7 [74]. Првом методом уклањају се у потпуности фурфурал и 5-ХМФ са минималним губитком шећера (7%), док није постигнуто уклањање сирћетне киселине. Друга метода потпуно уклања 5-ХМФ, мрављу киселину и сирћетну киселину, као и 95,3% фурфурала, док је губитак шећера мањи од 2%. Адсорпцијом са активним угљем уклањају се из хидролизата отпадног сировог лишћа не само фурфурал и 5-ХМФ него делимично и сирћетна киселина, уз мали губитак шећера [66]. Под оптималним условима претходне обраде, уклања се 98% фурфурала, 88% 5-ХМФ-а и 37% сирћетне киселине, док је губитак шећера смањен на 7%. Поређењем кинетике раста квасца и продукције биоетанола утврђено је да је коришћење третираног хидролизата као хранљиве подлоге за квасац повољније од коришћења нетретираног хидролизата.

Нанофилтрација помоћу мембрана са граничном молекулском масом 200 ефикасно детоксикаује и концентрише хидролизат багазе сирка шећерца добијен третманом са врућом водом [183]. Повећање температуре и притиска побољшава уклањање инхибитора. Под оптималним условима (30°C, 0,3 МПа, рН 3), укупна концентрација ксилозе повећава се готово двоструко, док се концентрација фурфуралне и органске киселине повећава полчасовном сепарацијом.

Первапорацијска мембрана од полидиметилсилоксана, примењена у цикличном режиму, коришћена је за детоксикацију хидролатата багазе сирка шећерца [85]. Ова метода смањује количину фурфурала за 94,5%, при чему је његова концентрација у пермеату 138,25 g/l. Висока селективност према фурфуралу приписује се његовој интеракцији са мембраном. Даље уклањање фурфурала за 87,5% постиже се његовом разградњом помоћу лаказе на 25°C за 3 h.

Закључак

Ради повећања ефикасности производње биогорива, биомаса сирка се најпре подвргава различитим методама обраде, као што су: физичке, физичкохемијске,

хемијске и биолошке. Ове методе се могу користити за претходну обраду читаве биљке и њених делова, тј. стабљике са или без лишћа зрна, као и отпадне багазе, за производњу биогорива у чврстом, течном или гасовитом облику. Производња биогорива коришћењем лигноцелулозе биомасе сирка, иако одржива и енвайронментално прихватљива, има разне технолошке баријере у фази претходне обраде, које би требало превазићи. Непожељан резултат неких метода претходне обраде јесте генерисање једињења која инхибирају микробну ферментативну моћ и ефикасност. Тиме се компликује и поскупљује поступак припреме сировине за микробиолошку конверзију шећера, јер захтева развој и примену одговарајућих метода за уклањање инхибитора. Један од начина да се ове препреке превазиђу јесте развој метода претходне обраде које ће побољшати биоразградњу лигноцелулозне биомасе и учинити је доступнијом за микроорганизме, без споредних производа који их инхибирају, што ће допринети смањењу укупних производних трошкова. Још један проблем је да већина данашњих процеса производње биогорива укључује више од једне методе претходне обраде лигноцелулозне биомасе, чиме се, такође, повећавају трошкови производње биогорива.

Повећање приноса шећера побољшаном претходном обрадом смањиће трошкове свих каснијих фаза производње биогорива. То значи да се трошкови производње биогорива могу значајно смањити повећањем ефикасности претходне обраде. Применом новијих метода, као што су процеси потпомогнути ултразвуком или микроталасима, олакшава се накнадна хидролиза, чиме се добијају максимални приноси шећера са минималним настајањем инхибитора ферментације. Позитиван утицај претходне обраде сировина ултразвуком на принос биометана и биоводоника у процесима анаеробне дигестије и тамне ферментације озбиљно је компромитован њиховом негативном енергетском ефикасношћу. Због тога је потребно да будућа истраживања употребе ултразвука у претходној обради сировина укључе у већој мери аспекте енергетске ефикасности процеса добијања биогорива. Поред тога, она треба да оптимизују услове претходне обраде сировина ултразвуком и учине поузданим поступак повећања размера ових процеса уз пуно уважавање релевантне економије. Са овим циљевима, методе претходне обраде истражују се у лабораторијским размерама и полуиндустријским постројењима широм света.

У новије време, дошло је до значајних побољшања у коришћеним и развоју нових метода претходне обраде. Међутим, најбоље методе зависе од расположивости постројења и карактеристика сировина. Због тога је потребно усмерити будућа истраживања на развој једноставнијих, ефикаснијих, енергетски повољнијих и по могућству безотпадних технологија претходне обраде, које ће штедети енергију, воду и сировине. Таква истраживања треба да буду спроведена уз активну сарадњу индустрије и истраживачких организација.

Литература

1. 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. 2017. Technological, technical, economic, environmental, social, human health risk, toxicological and policy considerations of biodiesel production and use. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 79, 22–47.

2. 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.
3. Berenji J., Dahlberg J., Sikora V., Latkovic D. 2011. Origin, history, morphology, production, improvement, and utilization of broomcorn [*Sorghum bicolor* (L.) Moench] in Serbia. *Economic Botany* 65, 190–208.
4. Dahlberg J., Berenji J., Sikora V., Latković D. 2011. Assessing sorghum [*Sorghum bicolor* (L.) Moench] germplasm for new traits: food, fuels and unique uses. *Maydica* 56, 85–92.
5. Veljković V., Djalović I., Mitrović P., Stamenković O. 2019. Ulje semena sirka (*Sorghum bicolor*) kao sirovina za dobijanje biodizela. Zbornik radova/Proceedings 60 Jubilarno Savetovanje "Proizvodnja i prerada uljarica" sa međunarodnim učešćem/Production and Processing of Oilseeds with international participation. 16–21. 06. 2019. Herceg Novi, Crna Gora, str. 357–364.
6. Stamenković O. S., Siliveru K., Veljković V. B., Banković-Ilić I. B., Tasić M. B., Ciampitti I. A., Đalović I. G., Mitrović P. M., Sikora V. Š., Vara Prasad P. V. 2020. Production of biofuels from sorghum. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 124, 109769.
7. Veljković V. B., Djalović I. G., Siliveru K., Banković-Ilić I. B., Stamenković O. S., Mitrović P. M., Tasić M. B., Ciampitti I. A., Sikora V. Š., Vara Prasad P. V. 2020. Pretreatment methods for biofuel production from sorghum. In: *Sorghum in 21st century: food-fodder-feed-fuel for rapidly changing world*. Tonapi V. A., Talwar H. S., Ashok Kumar A., Bhat B. V., Ravinder Reddy Ch., Dalton T., eds., Springer Verlag, Berlin Heidelberg.
8. Dahlberg J. A. 2000. Classification and characterization of sorghum. In: *Sorghum: origin, history, technology, and production*. Smith C.W., Frederiksen R. A., eds., John Wiley & Sons, Inc. New York, pp. 99–130.
9. KWS. 2020, Tehnologija proizvodnje sirka, KWS Seme Yu d.o.o., Novi Beograd <http://www.agroservis.rs/saveti-strucnjaka-1> (приступљено 15. 3. 2020).
10. Matsakas L., Christakopoulos P. 2013. Fermentation of liquefacted hydrothermally pretreated sweet sorghum bagasse to ethanol at high-solids content. *Bioresource Technology* 127, 202–208.
11. Jia F., Chawhuaymak J., Riley M. R., Zimmt W., Ogden K. L. 2013. Efficient extraction method to collect sugar from sweet sorghum. *Journal of Biological Engineering* 7, 1–8.
12. Puligundla P., Oh S.-E., Mok C. 2016. Microwave-assisted pretreatment technologies for the conversion of lignocellulosic biomass to sugars and ethanol: a review. *Carbon Letters* 17, 1–10.
13. Akhtar N., Gupta K., Goyal D., Goyal A. 2016. Recent advances in pretreatment technologies for efficient hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Environmental Progress and Sustainable Energy* 35, 489–511.

14. Arenas-Cárdenas P., López-López A., Moeller-Chávez G. E., León-Becerril E. 2017. Current pretreatments of lignocellulosic residues in the production of bioethanol. *Waste and Biomass Valorization* 8, 161–181.
15. Kim D. 2018. Physico-chemical conversion of lignocellulose: inhibitor effects and detoxification strategies: a mini review. *Molecules* 23, 309.
16. Rafieenia R., Lavagnolo M. C., Pivato A. 2018. Pre-treatment technologies for dark fermentative hydrogen production: Current advances and future directions. *Waste Management* 71, 734–748.
17. Tayyab M., Noman A., Islam W., Waheed S., Arafat Y., Ali F., Zaynab M., Lin S., Zhang H., Lin W. 2018. Bioethanol production from lignocellulosic biomass by environment-friendly pretreatment methods: A review. *Applied Ecology and Environmental Research* 16, 225–249.
18. Fennell L. P., Boldor D. 2014. Continuous microwave drying of sweet sorghum bagasse biomass. *Biomass and Bioenergy* 70, 542–552.
19. Sun Y, Cheng J. 2002. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology* 83, 1–11.
20. Millet M. A., Baker A. J., Scatter L. D. 1976. Physical and chemical pretreatment for enhancing cellulose saccharification. *Biotechnology and Bioengineering Symposium* 6, 125–153.
21. Cadoche L., Lopez G. D. 1989. Assessment of size reduction as a preliminary step in the production of ethanol from lignocellulosic wastes. *Biological Wastes* 30, 153–157.
22. Subhedar P. B., Gogate P. R. 2013. Intensification of enzymatic hydrolysis of lignocellulose using ultrasound for efficient bioethanol production: a review. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 52, 11816–11828.
23. Wang D., Bean S., McLaren J., Seib P., Madl R., Tuinstra M., Shi Y., Lenz M., Wu X., Zhao R. 2008. Grain sorghum is a viable feedstock for ethanol production. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 35, 313–320.
24. Caraschi J. C., Viana R. da S., Moreira B. R. de A., Prates G. A. 2019. Chemical and energetic characteristics of African sweet sorghum as a source of bioenergy. *Engenharia Agrícola* 39, 426–433.
25. Garcia D. P., Caraschi J. C., Ventrone G., Vieira F. H. A., de Paula Protásio T. 2019. Assessment of plant biomass for pellet production using multivariate statistics (PCA and HCA). *Renewable Energy* 139, 796–805.
26. Guragain Y. N., Wilson J., Staggenborg S., McKinney L., Wang D., Vadlani P. V. 2013. Evaluation of pelleting as a pre-processing step for effective biomass deconstruction and fermentation. *Biochemical Engineering Journal* 77, 198–207.
27. Theerarattananoon K., Xu F., Wilson J., Ballard R., Mckinney L., Staggenborg S., Vadlani P., Pei Z. J., Wang D. 2011. Physical properties of pellets made from sorghum stalk, corn stover, wheat straw, and big bluestem. *Industrial Crops and Products* 33, 325–332.

28. Theerarattananoon K., Xu F., Wilson J., Staggenborg S., McKinney L., Vadlani P., Pei Z., Wang D. 2012. Effects of the pelleting conditions on chemical composition and sugar yield of corn stover, big bluestem, wheat straw, and sorghum stalk pellets. *Bioprocess and Biosystems Engineering* 35, 615–623.
29. Zhang Q., Pei Z., Xu F., Wang D., Vadlani, P. 2015. Effects of ultrasonic vibration-assisted pelleting on chemical composition and sugar yield of corn stover and sorghum stalk. *Renewable. Energy* 76, 160–166.
30. Zhang Q., Zhang P., Pei Z., Wang D. 2017. Investigation on characteristics of corn stover and sorghum stalk processed by ultrasonic vibration-assisted pelleting. *Renewable Energy* 101, 1075–1086.
31. Zhang M., Li Z., Chen X., Zhou J. 2018. Ultrasonic-assisted pelleting of sorghum stalk: predictive models for pellet density and durability using multiple response surface methodology. *Energies* 11, 1214.
32. Heredia-Olea E., Pérez-Carrillo E., Montoya-Chiw M., Serna-Saldívar S.O. 2015. Effects of extrusion pretreatment parameters on sweet sorghum bagasse enzymatic hydrolysis and its subsequent conversion into bioethanol. *BioMed Research International* 2015, 325905.
33. Heredia-Olea E., Pérez-Carrillo E., Serna-Saldívar S. O. 2013. Production of ethanol from sweet sorghum bagasse pretreated with different chemical and physical processes and saccharified with fiber degrading enzymes, *Bioresource Technology* 134, 386–390.
34. Zhan X., Wang D., Bean S. R., Mo X., Sun X. S., Boyle D. 2006. Ethanol production from supercritical-fluid-extrusion cooked sorghum. *Industrial Crops and Products* 23, 304–310.
35. Serna-Saldivar S. O., Chuck-Hernandez C., Perez-Carrillo E., Heredia-Olea E. 2012. Sorghum as a multifunctional crop for the production of fuel ethanol: current status and future trends, In *Bioethanol*, Pinheiro Lima, M. A., Policastro Natalence, A. P., Eds., InTech, London, UK, pp. 51–74.
36. Chuck-Hernandez C., Perez-Carrillo E., Serna-Saldivar S. O. 2009. Production of bioethanol from steam-flaked sorghum and maize. *Journal of Cereal Science* 50, 131–137.
37. Eggleston G., Cole M., Andrzejewski B. 2013. New commercially viable processing technologies for the production of sugar feedstocks from sweet sorghum (*Sorghum bicolor* L. Moench) for manufacture of biofuels and bioproducts. *Sugar Tech* 15, 232–249.
38. Rañola R. F., Layaoen H. L., Costales C., Halos A. L., Baracol L. A. 2007. Feasibility study for an integrated anhydrous alcohol production plant using sweet sorghum as feedstock; International Society for Southeast Asian Agricultural Sciences: Los Baños, The Philippines.
39. Rao S. S., Patil J. V., Chandrasekara Reddy D., Vijay Kumar B. S., Srinivasa Rao P., Gadakh S. R. 2013. Effect of different crushing treatments on sweet sorghum juice extraction and sugar quality traits in different seasons. *Sugar Tech* 15, 311–315.

40. Basavaraj G., Parthasarathy R., Reddy C. R. 2013a. SWOT analysis of sweet sorghum ethanol value chain. In: Reddy B. V. S., Kumar A. A., Reddy C. H. R., Rao P. P., Patil J.V. editors. Developing a sweet sorghum ethanol value chain. Hyderabad, India: ICRISAT, pp. 197–200.
41. Basavaraj G, Rao P. P., Basu K., Reddy C. R., Reddy B. V. S, Kumar A. A. 2013b. Sweet sorghum ethanol production—an economic assessment. In: Reddy B. V. S., Kumar A. A., Reddy C.H.R., Rao P. P., Patil J. V. editors. Developing a sweet sorghum ethanol value chain Hyderabad India: ICRISAT, pp. 110–132.
42. Monroe G. E., Nichols R. L., Bryan W. L., Sumner H. R. 1984. Sweet sorgum juice extraction with 3-roller mills. Transactions of the ASABE 27, 651–654
43. Regassa T. H., Wortmann C. S. 2014. Sweet sorghum as a bioenergy crop: Literature review. Biomass and Bioenergy 64, 348–355.
44. Reidenbach V. G., Coble C. G. 1985 Sugarcane or sweet sorghum processing techniques for ethanol production. Transactions of the ASAE 28, 571–575.
45. Whitfield M. B., Chinn M. S., Veal M. W. 2012. Processing of materials derived from sweet sorghum for biobased products. Industrial Crops and Products 37, 362–375.
46. Gnansounou E., Dauriat A., Wyman C.E. 2005. Refining sweet sorghum to ethanol and sugar: economic trade-offs in the context of North China. Applied Microbiology and Biotechnology 96, 985–1002.
47. Tew T. L., Cobill R. M., Richard E. P. 2008. Evaluation of sweet sorghum and sorghum × sudangrass hybrids as feedstocks for ethanol production. Bioenergy Research 1, 147–152.
48. Viator H. P., Lu S., Aragon D. 2015. Influence of panicles and leafy material on sweet sorghum juice quality. Journal of American Society of Sugar Cane Technologists 35, 21–30.
49. Bennett A. S., Anex R. P. 2008. Farm-gate production costs of sweet sorghum as a bioethanol feedstock, Transactions of the ASABE 51, 603–613.
50. Appiah-Nkansah N. B., Li J., Zhang K., Zhang M., Wang D. 2019. Study on mass transfer kinetics of sugar extraction from sweet sorghum biomass via diffusion process and ethanol yield using SSF, Processes 7, 137.
51. Kundiyan D., Bellmer D., Huhnke, R., Wilkins M. 2006. "Sorganol": Production of ethanol from sweet sorghum. Proceeding of the American Society of Agricultural and Biological Engineering, Anm International Meeting, Portland, Oregon, July 9–12, 2006. ASABE Paper No. 066070. St. Josephh, Michigan, USA.
52. Wu X., Jampala B., Robbins A., Hhays D., Yan S., Xu F., Rooney W., Peterson G., Shi Y.-C., Wang D. 2010. Ethanol fermentation performance of grain sorghums (*Sorghum bicolor*) with modified endosperm matrices. Journal of Agricultural and Food Chemistry 58, 9556–9562.

53. Swaminathan J., Jayapal P.R., Asokan M., Ramasamy D. 2015. Dilute acid pretreatment of Sweet sorghum stalk and its characterization. *International Journal of Chemtech Research* 8, 589–598.
54. Guigou M., Lareo C., Perez L.V., Lluberas M.E., Vazquez D., Ferrari M.D. 2011. Bioethanol production from sweet sorghum: Evaluation of post-harvest treatments on sugar extraction and fermentation. *Biomass and Bioenergy* 35, 3058–3062.
55. Appiah-Nkansah, N. B., Zhang, K., Rooney, W., Wang, D. 2016. Model study on extraction of fermentable sugars and nonstructural carbohydrate from sweet sorghum using diffusion process. *Industrial Crops and Products* 83, 654–662.
56. Viator H. P., Alison M., Gravois K., Han K.J., Harrell D., Hogan A., Pittman W., Salassi M., Whatley J. 2009. Sweet sorghum for biofuel production in Louisiana. *Louisiana Agriculture: Baton Rouge, LA, USA*.
57. Zhu F. 2014. Structure, physicochemical properties, modifications, and uses of sorghum starch. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 13, 597–610.
58. Eckhoff S. R., Watson S. A. 2009. Corn and sorghum starches: production. In: BeMiller J., Whistler R., editors. *Starch: Chemistry and technology*. 3rd ed. Oxford, UK: Academic Press. pp. 373–439.
59. Teli M. D., Mallick, A. 2018. Utilization of waste sorghum grain for producing superabsorbent for personal care products. *Journal of Polymers and the Environment* 26, 1393–1404.
60. Wang L., Weller C. L., Hwang K. T. 2005. Extraction of lipids from grain sorghum DDG. *Transactions of the ASAE* 48, 1883–1888.
61. Mehmood S., Orhan I., Ahsan Z., Aslan S., Gulfraz M. 2008. Fatty acid composition of seed oil of different *Sorghum bicolor* varieties. *Food Chemistry* 109, 855–859.
62. Hassan S., Imran M., Ahmad N., Khan M. K. 2017. Lipids characterization of ultrasound and microwave processed germinated sorghum. *Lipids in Health and Disease* 16, 1–11.
63. Hadbaoui Z., Djeridane A., Yousfi M., Saidi M., Nadjemi B. 2010. Fatty acid, tocopherol composition and the antioxidant activity of the lipid extract from the sorghum grains growing in Algeria. *Mediterranean Journal of Nutrition and Metabolism* 3, 215–220.
64. EPA. 2017. Proposed rule; renewable fuel standard program; grain sorghum oil pathway (82 Fed. Reg. 61, 205; December 27, 2017). Docket ID No. EPA-HQ-OAR-2017-0655.
65. Alvarez M., Perez-Carrillo E., Serna-Saldívar S. O. 2010. Effect of decortication and protease treatment on the kinetics of liquefaction, saccharification, and ethanol production from sorghum. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 885, 1122–1129.
66. Sarawan C., Suinyuy T. N., Sewsynker-Sukai Y., Gueguim Kana E.B. 2019. Optimized activated charcoal detoxification of acid-pretreated lignocellulosic

- substrate and assessment for bioethanol production. *Bioresource Technology* 286, 121403.
67. Chen D., Gao D., Capareda S. C., Huang S., Wang Y. 2019. Effects of hydrochloric acid washing on the microstructure and pyrolysis bio-oil components of sweet sorghum bagasse. *Bioresource Technology* 277, 37–45.
 68. Akanksha K., Prasad A., Sukumaran R. K., Madhavan Nampoothiri K., Pandey A., Rao S. S., Binod P. 2014. Dilute acid pretreatment and enzymatic hydrolysis of sorghum biomass for sugar recovery—A statistical approach. *Indian Journal of Experimental Biology* 52, 1082–1089.
 69. Barcelos C. A., Maeda R.N., Santa Anna L. M. M., Pereira Jr. N. 2016. Sweet sorghum as a whole-crop feedstock for ethanol production. *Biomass Bioenergy* 94, 46–56.
 70. Cheng L., Keener T. C., Lee J.-Y., Zhou X. 2012. Dilute acid pretreatment for cellulosic alcohol production. *Biomass Conversion and Biorefinery* 2, 169–177.
 71. Deshavath N. N., Dasu V. V., Goud V. V., Srinivasa Rao P. 2017a. Development of dilute sulfuric acid pretreatment method for the enhancement of xylose fermentability. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* 11, 224–230.
 72. Deshavath N. N., Mohan M., Veeranki V. D., Goud V. V., Pinnamaneni S. R., Benarjee T. 2017b. Dilute acid pretreatment of sorghum biomass to maximize the hemicellulose hydrolysis with minimized levels of fermentative inhibitors for bioethanol production. *3 Biotech* 7, 139.
 73. Wu L., Arakane M., Ike M., Wada M., Takai T., Gau M., Tokuyasu K. 2011. Low temperature alkali pretreatment for improving enzymatic digestibility of sweet sorghum bagasse for ethanol production. *Bioresource Technology* 102, 4793–4799.
 74. Lee J.-E., Guragain Y. N., Bastola K. P., Vadlani P. V. 2017. Innovative methods to generate clean sugar stream from biomass feedstocks for efficient fermentation. *Bioprocess and Biosystems Engineering* 40, 633–641.
 75. Liang Y., Jarosz K., Wardlow A. T., Zhang J., Cui Y. 2014. Lipid production by *Cryptococcus curvatus* on hydrolyzates derived from corn fiber and sweet sorghum bagasse following dilute acid pretreatment. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 173, 2086–2098.
 76. Poonsrisawat A., Phuengjayaem S., Petsom A., Teeradakorn S. 2013. Conversion of sweet sorghum straw to sugars by dilute acid saccharification. *Sugar Tech* 15, 322–327.
 77. Saratale G. D., Kshirsagar S. D., Saratale R. G., Govindwar S. P., Oh M.-K. 2015. Fermentative hydrogen production using sorghum husk as a biomass feedstock and process optimization. *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 20, 733–743.
 78. Teramura H., Sasaki K., Kawaguchi H., Matsuda F., Kikuchi J., Shirai T., Sazuka T., Yamasaki M., Takumi S., Ogino C., Kondo A. 2017. Differences in glucose yield of residues from among varieties of rice, wheat, and sorghum after dilute acid pretreatment. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry* 81, 1650–1656.

79. Vancov T., McIntosh S. 2012. Mild acid pretreatment and enzyme saccharification of *Sorghum bicolor* straw. *Applied Energy* 92, 421–428.
80. Lavudi S., Oberoi H. S., Mangamoori L. N. 2017. Ethanol production from sweet sorghum bagasse through process optimization using response surface methodology. *3 Biotech* 7, 233.
81. Zhang J., Ma X., Yu J., Zhang X., Tan T. 2011. The effects of four different pretreatments on enzymatic hydrolysis of sweet sorghum bagasse. *Bioresource Technology* 102, 4585–4589.
82. Deshavath N. N., Mahanta S., Goud V. V., Dasu V. V., Srinivasa Rao P. 2018. Chemical composition analysis of various genetically modified sorghum traits: Pretreatment process optimization and bioethanol production from hemicellulosic hydrolyzates without detoxification. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6, 5625–5634.
83. Jamaldheen S. B., Sharma K., Rani A. 2018. Comparative analysis of pretreatment methods on Sorghum (*Sorghum durra*) stalk agrowaste for holocellulose content. *Preparative Biochemistry and Biotechnology* 48, 457–464.
84. Darkwah K., Wang L., Shahbazi A., 2016. Simultaneous saccharification and fermentation of sweet sorghum after acid pretreatment. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects* 38, 1485–1492.
85. Cai D., Zhang T., Zheng J., Chang Z., Wang Z., Qin, P.-Y., Tan T.-W. 2013. Pervaporation integrate with laccase was an efficient method in detoxification of lignocellulose hydrolyzate. *Bioresource Technology* 145, 97–102.
86. Botella C., Zhang K., Baugh A., Liang Y., Sivakumar S.V. 2019. Reversible acid pretreatment scale up studies for the production of cellulosic ethanol from ensiled sweet sorghum. *Biochemical Engineering Journal* 150, 107266.
87. McIntosh S. Vancov, T. 2010 Enhanced enzyme saccharification of sorghum bicolor straw using dilute alkali pretreatment. *Bioresource Technology* 101, 6718–6727.
88. Liu Y., Zhang Y., Xu J., Yuan Z. 2016. Batch-based enzymatic saccharification of sweet sorghum bagasse. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects* 38, 264–269.
89. Nikzad M., Movagharnejad K., Talebnia F., Najafpour G., Farahi A. H. G. 2014. A study on alkali pretreatment conditions of sorghum stem for maximum sugar recovery using statistical approach. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*. 20, 261–271.
90. Prathyusha N., Kamesh R., Rani K. Y., Sumana C., Sridhar S., Prakasham R. S., Yashwanth V. V. N., Sheelu, G., Kumar, M. P. 2016. Modelling of pretreatment and saccharification with different feedstocks and kinetic modeling of sorghum saccharification. *Bioresource Technology* 221, 550–559.
91. Umagiliyage A. L., Choudhary R., Liang Y., Haddock J., Watson D. G. 2015. Laboratory scale optimization of alkali pretreatment for improving enzymatic hydrolysis of sweet sorghum bagasse. *Industrial Crops and Products* 74, 977–986.

92. Sambusiti C., Ficara E., Malpei F., Steyer J.P., Carrère H. 2012. Influence of alkaline pre-treatment conditions on structural features and methane production from ensiled sorghum forage. *Chemical Engineering Journal* 211–212, 488–492.
93. Sambusiti C., Ficara E., Malpei F., Steyer J.P., Carrère H. 2013a. Effect of sodium hydroxide pretreatment on physical, chemical characteristics and methane production of five varieties of sorghum. *Energy* 55, 449–456.
94. Sambusiti C., Ficara E., Malpei F., Steyer J. P., Carrère H. 2013b. Benefit of sodium hydroxide pretreatment of ensiled sorghum forage on the anaerobic reactor stability and methane production. *Bioresource Technology* 144, 149–155.
95. Kim M., Han K.-J., Jeong Y., Day D. F. 2012. Utilization of whole sweet sorghum containing juice, leaves, and bagasse for bio-ethanol production. *Food Science and Biotechnology* 21, 1075–1080.
96. Sun Q., Huang S. H., Gu S.Y., Zhao F., Ge J., Zang C., Yi W. 2013. Study on ethanol production from sweet sorghum straw. *Advanced Materials Research* 724–725, 423–426.
97. Li P., Cai D., Zhang C., Li S. Qwui P., Chen C., Wang Y., Wang, Z. 2016. Comparison of two-stage acid-alkali and alkali-acid pretreatments on enzymatic saccharification ability of the sweet sorghum fiber and their physicochemical characterizations. *Bioresource Technology* 221, 636–644.
98. Moodley P., Gueguim Kana E. B. 2017b. Comparison of a two-stage and a combined single stage salt-acid based lignocellulosic pretreatment for enhancing enzymatic saccharification. *Industrial Crops and Products* 108, 219–224.
99. Godin B., Nagle N., Sattler S., Agneessens R., Delcarte J., Wolfrum E. 2016. Improved sugar yields from biomass sorghum feedstocks: comparing low- lignin mutants and pretreatment chemistries. *Biotechnology for Biofuels* 9, 251.
100. Partida-Sedas G., Montes-García N., Carvajal-Zarrabal O., López-Zamora L., Gómez-Rodríguez J., Aguilar-Uscanga M.G. 2017. Optimization of hydrolysis process to obtain fermentable sugars from sweet sorghum bagasse using a Box–Behnken design. *Sugar Tech* 19, 317–325.
101. Riazi S., Rahimnejad M., Najafpour G.D. 2015. Hydrolysis of sorghum (broomcorn) in diluted hydrochloric acid. *International Journal of Engineering, Transactions B* 28, 1543–1551.
102. Teramura H., Sasaki K., Oshima T., Kawaguchi H., Ogino C., Sazuka T. 2018. Effective usage of sorghum bagasse: Optimization of organosolv pretreatment using 25% 1-butanol and subsequent nanofiltration membrane separation. *Bioresource Technology* 252, 157–164.
103. Jafari Y., Amin H., Karimi, K. 2016. Acetone pretreatment for improvement of acetone, butanol and ethanol production from sweet sorghum bagasse. *Applied Energy* 168, 216–225.

104. Ostovareh S., Karimi K., Zamani A. 2015. Efficient conversion of sweet sorghum stalks to biogas and ethanol using organosolv pretreatment. *Industrial Crops and Products* 66, 170–177.
105. Teramura H., Sasaki K., Oshima T., Matsuda F., Okamoto M., Shirai T., Kawaguchi H., Ogino C., Hirano K., Sazuka T., Kitano H., Kikuchi J., Kondo A. 2016. Organosolv pretreatment of sorghum bagasse using a low concentration of hydrophobic solvents such as 1- butanol or 1- pentanol. *Biotechnology for Biofuels* 9, 27.
106. Nozari B., Mirmohamadsadeg S., Karimi K. 2018. Bioenergy production from sweet sorghum stalks via a biorefinery perspectiv. *Applied Microbiology and Biotechnology* 102, 3425–3438.
107. Michalska K., Miazek K., Krzystek L., Ledakowicz S. 2012. Influence of pretreatment with Fenton's reagent on biogas production and methane yield from lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* 119, 72–78.
108. Michalska K., Ledakowicz S. 2013. Alkali pre-treatment of *Sorghum Moench* for biogas production. *Chemical Papers* 67, 1130–1137.
109. Cao W., Sun C., Liu R., Yin R., Wu X. 2012. Comparison of the effects of five pretreatment methods on enhancing the enzymatic digestibility and ethanol production from sweet sorghum bagasse, *Bioresource Technology* 111, 215–221.
110. Cao W., Sun C., Qiu J., Li X., Liu R., Zhang L. 2016. Pretreatment of sweet sorghum bagasse by alkaline hydrogen peroxide for enhancing ethanol production, *Korean Journal of Chemical Engineering* 33, 873–879.
111. Cao W., Sun C., Qiu J., Li X., Qiu J., Liu R. 2017. Methane production enhancement from products of alkaline hydrogen peroxide pretreated sweet sorghum bagasse. *RSC Advances* 7, 5701–5707.
112. Adhyaru D. N., Bhatt N. S., Modi H. A. 2014. Enhanced production of cellulase-free, thermo-alkali-solvent-stable xylanase from *Bacillus altitudinis* DHN8, its characterization and application in sorghum straw saccharification. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* 3, 182–190.
113. Kaur P., Uppal S.K., Dhir C. 2015. Comparative study of chemical pretreatments and acid saccharification of bagasse of sugar crops for ethanol production. *Sugar Tech* 17, 412–417.
114. Sagues W. J., Bao H., Nemenyi J. L., Tong Z. 2018. Lignin-first approach to biorefining: Utilizing Fenton's reagent and supercritical ethanol for the production of phenolics and sugars. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 6, 4958–4965.
115. Yan S., Wu X., Faubion J., Bean S. R., Cai L., Shi Y.- C., Sun X. S., Wang D. 2012. Ethanol-production performance of ozone-treated tannin grain sorghum flour. *Cereal Chemistry* 89, 30–37.
116. Pham H. T. T., Nghiem N. P., Kim T. H. 2018. Near theoretical saccharification of sweet sorghum bagasse using simulated green liquor pretreatment and enzymatic hydrolysis. *Energy* 157, 894–903.

117. Sundstrom E., Yaegashi J., Yan J., Masson F., Papa G., Rodrigue A., Mirsiaghi M., Liang L., He Q., Tanjore D., Pray T.R., Seema Singh S., Simmons B., Sun N., Magnuson J., Gladden J. 2018. Demonstrating a separation-free process coupling ionic liquid pretreatment, saccharification, and fermentation with *Rhodospiridium toruloides* to produce advanced biofuels. *Green Chemistry* 20, 2870–2879.
118. Ganesh Kumar C., Pradeep Kumar M., Gupta S., Shyam Sunder M., Veera Mohana Rao K., Jagadeesh B., Swapna, V., Kamal, A. 2015. Isolation and characterization of cellulose from sweet sorghum bagasse. *Sugar Tech* 17, 395–403.
119. Damay J., Boboescu I.-Z., Duret X., Lalonde O., Lavoie J.-M. 2018. A novel hybrid first and second generation hemicellulosic bioethanol production process through steam treatment of dried sorghum biomass. *Bioresource Technology* 263, 103–111.
120. Kim J. S., Lee Y. Y., Kim T. H. 2016. A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* 199, 42–48.
121. Xu X., Bin Li B., Mu X. 2016. Review of alkali-based pretreatment to enhance enzymatic saccharification for lignocellulosic biomass conversion. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 55, 8691–8705.
122. Guragain Y. N., Ganesh K. M., Bansal S., Sai Sathish R., Rao N., Vadlani P.V. 2014. Low-lignin mutant biomass resources: Effect of compositional changes on ethanol yield. *Industrial Crops and Products* 61, 1–8.
123. Sun S.-L., Wen J.-L., Ma M.-G., Sun R.-C. 2014a. Structural elucidation of sorghum lignins from an integrated biorefinery process based on hydrothermal and alkaline treatments. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 62, 8120–8128.
124. Sun S.-L., Wen J.-L., Ma M.-G., Song X.-L., Sun R.-C. 2014b. Integrated biorefinery based on hydrothermal and alkaline treatments: Investigation of sorghum hemicelluloses. *Carbohydrate Polymers* 111, 663–669.
125. Sun S.-L., Sun S.-N., Wen J.-L., Zhang X.-M., Peng F., Sun R.-C. 2015. Assessment of integrated process based on hydrothermal and alkaline treatments for enzymatic saccharification of sweet sorghum stems. *Bioresource Technology* 175, 473–479.
126. Manzanares P., Ballesteros I., Negro M. J., Oliva J. M., Gonzalez A., Ballesteros M. 2012. Biological conversion of forage sorghum biomass to ethanol by steam explosion pretreatment and simultaneous hydrolysis and fermentation at high solid content. *Biomass Conversion and Biorefinery* 2, 123–132.
127. Santos J. I., Fillat Ú., Martín-Sampedro R., Ballesteros I., Manzanares P., Ballesteros M., Eugenio M.E., Ibarra D. 2015. Lignin-enriched fermentation residues from bioethanol production of fast-growing poplar and forage sorghum. *BioResources* 10, 5203–5214.
128. Corredor D. Y., Salazar J. M., Hohn K. L., Bean S., Bean B., Wang D. 2009. Evaluation and characterization of forage sorghum as feedstock for fermentable sugar production. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 158, 164–179.

129. Kamireddy S. R., Li J., Abbina S., Berti M., Tucker M., Ji Y. 2013. Converting forage sorghum and sunn hemp into biofuels through dilute acid pretreatment. *Industrial Crops and Products* 49, 598–609.
130. Castro E., Nieves I.U., Rondón V., Sagues W. J., Fernández-Sandoval M. T., Yomano L. P., York S. W., Erickson J., Vermerris W. 2017. Potential for ethanol production from different sorghum cultivars. *Industrial Crops and Products* 109, 367–373.
131. Shen F., Zhong Y., Saddler J. N., Liu R. 2011. Relatively high-substrate consistency hydrolysis of steam-pretreated sweet sorghum bagasse at relatively low cellulase loading. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 165, 1024–1036.
132. Sipos B., Réczey J., Somorai Z., Kádár Z., Dienes D., Réczey K. 2009. Sweet sorghum as feedstock for ethanol production: enzymatic hydrolysis of steam-pretreated bagasse. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 153, 151–162.
133. Sebestyén Z., Jakab E., May Z., Sipos B., Réczey K. 2013. Thermal behavior of native, washed and steam exploded lignocellulosic biomass samples. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 101, 61–71.
134. Yu Q., Zhuang X., Yuan Z., Wang W., Qi W., Wang Q., Tan X. 2011. Step-change flow rate liquid hot water pretreatment of sweet sorghum bagasse for enhancement of total sugars recovery. *Applied Energy* 88, 2472–2479.
135. Yu Q., Zhuang X., Yuan Z., Qi W., Wang Q., Tan X. 2011. The effect of metal salts on the decomposition of sweet sorghum bagasse in flow-through liquid hot water. *Bioresource Technology* 102, 3445–3450.
136. Yu Q., Zhuang X., Wang Q., Qi W., Tan X., Yuan Z. 2012. Hydrolysis of sweet sorghum bagasse and eucalyptus wood chips with liquid hot water. *Bioresource Technology* 116, 220–225.
137. Wang W., Zhuang X., Yuan Z., Yu Q., Qi W., Wang Q., Tan X. 2012. Effect of structural changes on enzymatic hydrolysis of eucalyptus, sweet sorghum bagasse, and sugarcane bagasse after liquid hot water pretreatment. *BioResources* 7, 2469–2482.
138. Rohowsky B., Häßler T., Gladis A., Remmele E., Schieder D., Faulstich M. 2013. Feasibility of simultaneous saccharification and juice co-fermentation on hydrothermal pretreated sweet sorghum bagasse for ethanol production. *Applied Energy* 102, 211–219.
139. Qureshi N., Liu S., Hughes S., Palmquist D., Dien B., Saha B. 2016. Cellulosic butanol (ABE) biofuel production from sweet sorghum bagasse (SSB): Impact of hot water pretreatment and solid loadings on fermentation employing *Clostridium beijerinckii* P260. *Bioenergy Research* 9, 1167–1179.
140. Sun S., Wen J., Sun S., Sun R.-C. 2015. Systematic evaluation of the degraded products evolved from the hydrothermal pretreatment of sweet sorghum stems. *Biotechnology for Biofuels* 8, 37.

141. Zhao M.-J., Xu Q.-Q., Zhen M.-Y., Li G.-M., Gang-Xu, Yin J.-Z. 2017. Enhancing enzyme hydrolysis of sorghum stalk by CO₂-pressurized liquid hot water pretreatment. *Environmental Progress and Sustainable Energy* 36, 208–213.
142. Yu Q., Wang Y., Qi W., Wang W., Wang Q., Bian S., Zhu Y., Zhuang X., Wang W., Yuan Z. 2018. Phase-exchange solvent pretreatment improves the enzymatic digestibility of cellulose and total sugar recovery from energy sorghum. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 6, 1723–1731.
143. Li B. Z., Balan V., Yuan Y. J., Dale B.E. 2010. Process optimization to convert forage and sweet sorghum bagasse to ethanol based on ammonia fiber expansion (AFEX) pretreatment, *Bioresource Technology* 101, 1285–1292.
144. Zhao M.-J., Xu Q.-Q., Li G.-M., Zhand Q.-Z., Zhou D. Yin J.-Z., Zhan H.-S. 2019. Pretreatment of agricultural residues by supercritical CO₂ at 50–80 °C to enhance enzymatic hydrolysis. *Journal of Energy Chemistry* 31, 39–45.
145. Park S. H., Bean S. R., Wilson J. D., Schober T. J. 2006. Rapid isolation of sorghum and other cereal starches using sonication. *Cereal Chemistry* 83, 611–616.
146. Shewale S., Pandit A. 2009. Enzymatic production of glucose from different qualities of grain sorghum and application of ultrasound to enhance the yield. *Carbohydrate Research* 344, 52–60.
147. Goshadrou A., Karimia K., Taherzadeh M. J. 2011. Bioethanol production from sweet sorghum bagasse by *Mucor hiemalis*. *Industrial Crops and Products* 34, 1219–1225.
148. Imam T., Capareda S. 2012. Ultrasonic and high-temperature pretreatment, enzymatic hydrolysis and fermentation of lignocellulosic sweet sorghum to bio-ethanol. *International Journal of Ambient Energy* 33, 152–160.
149. Xu Q. Q., Zhao M. J., Yu Z. Z., Yin J. Z., Li G. M., Zhen M. Y., Zhang Q. Z. 2017. Enhancing enzymatic hydrolysis of corn cob, corn stover and sorghum stalk by dilute aqueous ammonia combined with ultrasonic pretreatment. *Industrial Crops and Products* 109, 220–226.
150. Dogaris I., Karapati S., Mamma D., Kalogeris E., Kekos D. 2009a. Hydrothermal processing and enzymatic hydrolysis of sorghum bagasse for fermentable carbohydrates production. *Bioresource Technology* 100, 6543–6549.
151. Choudhary R., Umagiliyage A.L., Liang Y., Siddaramu T., Haddock J., Markevicius G. 2012. Microwave pretreatment for enzymatic saccharification of sweet sorghum bagasse. *Biomass and Bioenergy* 39, 218–226.
152. Dogaris I., Gkounta O., Mamma D., Kekos D. 2012. Bioconversion of dilute-acid pretreated sorghum bagasse to ethanol by *Neurospora crassa*. *Applied Microbiology and Biotechnology* 95, 541–550.
153. Marx S., Ndaba B., Chiyanzu I., Schabert C. 2014. Fuel ethanol production from sweet sorghum bagasse using microwave irradiation. *Biomass and Bioenergy* 65, 145–150.
154. Moodley P., Gueguim Kana E. B. 2017a. Development of a steam or microwave-assisted sequential salt-alkali pretreatment for lignocellulosic waste: Effect on

- delignification and enzymatic hydrolysis. *Energy Conversion Management* 148, 801–808.
155. Moodley P., Gueguim Kana E. B. 2017. Microwave-assisted inorganic salt pretreatment of sugarcane leaf waste: Effect on physiochemical structure and enzymatic saccharification. *Bioresource Technology* 235, 35–42.
 156. Rorke D. C. S., Suinyuy T. N., Gueguim Kana E. B. 2017. Microwave-assisted chemical pre-treatment of waste sorghum leaves: Process optimization and development of an intelligent model for determination of volatile compound fractions. *Bioresource Technology* 224, 590–600.
 157. Su M. Y., Tzeng W. S., Shyu Y. T. 2010. An analysis of feasibility of bioethanol production from Taiwan sorghum liquor waste. *Bioresource Technology* 101, 6669–6675.
 158. Chen C., Boldo D., Aita A., Walker M. 2012. Ethanol production from sorghum by a microwave-assisted dilute ammonia pretreatment, *Bioresource Technology* 110, 190–197.
 159. Klinger J. L., Westover T. L., Emerson R. M., Luke Williams C., Hernandez S., Monson G. D., Chadron Ryan J. 2018. Effect of biomass type, heating rate, and sample size on microwave enhanced fast pyrolysis product yields and qualities. *Applied Energy* 228, 535–545.
 160. Xu F., Wang J., Dong M., Wang S., Xiao G., Li Q., Chen J., Li W., Hu W., Liu J. 2019. Enhancing enzymatic hydrolysis yield of sweet sorghum straw polysaccharides by heavy ion beams irradiation pretreatment. *Carbohydrate Polymers* 222, 114976.
 161. Zhuang X., Wang W., Yu Q., Qi W., Wang Q., Tan X., Zhou G., Yuan Z. 2016. Liquid hot water pretreatment of lignocellulosic biomass for bioethanol production accompanying with high valuable products. *Bioresource Technology* 199, 68–75.
 162. Bundhoo Z. M. A., Mohee R. 2018. Ultrasound-assisted biological conversion of biomass and waste materials to biofuels: A review. *Ultrasonics Sonochemistry* 40, 298–313.
 163. Keshwani D. R., Cheng J. J. 2010. Microwave-based alkali pretreatment of switchgrass and coastal bermudagrass for bioethanol production. *Biotechnology Progress* 26, 644–652.
 164. Chen W. H., Tu Y. J., Sheen H. K. 2011. Disruption of sugarcane bagasse lignocellulosic structure by means of dilute sulfuric acid pretreatment with microwave-assisted heating. *Applied Energy* 88, 2726–2734.
 165. Dogaris I., Vakontios G., Kalogeris E., Mamma D., Kekos D. 2009b. Induction of cellulases and hemicellulases from *Neurospora crassa* under solid-state cultivation for bioconversion of sorghum bagasse into ethanol. *Industrial Crops and Products* 29, 404–411.
 166. Barcelos C. A., Maeda R.N., Betancur G. J. V., Pereira Jr. N. 2011. Ethanol production from sorghum grains [*Sorghum bicolor* (L.) Moench]: evaluation of the

- enzymatic hydrolysis and the hydrolyzate fermentability. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 28, 597–604.
167. Molaverdi M., Karimi K., Khanahmadi M., Goshadrou A. 2013. Enhanced sweet sorghum stalk to ethanol by fungus *Mucor indicus* using solid state fermentation followed by simultaneous saccharification and fermentation. *Industrial Crops and Products* 49, 580–585.
 168. Mishra V., Jana A. K., Jana M. M., Gupta A. 2017a. Enhancement in multiple lignolytic enzymes production for optimized lignin degradation and selectivity in fungal pretreatment of sweet sorghum bagasse. *Bioresource Technology* 236, 49–59.
 169. Mishra V., Jana A. K., Jana M. M., Gupta A. 2017b. Improvement of selective lignin degradation in fungal pretreatment of sweet sorghum bagasse using synergistic CuSO₄-syringic acid supplements. *Journal of Environmental Management* 193, 558–566.
 170. Mishra V., Jana A. K. 2017. Fungal pretreatment of sweet sorghum bagasse with combined CuSO₄-gallic acid supplement for improvement in lignin degradation, selectivity, and enzymatic saccharification. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 183, 200–217.
 171. Mishra V., Jana A. K. 2019. Sweet sorghum bagasse pretreatment by *Coriolus versicolor* in mesh tray bioreactor for selective delignification and improved saccharification. *Waste and Biomass Valorization* 10, 2689–2702.
 172. Zhang Z., Qu Y., Zhang X., Lin J. 2008. Effects of oxygen limitation on xylose fermentation, intracellular metabolites, and key enzymes of *Neurospora crassa* AS3.1602. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 145, 39–51.
 173. Deshpande V., Keskar S., Mishra C., Rao M. 1986. Direct conversion of cellulose/hemicellulose to ethanol by *Neurospora crassa*. *Enzyme and Microbial Technology* 8, 149–152.
 174. Xie S., Qin X., Cheng Y., Laskar D., Qiao W., Sun S., Reyes L. H., Wang X., Dai S.Y., Sattler S. E., Kao K., Yang B., Zhang X., Yuan J.S. 2015. Simultaneous conversion of all cell wall components by an oleaginous fungus without chemical pretreatment. *Green Chemistry* 17, 1657–1667.
 175. McMillan J. D. 1994. Pretreatment of lignocellulosic biomass. *ACS Symp Ser*, 566, 292.
 176. Alvira P, Tomás-Pejó E, Ballesteros M, Negro MJ. 2010. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review. *Bioresource Technology* 101, 4851–4861.
 177. Lynd L. R., Elander R. T., Wyman C. E. 1996. Likely features and costs of mature biomass ethanol technology. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 57, 741–761.
 178. Mosier N., Wyman C., Dale B., Elander R., Lee Y. Y., Holtzapple M., Ladisch M. 2005. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* 96, 673–686.

179. Yang B, Wyman C. E. 2008. Pretreatment: the key to unlocking low-cost cellulosic ethanol. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 2, 26–40.
180. Mohagheghi A., Ruth M., Schell D. J. 2006. Conditioning hemicellulose hydrolysates for fermentation: effects of overliming pH on sugar and ethanol yields. *Process Biochemistry* 41, 1806–1811.
181. Akanksha K., Sukumaran R. K., Pandey A, Rao S. S., Binod P. 2016. Material balance studies for the conversion of sorghum stover to bioethanol. *Biomass and Bioenergy* 85, 48–52.
182. Nasidi M., Agu R., Deeni Y., Walker G. 2015. Improved production of ethanol using bagasse from different sorghum cultivars. *Biomass and Bioenergy* 72, 288–299.
183. Yu Q., Zhuang X., Yuan Z., Qi W., Qiong W., Tan X., Ma L., Wu C. 2014. Concentration and detoxification of sweet sorghum bagasse hydrolyzate with nano-filtration membranes. *Taiyangneng Xuebao/Acta Energiae Solaris Sinica* 35, 384–390.

Производња биогорива из сирка (*Sorghum bicolor* (L.) Moench)

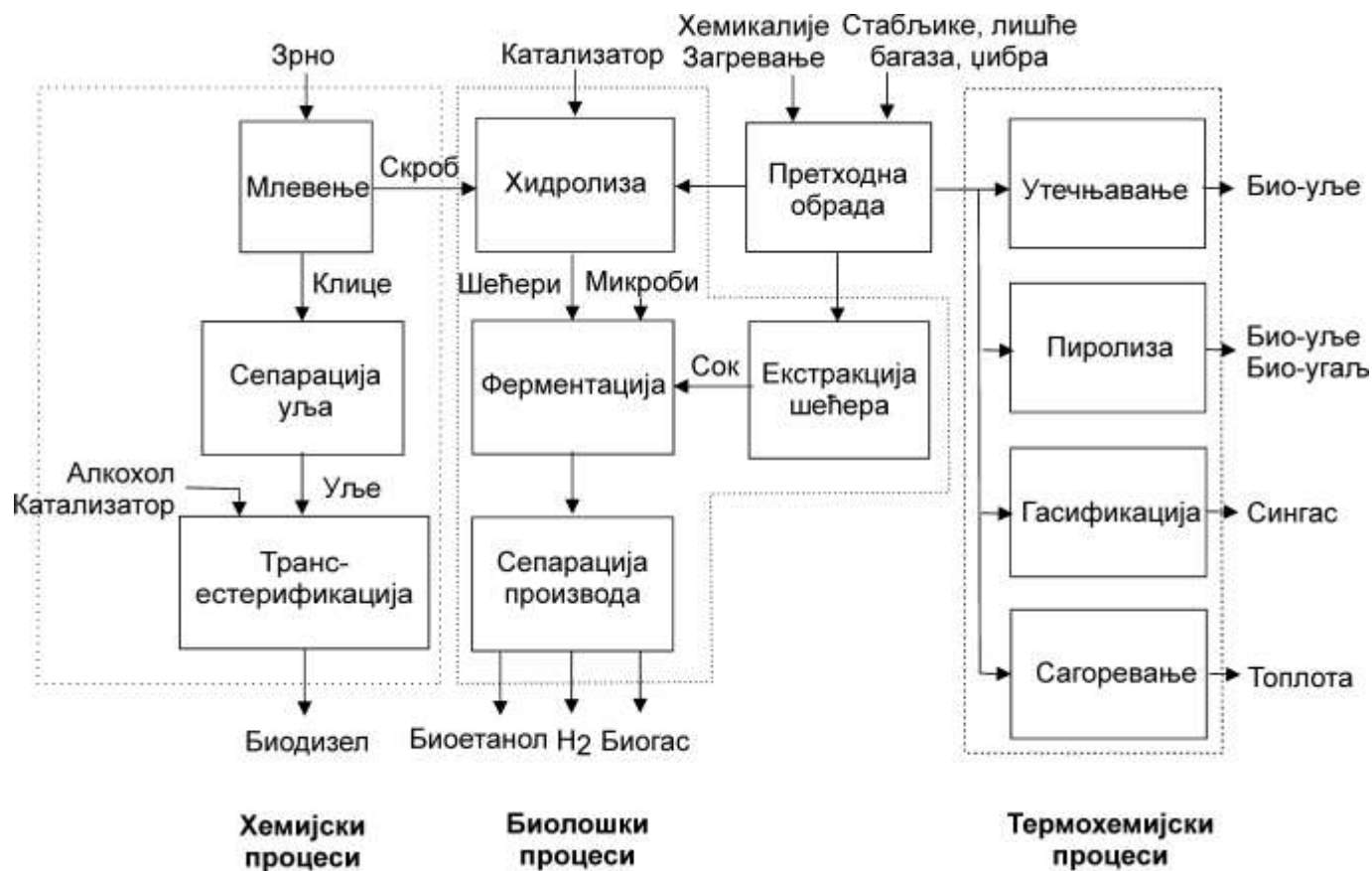
Оливера С. Стаменковић, Марија Б. Тасић, Влада Б. Вељковић*

Универзитет у Нишу, Технолошки факултет у Лесковцу, Ниш

* Српска академија наука и уметности, Огранак САНУ у Нишу, Београд

4. Увод

Биомаса сирка може бити конвертована у биогорива различитим процесима, у зависности од својстава биљног дела и врсте биогорива које се добија. Стабљике и лишће (сирковина) садрже и угљене хидрате и лигноцелулозне материјале, док се зрно углавном састоји од скроба и липида. Ове сировине могу бити конвертоване у неколико главних биогорива, као што су биоетанол, биодизел, биоводоник, биогаз, био-уље, био-угаљ и сингас, применом три примарна процеса конверзије: хемијски, термохемијски и биолошки (сл. 4.1). Хемијска конверзија обухвата трансестерификацију уља изолованог из зрна сирка у биодизел. Естерификација још увек није примењивана за добијање биодизела из уља сирка са високим садржајем слободних масних киселина. Термохемијска конверзија укључује директно сагоревање, гасификацију, пиролизу и утечњавање (ликвефакцију). С обзиром да директно сагоревање представља сагоревање биомасе сирка као чврстог горива за производњу топлоте, овде неће бити разматран овај поступак. Гасификација је непотпуна оксидација сирковине у присуству ваздуха, кисеоника или водене паре, при чему настаје гасовито биогориво (сингас) које се састоји од угљеник(II)-оксида (CO), угљеник(IV)-оксида (CO₂) и водоника (H₂). Пиролиза је разградња сирковине на високој температури, са делимичним или потпуним одсуством кисеоника, који продукује различите чврсте (био-угаљ), течне (био-уље) и гасовите (синтетски гас, сингас) производе. Умереном пиролизом (торефакцијом) без присуства кисеоника, сирковина се преводи у материјал сличан угљу (био-угаљ). Хидротермичким утечњавањем (ликвефакцијом) на високим температурама и притисцима, сирковина се конвертује, слично као и код пиролизе, у течни (био-уље), чврсти (био-угаљ) и гасовити производ. Биолошка конверзија укључује два микробиолошка процеса: алкохолну ферментацију и анаеробну дигестију. Алкохолном ферментацијом се добија биоетанол из шећера и скроба сирка применом микроорганизама који продукују етанол, као што је квасац *S. cerevisiae*, при чему се сахароза, скроб и лигноцелулозни материјали претходно конвертују у ферментабилне шећере. Анаеробном дигестијом биомасе, која је претходно подвргнута одговарајућој обради,



Сл. 4.1 Производња биогорива из биомасе сирка применом хемијских, термохемијских и биолошких процеса (адаптирано према [6])

помоћу погодних микроорганизама добијају се биоводоник и биогаз. Већина ових процеса захтева одговарајућу претходну обраду сирове биомасе прилагођену производњи одређене врсте биогорива, којом се олакшава доступност шећера и полисахарида, разграђују полисахариди у просте шећере и уклањају биолошки инхибитори настали током претходне обраде [1].

У овом поглављу дат је преглед процеса конверзије биомасе сирка у различита биогорива, и то: био-уље, био-угаљ, сингас, млазно биогориво, биодизел, биоетанол, биоводоник и биогаз. Генерално, процеси конверзије биомасе сирка су подељени на хемијске, термохемијске и биолошке, а у зависности од начина њиховог извођења и добијених производа, извршена је њихова даља подела. У поглављу је дат опис и преглед појединачних процеса конверзије биомасе сирка, са посебним освртом на радне услове, ефикасност процеса и приносе производа, њихове предности и недостатке, као и карактеристике добијених биогорива.

4.1. Процеси хемијске конверзије

4.1.1. Трансестерификација уља сирка: добијање биодизела

Биодизел је смеша алкил естара виших масних киселина која задовољава специфициране стандарде квалитета и која се добија трансестерификацијом (алкохолизом) триацилглицерола (ТАГ) и/или естерификацијом слободних масних киселина из различитих биообновљивих извора са метанолом или етанолом, обично у присуству катализатора (киселина, база или ензим) или некаталитичким поступком. Чист биодизел или његове мешавине са дизелом фосилног порекла се могу применити у моторима са минималним или без модификација мотора. Највећа препрека комерцијализацији биодизела јесте његова још увек висока цена, што је највећим делом последица високе цене сировина [2, 3]. Овај проблем може бити превазиђен применом нејестивих уља [4], коришћених и отпадних уља [5] и отпадних масти [6–8]. И поред свега, употреба биодизела има много техничких, енвайронменталних, друштвених, економских и политичких предности у поређењу са дизелом фосилног порекла [3]. У складу са тим предностима, очекује се повећање глобалне производње биодизела у будућности, до 39 милиона m^3 у 2024. години [9].

Основне сировине за производњу биодизела у садашњем времену су уља уљане репице, соје и палме. Будући да расположиве количине ових биљних уља могу задовољити само део тренутних потреба за горивом у сектору транспорта, траже се и друге сировине, попут уљаних култура које могу расти на маргиналним земљиштима и бити извор нејестивих уља, као и споредни производи и отпад из постојећих производних процеса који садрже уље. Слично кукурузним клицама и џибри из производње скроба и етанола [10, 11], исти споредни производи прераде зрна сирка могу бити сировине за производњу биодизела. По садржају уља и приносу, сирак је као сировина за производњу биодизела сличан кукурузу, што се може закључити на основу табеле 4.1.

У истраживањима производње биодизела је, до сада, коришћено углавном пречишћено уље сирка, и то применом хомогене базно-катализоване трансестерификације. Пошто је киселински број уља сирка мањи од 2 mg KOH/g , оно се може директно трансестерификовати применом базних катализатора. Хомогена базно-катализована трансестерификација уља сирка је изведена у

шаржним реакторима са мешањем под атмосферским притиском [15–18]. Поред тога, мекиње и сува цибра су подвргнути *in situ* трансестерификацији ради добијања метил естара масних киселина. У табели 4.2 су приказани реакциони услови примењени у досадашњим истраживањима, одакле се може закључити да значајан утицај на производњу биодизела из уља сирка има врста алкохола, молски однос алкохол/уље, врста и концентрација катализатора, температура и време реакције. Као катализатори у производњи биодизела коришћени су само алкални хидроксиди (NaOH и KOH) и цинк етоксид (настао растварањем ZnO у етанолу).

Табела 4.1 Поређење одабраних сировина које се користе за производњу биодизела^a

Генерација биодизела	Биљка	Садржај уља (%)	Принос уља (L/ha/год)	Површина земљишта (m ² /kg биодизела)
Прва	Соја	18	446–636	18
	Сунцокрет	40	952–1070	11
	Уљана репица	41	974–1190	12
	Кукуруз	4,3	172	66
Друга	Барбадоски орах	20–60	1892	15
	Рицинус	48	1307–1413	9
	Сирак	3,5 ^b	150–250 ^c	-
Трећа	Микроалге	30–70	58,7–136,9	0,1–0,2

^a Milano и сарадници [12]. ^b Morrison [13]). ^c Према приносу зрна од 4942 до 8154 kg/ha/год [14] и средњем садржају уља [13].

Коришћењем метанола и етанола, добијени су готово исти приноси естара (92% и 92,9%) за време трајања реакције од 1,5 h у присуству NaOH (1% према маси уља) као катализатора, при молском односу алкохол/уље од 5:1 и на температури 60°C [15, 17]. Већи принос етил естара остварен је применом NaOH (1% према маси уља) у поређењу са истом концентрацијом KOH (92,9% према 89,5%, редом). Повећањем концентрације NaOH од 0,5% на 1,5% (рачунато на масу уља) смањује се принос етил естара као последица настајања сапуна. Принос етил естара се смањује и повећањем молског односа етанол/уље на 6:1. Наиме, иако се концентрација етил естара повећава са повећањем молског односа етанол/уље због померања равнотеже реакције према настајању естара, принос етил естара опада због њихове отежане сепарације од глицеролне фазе. Из истог разлога, повећање температуре са 30°C на 60°C доводи до малог смањења приноса етил естара.

Вајат (Wyatt) и сарадници [19] су недавно применили *in situ* поступак трансестерификације катализоване натријум-метоксидом у циљу синтезе метил естара масних киселина из мекиња сирка и суве цибре, два споредна производа производње етанола из зрна сирка, који су добијени пре и после алкохолне ферментације зрна сирка, редом. У циљу несметаног одвијања реакције, садржај влаге у овим сировинама је претходно смањен на око 2%. При оптималним условима, максимални приноси естара из мекиња сирка и суве цибре били су 98,3% и 32,2%, редом. Нижи принос естара који је остварен из суве цибре приписан је брзој апсорпцији влаге од стране ове сировине. Према томе, мекиње сирка и сува цибра су алтернативне сировине за производњу биодизела, мада су потребна додатна истраживања у циљу повећања ефикасности процеса.

Табела 4.2 Преглед хомогене базно-катализоване трансестерификације уља сирка [6]

Сировина	Тип, запремина реактора, ml / тип мешалице, интензитет мешања, o/min	Алкохол	Молски однос алкохол/уље, mol/mol	Катализатор/ количина, % према маси уља	Температура, °C	Напомена	Извор
Уље, комерцијално	Балон, 250 / магнетна, -	Метанол	5:1	NaOH / 0,5	60	Физичка и хемијска својства; принос естара 92% за време 1,5 h	[16]
Уље, комерцијално	Балон, 500 / -	Етанол	0,2–0,5 g/g	NaOH / 0,5–1,5	30–60	Оптимизација услова (2 ⁴ пун факторијелни план); оптимални услови: 0.333 g етанола/g уља, 1% NaOH, 30°C и 2 h; принос естара 91,0% и садржај естара 98,3%	[15]
Уље	Балон, - / -, 300	Етанол	3:1, 5:1, 6:1	NaOH, KOH / 0,5–1,5	60	Поређење базних катализатора; утицај молског односа етанол/уље и количине NaOH; оптимални услови: 5:1 mol етанола/mol уља, 1% NaOH и 1,5 h; принос естара 92,9%; мерења вискозности	[17]
Уље	Балон, 250 / магнетна, -	Етанол	6:1–24:1	Цинк етоксид / 0,25–1,50 ^a	35–65	Оптимизација услова; оптимални услови: 18:1 mol етанола/mol уља, 1% ZnO, 65°C и 100 min; принос естара 92,9%; максимална конверзија 90%	[16]
Споредни производи прераде зрна	Боце са затварачем / мућкалица, 250	Метанол	65,8:1–25,7:1	NaOCH ₃ / 1:1–1:2 молски однос	25, 40	Оптимални услови <i>in situ</i> трансестерификације у трајању од 4,5 h: 40°C, молски однос ацилглицероли:катализатор:метанол 1,0:2,0:131,7	[19]
Мекиње						Принос естара 98,3%	
Сува цибра						Принос естара 32,2%	

^a Количина ZnO коришћена за припрему цинк етоксида.

У случају примене цинк етоксида као катализатора [18], промена количине катализатора у опсегу од 0,25% до 1,5% (рачунато на масу ZnO према маси уља) не утиче значајно на равнотежни степен конверзије, при чему се он повећава са повећањем катализатора само до 1,0% и достиже највећу вредност од 93,1% при времену трајања реакције од 100 min. Равнотежна конверзија расте са повећањем молског односа етанол/уље са 6:1 на 18:1, достижући највећу вредност од 96,6% за време од 100 min. Такође, равнотежна конверзија достиже највећу вредност на температури 67°C. Цинк етоксид се може сматрати бољим катализатором од алкалних хидроксида, јер омогућава садржај естара у биодизелу изнад граничне вредности (96,5%) утврђене стандардима квалитета биодизела.

У производњи биодизела из уља сирка још увек нису коришћени континуални процеси и нове технологије које се базирају на примени ултразвучних, микроталасних и мембранских реактора. Такође, није истраживана ни кинетика реакције трансестерификације уља сирка. За статистичку процену утицаја молског односа етанол/уље, количине NaOH, температуре и времена реакције на производњу биодизела из уља сирка, Кумар (Kumar) и сарадници [15] су применили 2^4 пун факторијелни план (тј. четири процесна фактора на два нивоа). Статистички значајан утицај на принос естара, са нивоом поверења од 95%, имали су количина NaOH, температура реакције и њихова међусобна интеракција, док су на садржај естара у естарској фази значајан утицај имали молски однос етанол/уље, количина NaOH и њихова интеракција.

У циљу описивања кинетике реакције трансестерификације и оптимизације процесних услова у погледу врсте и концентрације алкохола и катализатора, типа реактора и температуре реакције неопходна су даља истраживања. Од посебног су значаја истраживања примене активних и стабилних хетерогених катализатора који се добијају из јефтиних природних материјала или отпадних производа, као и истраживања примене континуалних реактора.

4.1.2. Карактеристике биодизела добијеног из уља сирка

Као што се може видети у табели 4.3, ограничен број физичких, хемијских и горивних својстава биодизела добијеног из уља сирка је релативно мало истраживан. У табели 4.3 су, приказане и вредности одређиваних својстава биодизела заједно са вредностима дефинисаним стандардом квалитета биодизела EN14214. Очигледно је да су неопходна потпунија истраживања физичких, хемијских и горивних својстава биодизела из уља сирка да би се поузданије проценио његов квалитет као горива. Друго, представљени подаци указују на могућ проблем у вези са садржајем естара у биодизелу из уља сирка, који може бити нижи од стандардом прописане вредности (минимално 96,5%). И на крају, већина испитиваних својстава задовољава прописе стандарда квалитета биодизела уз неколико изузетака. На пример, биодизел добијен трансестерификацијом уља сирка применом метанола и етанола у присуству NaOH као катализатора има већу вискозност од граничне вредности, што је објашњено дугим временом складиштења биодизела [17]. Вискозност већа од граничне вредности може оштетити систем убризгавања и узроковати потешкоће током сагоревања у мотору.

Нажалост, у литератури нема резултата истраживања горивих особина и емисије производа сагоревања (издувних гасова) биодизела у дизел моторима. Оваква истраживања су неопходна да би се добила комплетна слика о биодизелу из уља сирка као транспортном гориву које може заменити дизел гориво фосилног порекла.

Табела 4.3 Карактеристике биодизела из уља сирка [6]

Карактеристика, јединица	Метанол/ NaOH	Етанол/ NaOH	Етанол/ цинк етоксид	EN14214 вредности, мин/макс
Садржај естара, %	92	92,9	>96,5	96,5 мин.
Густина на 15°C, kg/m ³	871 ^a	-	879 ^a	860/900
Вискозност на 40°C, mm ² /s	3,24	4,4 ^b	3,23	3,50/5,00
Температура паљења, °C	155	-	160	101 мин.
Киселински број, mg KOH/g	0,31 ^c	-	0,34 ^b	0,50 макс.
Јодни број, g J ₂ /100 g	101	-	102	120 макс.
Сапонификациони број, mg NaOH/g	165	-	167	Није дефинисано
Садржај пепела	-	-	-	0,02 макс.
Температура замућења, °C	8	-	-	Није дефинисано
Температура течења, °C	6	-	-	Није дефинисано
Извор	[16]	[17]	[18]	

^a На 30°C. ^b На 55°C. ^c У mg NaOH/g.

4.2. Термохемијски процеси конверзије

Термохемијска конверзија сиркове биомасе је, до сада, ретко примењивана за производњу биогорива, као што су био-уље, биогаз, био-угаљ или млазно биогориво. Енергија биомасе сирка је искоришћавана као топлота или биогориво након њене конверзије у процесима сагоревања, утјечавања (ликвефакције), гасификације и пиролизе. Коришћени су поступци брзе пиролизе у инертној атмосфери [20], гасификације коришћењем водене паре, ваздуха или кисеоника [21, 22] и хидротермичка ликвефакција [23]. Тако су цео сирови сирак шећерац и његова багаза погодне сировине за производњу органских течности брзом пиролизом, с тим што се бољи приноси и квалитетније био-уље (за гориво) добијају од багазе. Детаљан преглед расположиве литературе указује на потребу опсежнијих истраживања процеса термохемијске конверзије сировина на бази биомасе сирка, као и карактеристика три главна производа (био-угаљ, био-уље и гасови). У табели 4.4 дат је преглед добијања органске фазе (био-уље), водене фазе и био-угља из сировина на бази биомасе сирка термохемијским процесима, док су подаци техничке и елементарне анализе, лигноцелулозног састава и топлотне моћи сировина на бази биомасе сирка и главних производа дати у табели 4.5.

Табела 4.4 Преглед производње био-уља, воденог производа и био-угља из сировина на бази биомасе сирка применом термохемијских процеса конверзије (адаптирано према [6])

Технологија	Сировина / садржај биомасе или брзина струјања	Претходна обрада	Катали- затор	Темпера- тура, °C/ притисак, МПа	Брзина загревања, °C/min / Време, min	Принос, %				Извор
						Органски производ (био-уље)	Водена фаза	Чврсти производ (био-угаљ)	Гасовити производ (сингас)	
Хидро- термичка ликвифакција	Багаза шећерца, претходно обрађена и испрана / 20%	Кисела хидролиза (H ₂ SO ₄ , 0,5% v/v; 1:10 g/ml; 121°C; 1 h); прање водом, сушење на собној температури, млевање и просејавање (<40 меша).	K ₂ CO ₃	300	25 / 60	-	61,8	~20		[24]
				350			42,3			
			КОН	300			42,2			
				350						
			Мравља киселина	300, 350/			~40			
			Ni/Si-Al	300			45,5			
Хидро- термичка ликвифакција (аутоклав са мешањем, 1 l; азот и СО)	Остаци (стабљике и лишће) сирка за зрно са поља	Замрзавање	Na ₂ CO ₃	350 / 5	5 / 30	26,6				[23]
Термичка ликвифакција у супер- критичном метанолу	Стабљике шећерца / 2 g/30 ml	Сушење ваздухом, просејавање (<80 меша), сушење у вакууму на 80°C, 24 h.	-	240–320	10 / 0-60	40,5 (300°C, 30 min	-	-	-	[25]

Табела 4.4 Наставак

Технологија	Сировина / садржај биомасе или брзина струјања	Претходна обрада	Катали- затор	Темпера- тура, °C/ притисак, MPa	Брзина загревања, °C/min / Време, min	Принос, %				Извор
						Органски производ (био-уље)	Водена фаза	Чврсти производ (био-угаљ)	Гасовити производ (сингас)	
Брза пиролиза (флуидизовани слој; азот)	Сирак	Млевање и	-	400-550	- / 0,37-0,44 s	39,08-41,50	13,48-	15,97-30,64	12,03-	[20]
	шећерац / 10- 100 g/h	просејавање (<0,5 mm)		427		52,4	16,49 10,4	21,4	26,41 13,0	
	Багаза шећерца	Цеђење, прање топлом водом, сушење ваздухом, сушење топлотом (50-60°C), млевање и просејавање (<0,5 mm)		510		58,8	13,4	10,6	11,7	
	Дејонизована багаза шећерца	Испирање киселином сировог шећерца		475		61,4	13,2	15,7	7,1	
Брза пиролиза (флуидизовани слој; азот 60 l/min)	Багаза шећерца / 1-5 kg/h	Цеђење, сушење ваздухом, млевање, просејавање (40 меша) и сушење у пећи (105°C, 12 h)	-	500	-	43,5		23,8	32,8	[26]

Табела 4.4 Наставак

Технологија	Сировина / садржај биомасе или брзина струјања	Претходна обрада	Катали- затор	Темпера- тура, °C/ притисак, MPa	Брзина загревања, °C/min / Време, min	Принос, %				Извор
						Органски производ (био-уље)	Водена фаза	Чврсти производ (био-угаљ)	Гасовити производ (сингас)	
Брза пиролиза (хелијум)	Багаза шећерца, чиста и импрегнисана солима (ZnCl ₂ , MgCl ₂ ·6H ₂ O) / -	Сечење, сушење ваздухом (105°C, 24 h), млевење и просејавање. Мешање биомасе са воденим растворима хлорида 24 h на 40°C, затим 24 h на 60°C и 2 h на 105°C	-	450	20 / 10 s	72,1	-	27,9	-	[27]
				550		74,7		25,3		
Брза пиролиза (флуидизовани слој; азот 0,22 m/s)	Багаза шећерца / 1 kg/h	Сечење, млевење, сушење ваздухом (105°C, 24 h), млевење и просејавање	-	550						[28]

Табела 4.4 Наставак

Технологија	Сировина / садржај биомасе или брзина струјања	Претходна обрада	Катали- затор	Темпера- тура, °C/ притисак, МПа	Брзина загревања, °C/min / Време, min	Принос, %				Извор
						Органски производ (био-уље)	Водена фаза	Чврсти производ (био-угаљ)	Гасовити производ (сингас)	
Брза пиролиза (флуидизова- ни слој; азот 50 l/min)	Багаза шећерца, необрађивана и након претходне обrade 0,1 М раствором HCl / 1 kg/h	Сушење ваздухом сечење (2 cm), млевење (<80 меша), сушење (105°C, 24 h), и просејавање (<0,6 mm) Обрађена раствором 0,1 М раствором HCl (5 g + 50 мл; 25°C, 4 h, мешање 800 o/min), филтрирање, испирање, сушење (105°C, 24 h)		500	15-55 /	44,2	-	-	-	[29]
Спора пиролиза (непокретни слој; азот 1,2 l/min)	Стабљике / -	Сушење у току ноћи (60°C) и млевење (<1 mm)	-	225–700	50 / 15	~50		~25		[30]
Спора пиролиза (непокретни слој; инертни гас 0,1 l/min)	Багаза / -	Сечење (1–5 mm) и сушење у пећи (12 h)	-	400–600	20 / 60	3,80-15,94		30,4-42,5	макс, 35,89	[31]

Табела 4.4 Наставак

Технологија	Сировина / садржај биомасе или брзина струјања	Претходна обрада	Катали- затор	Темпера- тура, °C/ притисак, MPa	Брзина загревања, °C/min / Време, min	Принос, %				Извор
						Органски производ (био-уље)	Водена фаза	Чврсти производ (био-угаљ)	Гасовити производ (сингас)	
Спора пиролиза (непокретни слој; CO ₂ , 80 ml/min)	Сирковина / 1,2 g	Сушење у пећи (105°C, 24 h), млевење (1 mm)		400–800	10–65 / до константне масе	-	-	25-39,5	-	[32]
Пиролиза (шаржни реактор, 6,9 bar, испиран азотом)	Биомаса енергетског сирка / 100 g	Сушење ваздухом, млевење и просејавање (<2 mm)	-	400	4 / 20	3	27	40	17	[33]
				500		3	~30	~36	~20	
				600		3	~28	~35	~22	
Пиролиза (реторта; азот 1,6 l/min)	Багаза (4 варијетета) /	Сечење стабљика, сечење на кришке, млевење без додатка воде (два пута), сушење (80°C, преко ноћи) и сецкање (<1 cm)	-	350	- / 60	-	-	37,9-40,2		[34]
				450				26,3-28,1		
Пиролиза (непокретни слој; азот)	Пелете сирка / 25 kg/h	-	-	950 / 0,1	-	-	-	-	81,34	[21]
Неизотермна пиролиза (азот 20 ml/min)	Багаза шећерца / 3- 3,5 mg	Цеђење сока из стабљика, сушење на ваздуху (105°C, 12 h), млевење и просејавање (80 меша).	-	до 850	15–55 / -	72 (испарљиве)	-	21 (угљеник + пепео)		[35]

Табела 4.4 Наставак

Технологија	Сировина / садржај биомасе или брзина струјања	Претходна обрада	Катали- затор	Темпера- тура, °C/ притисак, MPa	Брзина загревања, °C/min / Време, min	Принос, %				Извор
						Органски производ (био-уље)	Водена фаза	Чврсти производ (био-угаљ)	Гасовити производ (сингас)	
Торефакција (шаржни реактор; азот 2 l/min)	Багаза енергетског сирка - / 600 g	Сушење на пољу и топлим ваздухом, цеђење, сецкање (1- 2,4 cm) и сушење	-	250–300	1,15 / 30	<4	9,44- 15,29	53,1–64,7	18–30	[36]
	Багаза шећерца - / 600 g					<4	15,27- 23,33	41,3–64,7	17–29	
Гасификација (гасификатор са супротн- осмерним струјањем)	Крмни / 18 kg/шаржи	-	-	600–750	- / 60	-	-	-		[37]
Гасификација (гасификатор са флуидизова- ним слојем)	Сирковина / 3,9–4,2 kg/h	Сецкање и просејавање (1,25 cm)	-	700–800	- / 5-7 s	-	-	12		[38]
Хидро- термичка ликвефакција, двостепена	Багаза шећерца/ 5 g + 50 ml воде	Млевање (0,3 mm) и сушење (105°C)	Први степен: - Други степен: K ₂ CO ₃ (0,94 M)	170°C / 2,1 350°C /3,4	10.2 °C/min / 60 min 14 °C/min / 30 min	-	53,33	43,33	3,33	[39, 40]
						17,30	65,34	8,03	9,33	

Табела 4.5 Својства биомаса сирка и главних производа њихове термохемијске конверзије^a

Сировина - производ	Техничка анализа				Лигноцелулозни састав				Елементарна анализа							Топлотна моћ		Извор
	Влага	ИМ	ФУ	П	Ц	ХЦ	Л	ЕМ	С	Н	N	S	O	H/C	O/C	ГТМ	ДТМ	
БЗШ	4,17	76,33	15,98	3,53	34,2	24,3	6,5	-	45,71	5,8	0,33	-	48	0,13	1,05	18,57	17,3	[26]
БУГ	3,66	14,75	62,81	18,78	-	-	-	-	69,03	2,78	0,59	-	27,6	0,04	0,4	23,11	22,51	
БУ1	56,29	-	-	-	-	-	-	-	22,08	6,52	0,21	-	71,2	0,3	3,22	12,39	10,97	
БУ2	37,07	-	-	-	-	-	-	-	52,11	6,38	0,69	-	40,81	0,12	0,78	20,75	19,36	
БУ3	44,48	-	-	-	-	-	-	-	52,4	6,27	0,73	-	40,6	0,12	0,77	20,76	19,39	
БУ4	12,98	-	-	-	-	-	-	-	53,19	6,44	0,86	-	39,52	0,12	0,74	21,08	19,67	
БУ5	6,08	-	-	-	-	-	-	-	59,48	6,29	0,96	-	33,27	0,11	0,56	22,76	21,39	
БЕС	12,8	74,95	3,73	8,52	29,26	19,97	19,27	18,8	38,1	5,57	0,91	0,18	33,92	-	-	14,84	-	[33]
БУ	13,6	-	-	-	-	-	-	-	76,13	9,56	2,76	0,76	10,78	1,51 ^b	0,11 ⁶	28,91	-	
ВФ	85,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,36	-	
БЕС	7,83	79,39	17,01	3,47	-	-	-	-	43,11	5,52	1,45	-	49,93	-	-	17,33	-	[36]
БУГ (250°C)	2,05	70,93	23,83	4,75	-	-	-	-	48,87	5,16	1,56	-	44,42	-	-	21,01	-	
БУГ (275°C)	1,82	59,45	33,91	6,04	-	-	-	-	55,25	4,90	1,73	-	38,13	-	-	23,80	-	
ВС (300°C)	3,24	60,97	32,22	6,26	-	-	-	-	54,32	4,95	1,76	-	38,98	-	-	23,62	-	
БЗШ	9,29	76,35	20,32	3,28	-	-	-	-	40,32	5,42	1,22	-	53,06	-	-	16,45	-	
БУГ (250°C)	5,51	68,36	29,60	4,03	-	-	-	-	53,96	5,05	0,94	-	40,06	-	-	20,09	-	
БУГ (275°C)	3,83	55,68	39,68	4,60	-	-	-	-	54,48	4,58	0,93	-	40,02	-	-	23,43	-	
БУГ (300°C)	4,37	45,29	51,50	5,85	-	-	-	-	59,30	4,56	0,92	-	35,23	-	-	26,88	-	
БЗШ	-	79,30	17,71	2,99	39,33*		10,67	46,08	41,72	0,55	6,32	-	49,50	-	-	19,04	17,76	[28]
БУ	-	-	-	-	-	-	-	-	58,34	5,91	6,35	0,89	28,51	-	-	21,98	-	
ВФ	-	-	-	-	-	-	-	-	10,23	9,39	0,74	1,22	78,42	-	-	10,91	-	
БУГ	1,48	10,82	19,84	69,34	-	-	-	-	24,71	1,16	0,11	0,18	-	-	-	13,40	-	

Табела 4.5 Наставак^а

Сировина - производ	Техничка анализа				Лигноцелулозни састав				Елементарна анализа						Топлотна моћ		Извор	
	Влага	ИМ	ФУ	П	Ц	ХЦ	Л	ЕМ	С	Н	N	S	O	H/C	O/C	ГТМ		ДТМ
БЗЕС	-	-	-	2,43	36,96		19,66	11,66	43,72	6,03	0,30	0,04	49,91	1,66 ^б		12,02		[31]
БУГ (350°C)	-	-	-	-	-	-	-	-	51,45	4,53	0,32	0,03	43,67	1,06 ^б	-	-	-	
БУГ (450°C)	-	-	-	-	-	-	-	-	63,45	3,68	0,78	0,03	32,02	0,70 ^б	-	15,26	-	
БУГ (550°C)	-	-	-	-	-	-	-	-	72,12	2,65	0,91	0,04	24,28	0,44 ^б	-	-	-	
БЗШ	-	77,3	20,2	2,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19,2	4,22	[34]
БУГ (350°C)	-	36,7	56,9	6,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25,8	23,9	
БУГ (700°C)	-	7,9	83,2	8,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30,6	28,6	
БЗШ	5,22	72,02	16,06	5,7	16,73	17,45	3,94	61,88	42,0	5,49	0,66	0,73	45,42	-	-	-	-	[29]
БЗШ ^г	3,06	81,78	13,08	2,08	34,37	30,76	4,75	20,22	43,17	5,04	0,75	0,68	44,83	-	-	-	-	

^а ГТМ – горња топлотна моћ, ДТМ – доња топлотна моћ, ВФ – водена фаза, БЕС – биомаса енергетског сирка, БЗЕС – багаза енергетског сирка, БЗШ – багаза шећерца, БУГ – био-угаљ, БУ – био-уље, ИМ – испарљиве материје, ФУ – фиксни угљеник, П – пепео, Ц – целулоза, ХЦ – хемицелулоза, Л – лигнин, ЕМ – екстрактивне материје. ^б Молски однос. ^в Холоцелулоза (целулоза и хемицелулоза). ^г Претходно обрађена киселином.

4.2.1. Хидротермичка ликвефакција биомасе сирка: добијање био-уља, воденог производа и био-угља

Термохемијска ликвефакција се изводи у присуству погодног растварача у инертној или реактивној атмосфери, док се пиролиза изводи у инертној атмосфери без присуства растварача. Конверзија биомасе термичком ликвефакцијом у присуству растварача (обично вода, метанол, итд.) одиграва се на нижим температурама и вишим притисцима, при чему се, врло често, остварује већи принос био-уља и мањи принос био-угља него пиролизом.

Хидротермичком ликвефакцијом у субкритичним условима за воду, при чему је вода и медијум и реактант, влажна биомаса се, загревањем на повишеном притиску и без присуства кисеоника, конвертује у неколико вредних производа. Треба истаћи да се биомаса хидротермички обрађује без претходног сушења. Типични услови температуре и притиска хидротермичке ликвефакције (200–400°C и 5–20 МПа) су много блажи од радних услова пиролизе. Конверзија биомасе и принос производа зависе од температуре и времена реакције, а однос биомаса/вода утиче на потрошњу енергије у наредним фазама процеса. При овим условима и уз довољно време, биополимерна структура чврсте биомасе се термохемијски разграђује на, углавном, течне компоненте. Хидротермичка ликвефакција укључује реакције деполимеризације, разградње и рекомбинације [41]. Главне предности хидротермичке ликвефакције у односу на пиролизу су релативно ниска радна температура, велика енергетска ефикасност, добра сепарација и мала производња катрана.

Главни производи хидротермичке ликвефакције су уљаста течност позната као био-уље или тешко уље, водени производ који се назива лако уље, чврсти остатак (био-угаљ) и гасови. Био-уље је вискозна, корозивна и нестабилна смеша оксигенованих органских једињења. Његов хемијски састав зависи од услова ликвефакције и врсте биомасе. Такође, његова топлотна моћ је мања од половине вредности топлотне моћи дизела фосилног порекла због високог садржаја кисеоника. Био-уље се може користити као полазни материјал за добијање горива и полимера, као и ароматичних, мазивих и асфалтних производа [42], али се мора надоградити пре употребе као течено гориво [43]. Лако уље се успешно користи за конверзију угљених хидрата растворљивих у води из утечњене биомасе у течне алкане и водоник [44].

Термичка ликвефакција биомасе сирка је до данашњих дана врло мало проучавана. У доступној литератури, постоји само неколико радова у којима је истраживана хидротермичка ликвефакција багазе шећерца једноступеним [24] и двоступеним поступком [39, 40], остатака сирка за зрно са њива [23], као и ликвефакција стабљика шећерца наткритичним метанолом [25] (табела 4.4).

Би (Bi) и сарадници [24] су истраживали производњу био-уља и био-угља хидротермичком ликвефакцијом претходно обрађене багазе шећерца користећи три хомогена (KOH, K₂CO₃ и мрављу киселину) и три хетерогена (Ni₂P, Ni/Si-Al и зеолит) катализатора на 300°C и 350°C у трајању од 1 h. Највећи принос био-уља остварен је у присуству K₂CO₃ и Ni/Si-Al као катализатора (61,8 ± 1,1%, односно 45,5 ± 3,5%, редом). Од тестираних катализатора, само је активност K₂CO₃ зависила од

температуре процеса, при чему је већи принос био-уља остварен на нижим температурама. У случају хетерогених катализатора значајан принос био-уља остварен је само у присуству Ni/Si-Al на температури 300°C. Температура реакције није имала утицај на принос био-угља независно од врсте катализатора, изузев у случају КОН. Најнижи принос био-угља остварен је у присуству хомогених катализатора на 300°C. Применом K₂CO₃ добијено је био-уље које има већу топлотну моћ (33,1 MJ/kg), висок садржај угљеника (73,2%) и низак садржај азота (7,7%) и сумпора (0,2%). Међутим, због високог садржаја кисеоника (око 15%), квалитет добијеног био-уља треба надоградити пре даље примене. Водени производ се одликује великом хемијском потрошњом кисеоника (у опсегу од 20100 до 26100 mg/l), што може изазвати енвиронменталне проблеме.

Елиот (Elliott) и сарадници [23] су истраживали хидротермичку ликвефакцију остатака (стабљике и лишће) сирка за зрно са поља, у лабораторијском аутоклаву са мешањем у присуству натријум-карбоната као катализатора на 350°C, под притиском CO (270–340 bar) и времену трајања реакције од 30 min (уз претходно загревање од 30 min). Принос био-уља, са садржајем угљеника од 75,9%, водоника 8,7%, азота 1,7% и садржајем кисеоника 13,7%, био је 26,6%. Хемијском анализом утврђено је да су најзаступљеније компоненте у био-уљу феноли, метокси-феноли и бензендиоли. Садржај нафтола, кетона, угљоводоника, масних киселина, алкохола и фурана је знатно мањи. Низак садржај оксигената мале молекулске масе и фурана је резултат додавања базе реакционом медијуму.

Јуе (Yue) и сарадници [39, 40] су развили двостепени хидротермички поступак утечавања багазе сирка шећерца да би побољшали конверзију угљеника у био-уље и произвели шећере као споредне производе. У првом степену, хидротермичко утечавање багазе сирка шећерца се изводи при различитим условима температуре (160–200°C) и времена трајања обраде који поспешују добијање смеше шећера. Под оптималним условима од 170°C и 60 min, 94,1% хемицелулозе и 49,2% целулозе, хидролизује се до C5 и C6 шећера са максималним приносом шећера од 28,14% у концентрацији од 28,52 g/l. Добијени шећери могу се користити самостално или помешани са слатким соком за производњу биогорива или других вредних производа. Чврсти остатак састоји се углавном од лигнина (33,1%), целулозе (42,7%) и хемицелулозе (2,7%). Други степен укључује каталитичко хидротермичко утечавање и хидродеоксигеновање чврстог остатка из првог степена уз коришћење K₂CO₃ и Ru/C као катализатора, редом [40]. Принос био-уља хидротермичким утечавањем је 38%, односно 42% после хидродеоксигеновања. Садржај угљоводоника у био-уљу је до 96%, што је двоструко више него у конвенционалном процесу у коме је багаза сирка шећерца улазна сировина. Овим двостепеним поступком добија се високо квалитетно био-уље са доминантним садржајем ароматичних угљоводоника и алкана са дужим ланцима (28% од укупних угљоводоника). Принос угљоводоника у овом процесу (11%) је већи за 78% у поређењу са конвенционалном процесом (7%).

Ликвефакција у наткритичном метанолу је нова и ефикасна метода конверзије биомасе у био-уље при умереним радним температурама и притисцима. Јен (Yan) и сарадници [25] су истраживали ликвефакцију стабљика шећерца на различитим температурама, при различитим временима трајања процеса и односима метанол/биомаса у циљу добијања био-уља. Највећи принос био-уља од 40,5% је

остварен на температури 300°C за 30 min. Повећањем односа метанол/биомаса повећава се принос био-уља. Топлотна моћ добијеног био-уља је 25,1 MJ/kg, а најзаступљеније компоненте у њему су фенолна једињења и естри, док је садржај угљоводоника, алкохола, метокси-бензена, кетона и других једињења знатно мањи. Од фенолних једињења, најзаступљенији су гвајакол и алкилфеноли, који углавном настају разградњом лигнина. Принос био-уља из стабљике шећерца је за око 10% већи од приноса био-уља добијеног из кукурузовине или тополе. Принос гасовитих производа повећава се са повишењем температуре ликвефакције.

На основу тренутног стања и очекивања, јасно је да постоји потреба за детаљнијим истраживањима хидротермичке ликвефакције биомасе сирка како би се у потпуности разумели механизми процеса, проценила његова енергетска ефикасност и добит и одабрали оптимални радни услови (температура, притисак и почетни однос биомаса/вода) при којима ће бити остварен максимални принос производа.

4.2.2. Пиролиза биомасе сирка: производња био-уља, био-угља и гасовитих горива

Процес пиролизе укључује загревање биомасе, промену фазе биомасе и кондензацију паре [45], а основни производи су био-уље, био-угаљ и сингас. Процес пиролизе се користи за комерцијалну производњу многих вредних производа из биомасе, као што су хемикалије, растварачи, горива и др. У зависности од радних услова, пиролиза је подељена у две основне групе: спора (конвенционална) и брза пиролиза [46], мада је ова подела без тачно дефинисаних граничних вредности времена трајања процеса или примењене брзине загревања [47]. Карактеристике брзе пиролизе су: фино млевена биомаса, кратко време загревања честица биомасе на око 500°C и кратко време задржавања насталих пара у реактору, што се постиже великом брзином преноса топлоте и масе и пажљивом контролом температуре [48]. Поред тога, паре се брзо хладе да би се произвело био-уље [45]. Од реактора, најчешће се користе реактори са флуидизованим и циркулационим флуидизованим слојем због једноставног руковања и лакоће повећања капацитета [49]. Торефакција је пиролитички процес који се одиграва на нижим температурама (200–300°C) и без присуства кисеоника, при чему настаје чврсто гориво слично угљу. Овај процес побољшава енергетску густину сировог сирка, која је мања од 16 MJ/kg, што је од значаја за његову примену у производњи енергије, и продукује вредне течне споредне производе [36].

Иако постоје опсежна истраживања пиролизе различитих биомаса, конверзија биомасе сирка пиролизом је предмет малобројних истраживања. За конверзију биомасе сирка у вредне производе коришћени су спори и брзи пиролитички процеси. Оба процеса се обично одигравају на константној температури, мада је истраживана и неизотермна пиролиза [35]. Принос производа углавном зависи од радних услова, као што су температура, брзина загревања и контактено време. Принос био-уља може бити 75–80% у зависности од врсте биомасе, док принос био-угља углавном износи 20–30%, рачунато на суву биомасу. Био-угаљ са највишим садржајем угљеника се добија процесом споре пиролизе [31].

Од пионирског рада Пискоржа (Piskorz) и сарадника [20] 1998. године до данас, објављено је само неколико радова о пиролизи сирка [26, 38, 50]. Број радова који се баве различитим аспектима пиролизе сирка брзо се повећао у последњих неколико година, као што се може видети у табели 4.4, која даје преглед литературе која се односи на термохемијску конверзију сирка пиролизом, ликвефакцијом и гасификацијом. Као сировине за пиролизу, коришћене су сирова биомаса сирка за зрно, шећерца и енергетског сирка, као и њихове багазе. За брзу пиролизу је најчешће коришћен реактор са флуидизованим слојем, а за спору - реактор са непокретним слојем. Времена задржавања за брзу пиролизу су врло кратка (<1 s), док спора пиролиза траје много дуже (до 60 min при константној температури), при чему је брзина загревања у интервалу $10\text{--}65^\circ\text{C}/\text{min}$. Предмет ових истраживања је принос, енергетска вредност, састав и физичко-хемијске карактеристике главних производа пиролизе.

Истраживања брзе пиролизе сировог шећерца и његове багазе односе се на приносе и карактеристике добијеног био-уља и био-угља у реакторима са флуидизованим слојем [20, 26–28]. Пискорж и сарадници [20] су применили поступак брзе пиролизе Вотерлу (Waterloo Fast Pyrolysis Methodology) у реактору са флуидизованим слојем песка, капацитета $10\text{--}100$ g/h биомасе, ради конверзије сировог (цела биомаса) и багазе сирка шећерца на високој температури ($400\text{--}560^\circ\text{C}$), уз кратко време задржавања испарљивих састојака ($222\text{--}703$ ms). Азот је коришћен као флуидизациони гас и за напајање реактора биљним честицама. Показано је да време задржавања испарљивих састојака у примењеном опсегу има мали утицај на принос био-уља. Расподела производа брзе пиролизе свеже биомасе, багазе и дејонизоване багазе сирка шећерца при брзој пиролизи се може видети у табели 4.4. При константном времену задржавања испарљивих састојака од 500 ms, максимални принос течног производа (био-уље) из багазе сирка шећерца од 69,4% постигнут је на 510°C . При краћем времену задржавања (255 ms) и константној температури од 525°C , постигнути су нешто већи приноси. Због високог садржаја пепела у багази (око 13%), добијени био-угаљ је садржавао готово 50% пепела. По саставу, био-уље је било слично производима добијеним брзом пиролизом других трава. У случају дејонизоване багазе, фаворизована је конверзија целулозе и хемикелулозе у анхидрошећере, са одговарајућим смањењем карбонилних једињења мале молекулске масе. Пиролизом целе биомасе сировог сирка шећерца добијени су високи приноси CO_2 , што је приписано великом садржају шећера у биомаси (36%), и нешто нижи приноси био-уља (63%) од приноса из багазе сирка шећерца, и то на нижој температури (450°C).

Према Јин (Yin) и сарадницима [26], главни производи брзе пиролизе багазе шећерца на 500°C били су био-уље (43,5%), био-угаљ (23,8%) и некондезујући гас (32,8%). Иако су употребом фракционих кондензатора сакупљана био-уља различитих састава, њихови главни састојци су били ароматична једињења са кисеоником. Био-угаљ је био богат угљеником (62,81%), са високим садржајем калијума и добром структуром пора. Добијени гас се састојао од CO (52,2%), CO_2 (32,0%), CH_4 (10,4%), C_2H_2 (2,9%), C_2H_6 (1,3%) и C_3H_6 (1,1%).

Импрегнацијом багазе шећерца са ZnCl_2 и $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, промењен је састав главних производа пиролизе [27]. Применом оба хлорида су остварени већи приноси чврстог остатка, а у случају ZnCl_2 смањен је максимални степен разградње

хемицелулозе и целулозе. Главне компоненте течних производа пиролизе били су фурфурал, 5-хидроксиметилфурфурал (5-ХМФ), сирћетна киселина, 2,3-дихидробензофуран, лимонен и изопрен. Са повећањем температуре реакције пиролизе, садржај изопрена и лимонена је повећан (приближно 24% на 550°C), што указује на настајање хемијски стабилнијег био-уља, које се одликује мањом вискозношћу и испарљивошћу. Садржај фурфурала је повећан значајније применом $ZnCl_2$ у односу на $MgCl_2$. Према другим истраживањима [28], најзаступљенија једињења био-уља су сирћетна киселина, фурфурал, бензен, изопрен, 3-метоксипропанал, толуен, 1,1-диметоксициклохексан и фенол. Органска и водена течна фаза су биле богате угљеником (58,3%) и кисеоником (58,3% и 78,4%, редом). Био-угаљ је садржао испарљиве састојке (10,8%), фиксни угљеник (19,8%) и пепео (69,3%), што указује на непотпуну разградњу биомасе. Горња топлотна моћ био-уља и органске фракције био-уља су биле 13,4 MJ/kg и 22,0 MJ/kg, редом.

И сирова биомаса сирка [30, 32, 33] и њена багаза [31, 34] су третиране спором пиролизом. Повишењем температуре пиролизе сирка за зрно од 400°C до 600°C у шаржном реактору под притиском, принос био-уља остаје скоро непромењен, принос био-угља се смањује, принос воденог производа достиже максималну вредност на 500°C, а продукција гасовитих производа се повећава [33]. На нижој температури долази до разградње целулозе и хемицелулозе, док се лигнин разграђује на вишим температурама, при чему се повећава продукција испарљивих састојака и гасова. Крековање пара из течног производа и разградња био-угља доводе, такође, до повећане продукције гасова. Био-уље се највећим делом састоји од алифатичних угљоводоника и ароматичних једињења (око 50%) и у складу је са захтевима стандарда ASTM D 7544-10. Био-угаљ, са садржајем угљеника 49–52%, класификован је као ниско-до-средње испарљиви битуминозни угаљ (ASTM D388). Гасовити производ се састоји углавном од CH_4 и CO_2 , са малим количинама CO , H_2 и C_2H_6 . Према Кордели (Cordella) и сарадницима [30], пиролиза сирка у реактору са непокретним слојем у опсегу максималне температуре од 230 до 700°C и при спорој брзини загревања, постаје значајна на температурама изнад 250°C, при чему су приноси био-уља и био-угља стабилни у интервалу температура 350–400°C. Приноси био-уља су већи од приноса био-угља на температурама изнад 350°C. Више од половине испарљивих фракција биомасе сирка се разграђују на температурама испод 350°C. Био-уље се може стабилизovati складиштењем на 5°C и додавањем метанола или ацетона. Процес старења се потпуно зауставља ако је концентрација растварача у смеси већа од 25%. Филипович (Filipović) и сарадници [32] су показали да се принос био-угља из споре пиролизе сирка у реактору са непокретним слојем смањује са повећањем температуре пиролизе и брзине загревања, при чему је утицај температуре значајнији од утицаја брзине загревања. Максимални принос био-угља (39,5%) је остварен на 400°C и при брзини загревања од 10°C/min. Са повећањем температуре, принос био-угља се смањује због разградње хемицелулозе, целулозе и лигнина, достиже константну вредност, а на температурама изнад 550°C се повећава [31]. Био-угаљ има јако уређену ароматичну угљеничну структуру. С друге стране, принос био-уља се најпре повећава до 15,94% (на 450°C), а затим смањује услед разградње целулозе и стварања некондензујућих гасова и испарљивих једињења. Главне компоненте био-уља су олеинска киселина, *p*-крезол, 2,6-диметоксифенол, 4-етил-2-метоксифенол, фенол, *o*-гвајакол и стеаринска киселина. Горња топлотна моћ био-уља (28,2 MJ/kg) је упоредива са вредностима за био-уља других сировина, али

је виша од горње топлотне моћи биомасе сирка (12,0 MJ/kg) и био-угља (15,3 MJ/kg). Због тога се ово био-уље може користити као биогориво (након одговарајућег третмана) и као вредна хемијска сировина. Максимални принос гасова од 35,89% се остварује на 550°C, што је последица секундарне разградње био-угља.

Лима (Lima) и сарадници [34] су проучавали термохемијску конверзију багазе шећерца у био-угаљ на ниској (350°C) и високој (700°C) температури. Значајан утицај на принос и карактеристике био-угља има само температура пиролизе, док утицај варијетета сирка није био значајан. Принос био-угља на 350°C и 700°C из испитиваних варијетета је око 39% и 27%, редом, што указује на смањење приноса од 30% на високој температури. Специфична површина, фиксни угљеник, садржај пепела и топлотна моћ се повећавају са повишењем температуре. Због тога се био-угаљ добијен пиролизом на вишој температури сматра бољим горивом, а био-угаљ добијен на нижој температури је ефикаснији као адсорбент јона бакра.

Чене (Chen) и сарадници [35] су истраживали кинетику неизотермне пиролизе багазе шећерца која је садржавала 72% испарљивих састојака и 21% био-угља (фиксни угљеник и пепео). Средња вредност енергије активације пиролизе багазе шећерца је износила 128,1–170,3 kJ/mol по методи Кисинџера, Акахире и Сунозе (Kissinger, Akahira, Sunose) или 130,0–172,2 kJ/mol по методи Флина, Вола и Озаве (Flynn, Wall, Ozawa). Привидна енергија активације се повећавала неправилно са повећањем степена конверзије, што указује на сложен, вишестепени механизам реакције пиролизе биомасе. Енергија активације багазе шећерца је већа у поређењу са стабљиком памука.

Јуе и сарадници [36] су истраживали торефакцију багазе енергетског сирка, укључујући и багазу сирка шећерца, на различитим температурама, са циљем одређивања приноса, топлотне моћи и састава производа. Повећањем температуре са 250°C на 300°C, принос био-угља се смањује, док се приноси течности и гаса повећавају као резултат непрекидне разградње чврстих материја. Принос чврстог производа из багазе шећерца је 41–65%, а из енергетског сирка 53–70%. Топлотна моћ оба производа се повећава 1,4–1,6 пута, при чему је степен искоришћења енергије багазе 80%. Анализом састава чврстих производа торефакције изведене на температури 250°C утврђено је да се већи степен разградње хемицелулозе и целулозе остварује у случају багазе шећерца (90% и 44%, редом) у односу на багазу енергетског сирка (70% и 25%). Због веће брзине разградње багазе шећерца, остварује се већи принос течног производа у поређењу са багазом енергетског сирка (15,27–23,33% према 9,44–15,29%). Водени производ багазе енергетског сирка садржи кетоне и алкоhole, док су фурфурал и фуран карбоксил-алдехиди били заступљенији у воденом производу багазе шећерца. Главни састојак оба производа је сирћетна киселина, чија је максимална концентрација 101,90 g/l. У био-уљу су били заступљени деривати фенола и фурана (до 58%). Поред тога, није забележена значајна разлика у приносу некондензујућег гаса (углавном CO₂ и CO) између две врсте сирка на примењеним температурама.

4.2.3. Гасификација биомасе сирка: производња сингаса

Гасификација је термохемијска конверзија биомасе у сингас (смеша CO₂ и CO, водоника и гасовитих угљоводоника), био-угаљ, пепео и катран, делимичном

термичком оксидацијом (непотпуно сагоревање) ваздухом, кисеоником или воденом паром који се доводе као оксидационо средство. Генерално, гасификација биомасе укључује сушење, пиролизу, оксидацију и редукцију. За гасификацију биомасе користе се реактори са непокретним слојем, реактори са флуидизованим слојем и реактори увученог протока (енг. entrained-flow gasifiers) [51]. Перформансе и ефикасност реактора за гасификацију биомасе највише зависе од врсте биомасе и протока гасификационог средства [37]. У случају коришћења ваздуха као гасификационог медијума, сингас има ниску топлотну моћ (око 4–6 MJ/Nm³) и може се директно сагоревати или користити као гориво за гасне моторе и турбине или као сировина за производњу хемикалија [52].

Иако је гасификација различитих врста биомасе доста проучавана [53], истраживања гасификације биомасе сирка су малобројна. Владан (Vladan) и сарадници [21] су извршили гасификацију пелета сирка у полуиндустријском реактору са непокретним слојем, капацитета 25 kg/h уз помоћ смеше водене паре и ваздуха обogaћеног кисеоником, која струји навише, на 950°C и атмосферском притиску, у циљу производње гаса као биогорива. Аутори нису навели врсту сирка коришћеног у свом истраживању. Састав произведеног гаса је зависио од удела кисеоника у гасној смеси за гасификацију. Према топлотној моћи произведеног гаса (7,67 kJ/Nm³), оптимални услови гасификације се постижу смешом која садржи 50% кисеоника, када је принос гасификације 81,34%. Произведени сингас садржи 37,05% H₂ и 18,31% CO₂. Иако је фокус ових истраживања био на добијању сингаса за сагоревање, чини се да је његов састав добијен уз додатак кисеоника медијуму за гасификацију погодан за Фишер-Тропшову (Fischer, Tropsch) синтезу течних биогорива [54]. Водено-парна гасификација суве цибре, споредног производа процеса производње биоетанола из сирка за зрно, испитивана је у лабораторијском реактору са флуидизованим слојем песка и биљних честица [22]. При томе је развијен тродимензионални математички модел динамике трофазног система, преноса топлоте између фаза и кинетике реакције три главне компоненте суве цибре целулозе, хемицелулозе и лигнина у условима пара-кисеоник. Међу производима гасификације су били био-угаљ, катран и сингас (смеша CO, CO₂, CH₄ и H₂). Међутим, никакви експериментални резултати за принос или састав производног гаса нису саопштени. Џејмс (James) и сарадници [37] су истраживали утицај брзине струјања ваздуха и врсте биомасе на перформансе гасификатора са супротносмерним струјањем. Повећање брзине струјања ваздуха је утицало на повећање продукције катрана у случају свих испитиваних врста биомасе, али није имало утицаја на хемијски састав сингаса. Продукција катрана из крмног сирка (2,2–3,0 g/m³) је већа него из сена, али је мања него из дрвних струготина. Сингас добијен из крмног сирка има најмању топлотну моћ (3,53–3,90 MJ/m³). Садржај CO у сингасу варира у зависности од врсте биомасе, али није примећена значајна разлика у погледу садржаја водоника. Сингас добијен из крмног сирка се састоји од 7,9 до 8,8% H₂, 13,1–15,2% CO, 15,0–18,9% CO₂ и 2,2–2,8% метана. Ћен (Qian) и сарадници [38] су истраживали утицај врсте биомасе, укључујући сирковину, и услова гасификације на карактеристике био-угља. Остварени принос био-угља је био око 12%, а његова топлотна моћ 4,2–9,4 MJ/kg, у зависности од брзине протицања ваздуха.

4.2.4. Кинетика термохемијских процеса конверзије

Кинетичка анализа термохемијских процеса конверзије је веома значајна за одређивање механизма разградње и израчунавање параметара кинетичког модела, који су неопходни за пројектовање реактора и оптимизацију и контролу процесних услова. Прави механизам термичке разградње биомасе до сада није детаљно описан због сложености процеса која је резултат, пре свега, великог броја једињења која учествују у различитим паралелним и узастопним реакцијама. Због тога су развијени поједностављени, формални кинетички модели на основу којих се могу на једноставнији начин спровести неопходна израчунавања. Међутим, недостатак ових модела је њихова применљивост само у коришћеном опсегу радних услова. Од метода које се користе у проучавању кинетике пиролизе, најједноставнија и најпопуларнија је термогравиметријска анализа. Она је коришћена и за одређивање кинетике термичке разградње сировина на бази сирка.

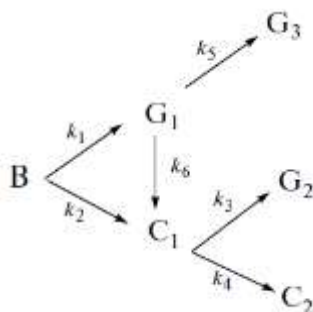
У табели 4.6 дат је преглед кинетичких модела примењених за описивање кинетике пиролизе сирка. Заварукин (Zavarukhin) и сарадници [55] су претпоставили механизам пиролизе који укључује шест реакција првог реда (сл. 4.2) и на бази њега развили кинетички модел изотермне пиролизе биомасе сирка. Овај модел укључује разградњу испарљивих производа на лакша једињења и угљенични материјал. Балогун (Balogun) и сарадници [56] су применили изоконверзни модел расподеле енергије активације и Фридманову (Friedman) диференцијалну методу за описивање кинетике термичке разградње плеве сирка. Први је сложен модел истовремених вишеструких неповратних, и паралелних реакција првог реда са различитим енергијама активације. Други модел се базира на претпоставци да је при константном степену конверзије брзина реакције само функција температуре, док се редослед реакција одређује на основу Аврамивије (Avrami) теорије. Ова истраживања су показала да енергија активације и редослед реакција варирају у зависности од температуре и са напредовањем процеса. Утврђена вредност енергије активације је 188–283 kJ/mol према моделу расподеле енергије активације, односно 163–280 kJ/mol према Фридмановој методи. Просечна вредност реда реакције (0,195) је мања од литературне вредности, што указује на утицај сложене структуре биомасе и вишестепени реакцијски механизам разградње биомасе. Применом Фридманове и Флин-Вол-Озавине методе, Карваљо (Carvalho) и сарадници [28] су израчунали привидну енергију активације термичке разградње багазе шећерца од 106,2 до 198,2 kJ/mol и 108,3–203,3 kJ/mol, редом. Према методи Флина, Вола и Озаве, привидна енергија активације остаје константна током реакције. У проучавању кинетике пиролизе багазе шећерца, Чен и сарадници [35] су користили термогравиметријску анализу и изоконверзне методе Кисинцера, Акахире и Сунозе и Флина, Вола и Озаве. Вредности привидне енергије активације добијене овим методама су сличне и износе 128,1–170,3 kJ/mol и 130,0–172,2 kJ/mol. Разлике у вредностима привидних енергија активације указују на утицај различитих састава сировина на бази сирка на кинетику пиролизе.

Према резултатима Чена и сарадника [29], вредности енергије активације пиролизе багазе шећерца зависе од претходне обраде сировине. При степенима конверзије сировине до 35% било је потребно мање енергије за пиролизу багазе претходно третиране раствором HCl, зато што киселина доводи до нарушавања структуре и стабилности хемицелулозе. Међутим, при степенима конверзије већим

Табела 4.6 Кинетичко моделовање пиролизе сировина на бази сирка

Сировина	Температурни режим/Метода	Модел/метода	A, min ⁻¹	Ea, kJ/mol	Извор
Биомаса сирка	Изотермни	Кинетички модел једне компоненте који укључује шест реакција првог реда	7, 9, 105 ^a 1,33 0,026 0,95 1,77 56,8	70,9 ^a 6,12 10,6 20,4 0,864 26,9	[53]
Плева сирка	Неизотермна термогравиметријска анализа	Модел расподеле енергије активације Изоконверзни модел / Фридманова диференцијална метода	6,92, 1011-4,52, 1020 -	188–283 163–280	[56]
Багаза шећерца	Неизотермна термогравиметријска анализа	Изоконверзни модел / Фридманова диференцијална метода Изоконверзни модел / интегрална метода Флина, Вола и Озаве	- -	106,2–198,2 (средња 150,7) 108,3–203,3 (средња 149,6)	[28]
Багаза шећерца	Неизотермна термогравиметријска анализа	Изоконверзни модел / метода Кисинцера, Акахире и Сунозе Изоконверзни модел / метода Флина, Вола и Озаве		128,1–170,3 130,0–172,2	[35]
Багаза шећерца	Неизотермна термогравиметријска анализа	Изоконверзни модел / метода Флина, Вола и Озаве	-	130,03-172,19 ^б 127,37–187,30 ^в	[29]

^a Вредности предекспоненцијалног фактора и енергије активације за константе брзине шест реакција су приказане на сл. 4.2. ^б Багаза без претходне обраде. ^в Багаза након киселинске обраде.



Сл. 4.2 Шема кинетике једне компоненте која укључује шест реакција првог реда (В - биомаса, С – једињење угљеника и G – испарљива супстанца) [53]

од 35%, енергија активације пиролизе претходно обрађене багазе шећерца је била већа, што је објашњено испирањем алкалних и земноалкалних метала из багазе, чије присуство позитивно утиче на разградњу целулозе у смислу директног „напада“ ланца целулозе пре и током реакција деполимеризације и њихова каталитичка улога у рекацијама у течной интермедијарној фази.

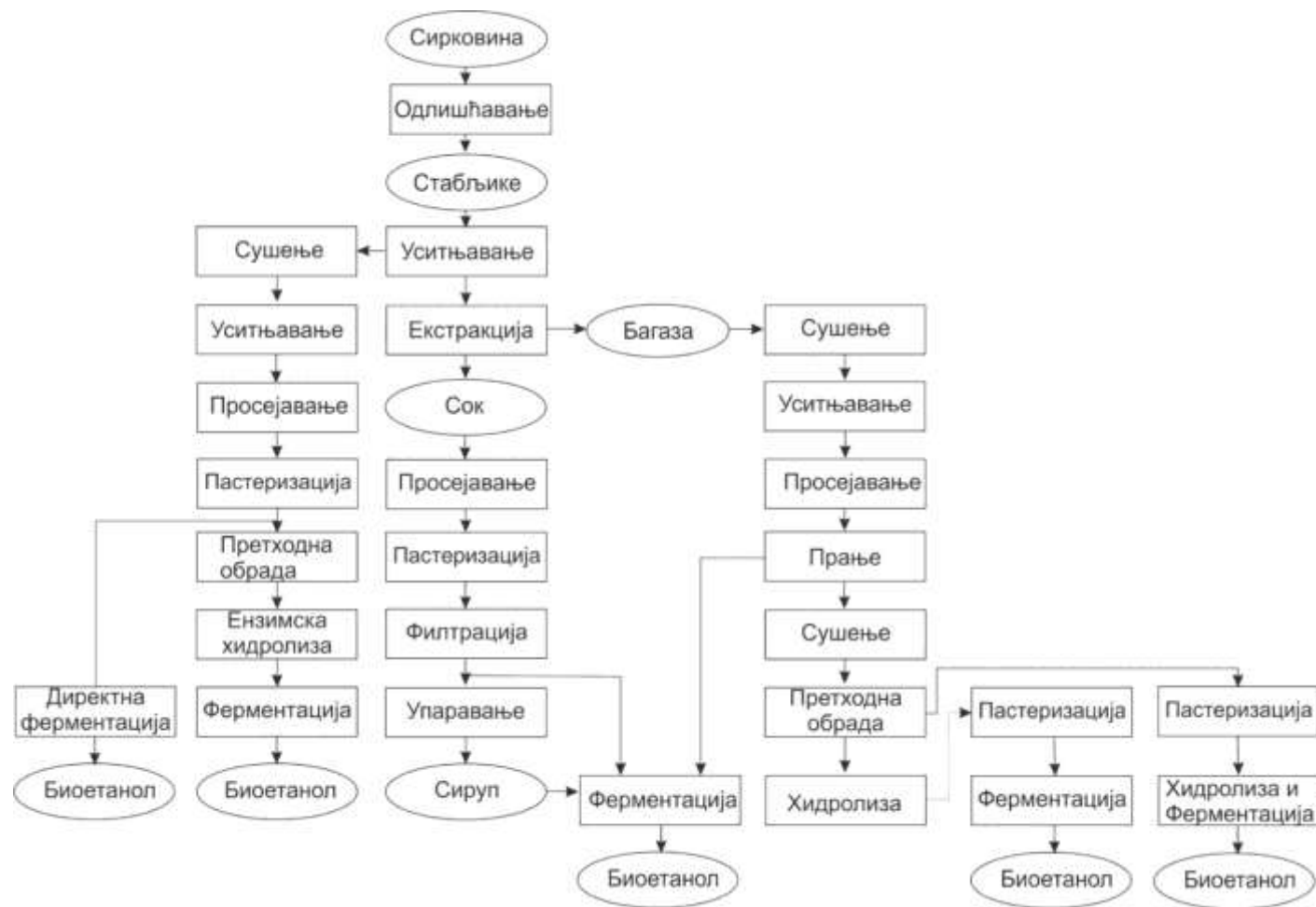
За описивање термохемијске конверзије биомасе, поред кинетичких модела, велики практични значај имају модел термодинамичке равнотеже и феноменолошки модел [41]. Први модел предвиђа максималне приносе производа у термохемијским реакционим системима, док други модел укључују једначине биланса количине кретања, енергије, масе и врста у дискретном реакторском региону у циљу одређивања расподеле концентрација производа и температуре. Међутим, ниједан од ових модела није развијен за симулацију термохемијске конверзије биомасе сирка.

4.3. Процеси биолошке конверзије

4.3.1 Алкохолна ферментација: производња биоетанола

Алкохолна ферментација је распрострањен биолошки поступак за конверзију сирка. Од 190 испитаних генотипова сирка шећерца, пет варијетета обезбеђују највеће приносе етанола од 3816 до 5474 l/ha због високог приноса биомасе и великог садржаја шећера [57]. Етанол добијен алкохолном ферментацијом из сирка познат је под називом Sorganol® [58], шећерни, целулозни и соларни биоетанол. Осим примене као енергента, биоетанол може бити и сировина за производњу биогаса [59]. Висок садржај шећера и компоненти на бази шећера постоји у стабљичи и зрневљу, као и у багази сирка. Због тога, осим корена, биоетанол се може добити из свих осталих делова биљке. При томе, биоетанол прве генерације се добија из сока сирка шећерца, а биоетанол друге генерације из сирковине и багазе сирка. Производња биоетанола из сирка обично се састоји од претходне обраде сировине, ферментације и издвајања биоетанола. Поступак ферментације, као примарни корак у производњи биоетанола, зависи од дела биљке који се користи као сировина. Након жетве и уклањања лишћа, стабљике се могу одмах прерадити на њиви или складиштити, после одговарајуће обраде, до даље прераде [60]. Поступак производње биоетанола из дефолираних стабљика сирка шећерца приказан је на сл. 4.3.

Производња биоетанола из сирка шећерца започиње екстракцијом сока шећера из стабљике. Екстракција сокова се врши цеђењем помоћу механичких млинова [61–64] или екстракцијом са водом [65–67]. За концентрацију сока сирка шећерца може се користити специјално дизајнирана ултрафилтрациона мембрана на бази полиетерсулфона и хидрофилисаних полиамида (тзв. нанофилтрацијска мембрана) [68]. Ова мембрана задржава 100% шећера на 20°C током 6 месеци, као и 90% на 4°C и 10% на собној температури током 36 h. Укупни принос етанола из концентрисаног сока сирка у шаржним условима је 0,48–0,49 g/g шећера. Екстраховани сок углавном не садржи све потребне компоненте за ефикасну ферментацију биоетанола, па се у таквим случајевима соку морају додати минералне соли и извори азота. Екстракт квасца је пожељан, али када ферментациони медијум садржи амонијум сулфат, концентрација и принос биоетанола смањују се за око 14% [69]. Одржавање рН хранљиве подлоге [61, 62, 64, 65, 70] (и обавезна пастеризација



Сл. 4.3 Шематски приказ производње биоетанола из дефолираних стабљика сирка шећерца (адаптирано према [6])

су додатни послови који повећавају оперативне трошкове. Ако се из анализе изоставе генетски модификоване бактерије, сојеви квасца *Saccharomyces* [69, 71] дају највећи принос биоетанола од приближно 0,51 g/g. Иако генетски модификовани квасци могу, за скоро три пута, увећати продуктивност етанола [72], генетско инжењерство је технологија која се може злоупотребити. Производња биоетанола се значајно не повећава са повећањем величине инокулума. Међутим, радни услови значајно утичу на принос биоетанола. Температура од 30°C је оптимална, док смањени интензитет мешања повећава принос биоетанола. Под статичким условима, сој квасца *S. cerevisiae* TISTR 5048, имобилисан на кукурузном клипу, обезбеђује највећу продуктивност биоетанола у осам узастопних циклуса шаржне ферментације [71]. Повећање процесних размера (величина ферментора од 250 ml до 5000 ml) не утиче на принос биоетанола. Генерално, сокови сирка шећерца и шећерне трске дају веће приносе биоетанола од кукурузног зрна и шећерне репе [73] или кртоле кромпира [74]. Теоријски, сок сирка шећерца може дати више биоетанола у поређењу са соком енергетске трске [75]. Увећан раст ћелија квасца, неповољан садржај мономерних шећера, одсуство метода пречишћавања сока, које се обично користе у биорафинерији заснованој на шећерној трсци, главни су фактори који спречавају постизање већег приноса биоетанола на бази сирка шећерца.

Постоји неколико препрека у коришћењу сирка шећерца као конкурентног усева за производњу биоенергије [76]. Главна ограничења за овакво коришћење сирка шећерца су чињенице да је жетва сезонска, при чему је период жетве ограничен дужином вегетацијске сезоне, и да велике количине биомасе треба транспортовати до места прераде и тамо складиштити на одговарајући начин. Неколико истраживачких група развило је нове варијетете сирка шећерца да би се продужило време жетве намењене индустријској производњи етанола [77] или остварили високи приноси зрна и шећера [78]. Такође, ферментација исцеђеног сока мора започети јако брзо после жетве, како би се избегао губитак шећера услед деловања микроорганизама. Процењује се да губитак шећера током складиштења свежег сока на собној температури може бити 20% после три дана и до 50% након једне недеље, али су губици минимални у хладњачама [79, 80]. Сушење стабљика после жетве спречава губљење угљених хидрата [81]. Производња семена је скупа због малог приноса и обично веома велике висине биљке. Мали број природно опрашених или хибридних варијетета је доступан за производњу, с тим што постоји потенцијал за значајно повећање продуктивности у умереним регионима коришћењем хибридних варијетета сирка шећерца [77]. Предности коришћења сирка шећерца за производњу биоенергије су могућност интегрисања дестилације и дистрибуције биоетанола на бази сирка шећерца у постојећа производна постројења за прераду етанола на бази зрна и развој средстава за стабилизацију сока сирка шећерца у циљу смањења губитка шећера током складиштења, што побољшава изводљивост производње сирка шећерца у умереним регионима. Такође, употреба багазе за производњу биоетанола на бази целулозе повећава погодност сирка шећерца као усева за производњу биогорива. Алтернативно, багаза се може употребити као органско ђубриво, што омогућава ефикасну рециклажу хранљивих материја [76], за производњу сточне хране или као гориво [62]. Ови видови коришћења багазе, поготово у комбинацији са погоном за прераду стабљике сирка шећерца у малим погонима или на терену [58] могу смањити трошкове складиштења и транспорта биомасе сирка.

Багаза је споредни производ екстракције сока из стабљике сирка шећерца, који је богат целулозом, хемицелулозом и лигнином, па се може користити као сировина за производњу биоетанола друге генерације. Пре ферментације, багаза се третира на одговарајући начин, да би се уклонили шећери заостали из екстракције и да би се чврсти остатак припремио за хидролизу. Претходна обрада укључује прање, сушење, уситњавање, просејавање, понекад пастеризацију и обавезно неку од хемијских, физичкохемијских или биолошких метода (сл. 4.3), Микроталасна, базна и кисела обрада може смањити високе трошкове употребе механичког уситњавања. Биоетанол се може добити из претходно обрађене багазе било одвојеним или истовременим поступцима хидролизе и ферментације. У одвојеном процесу ферментације, радни услови су 30°C и pH 5–6 за квасце и гљивице или pH 4,5 за бактерије. Мешање се одржава на брзини од 100 до 200 o/min. Изузев температуре (до 37°C), исти радни услови се примењују и у поступку истовремене хидролизе и ферментације. Овај поступак има предност у односу на поступак са одвојеним фазама хидролизе и ферментације због мањих трошкова. Међу различитим методама хидролизе, експанзија влакана амонијаком и ензимска хидролиза у комбинацији са сојем квасца *Saccharomyces* обезбеђују највећи принос биоетанола (97% од теоријског приноса етанола) [82]. Мањи максимални принос биоетанола (88,8% од теоријског приноса етанола) обезбеђује се процесом истовремене хидролизе и ферментације [83].

Дефолиране стабљике сирка шећерца су најчешћа сировина у производњи биоетанола. Након сушења и уситњавања, уситњене дефолиране стабљике прво подлежу процесу хидролизе, а затим алкохолној ферментацији, или се изводи директна ферментација помоћу гљивица (сл. 4.3). За разлику од сока сирка шећерца, уситњене дефолиране стабљике не захтевају додаток нутријената хранљивој подлози ради побољшавања услова за микробни раст и биосинтезу етанола током алкохолне ферментације. Оптимално мешање ферментационе течности је у опсегу 80–150 o/min. Сви процеси ферментације на лабораторијском нивоу, приказани у табели 4.7, изводе се приближно на 30°C. Чини се да мања величина честица стабљика погодује деловању производног микроорганизама и побољшава резултате алкохолне ферментације. Овај закључак је, међутим, дискутабилан, јер су ферментације извођене при различитим радним условима. Системи алкохолне ферментације са слободно суспендованим ћелијама производног квасца користе ензимску хидролизу ради добијања хранљиве подлоге са мономерним шећерима, која се, затим, користи у алкохолној ферментацији ради добијања биоетанола са приносом од 77,5% од теоријског приноса [100]. Поред стандардног производног соја *S. cerevisiae*, квасац *Trichosporon fermentans* се, такође, може користити за добијање биоетанола из стабљике сирка шећерца са приносом од 72% од теоријског приноса [111]. Директна ферментација честица стабљике сирка шећерца може се извршити уз коришћење мешовитих култура гљивице *Fusarium oxysporum* са бактеријом *Zimomonas mobilis* [112] или квасцем *S. cerevisiae* [99]. Директна ферментација употребом гљивица дала је већи принос биоетанола (94,1% од теоријског приноса) у поређењу са истовременом хидролизом и ферментацијом (86,3% теоријског приноса) [102]. Воскови присутни у дефолираним стабљикама сирка шећерца су ограничење за постизање већих приноса биоетанола, па их треба елиминисати пре ферментације коришћењем ефикасне методе претходне обраде [113].

Табела 4.7 Преглед процеса производње биоетанола из различитих делова биомасе сирка (адаптирано према [6])

Сировина	Претходна обрада	Тип, запремина реактора, ml/ Интензитет мешања, o/min	Микроорганизам / величина инокулума, хелије/ml	Радни услови				Макс. принос етанола, g/g	Извор
				Време, h	pH	Угљени хидрати, g/l	Температура, °C		
Екстракт стабилке	Дефолијација, разблажење, мешање, пастеризација ^{a,б}	Ерленмајер, 250/100	Вински сој <i>Sacharomyces</i> VIN7, SB9 / 10%	72	4,5	225	30	0,211	[65]
	Екстракција, пастеризација ^{a,б}	Ерленмајер, 500 / статичко	<i>S. cerevisiae</i> NP01/ 10 ⁸	72	4,9	280	30	0,51 ± 0,00	[69]
	Екстракција, пастеризација ^a	Ерленмајер, 500 / статичко	<i>S. cerevisiae</i> TISTR 5048 имобилисан на кукурузном клипу ^в / 2 10 ⁸	48	5,4	240	30	0,48 ± 0,02 ^c	[71]
	Дефолијација, уситњавање, пастеризација	Биореактор, 5000 / 200	<i>S. cerevisiae</i> CICC 1308 имобилисан на Са-алгинату/ 1 10 ⁸	12	5	68,85	37	0,478	[63]
	Екстракција, концентрисање мембранама	Полипропиленске боце, 50 / 35	<i>S. cerevisiae</i> BY4741/ 5 10 ⁸	48 ^d	5,2	270	30	0,471	[84]
	Дефолијација, уситњавање ^б	Инокулум боца, -/ 150	<i>E. coli</i> SL300 (LY180-T18) ^в /2%	-	6,5	100	37	0,51	[61]
	Дефолијација, прање, уситњавање, пастеризација, филтрација ^б	Ерленмајер, 2000 / 200	Сув <i>S. cerevisiae</i> / 10%	72	6,0 ± 0,3	76,47	30	0,20	[64]
	Центрифугирање, пастеризација	Biostat B® реактор, 2000 /200	<i>S. cerevisiae</i> JP1/ 1.2%	11	4,5	Сахароза, 127; глюкоза 23; фруктоза 12	37	0,443	[70]
	Уситњавање, пастеризација ^б	Ерленмајер, 250 /100	<i>S. cerevisiae</i> / 1 10 ⁸	24	4,5	138 ±7	30	0,48 ± 0,04	[62]
	Уситњавање, екстракција	Ерленмајер, 100/120	<i>S. cerevisiae</i> PAN/	72	5	237	30	0,5	[85]

Табела 4.7 Наставак

Сировина	Претходна обрада	Тип, запремина реактора, ml/ Интензитет мешања, o/min	Микроорганизам / величина инокулума, ћелије/ml	Радни услови				Макс. принос етанола, g/g	Извор
				Време, h	pH	Угљени хидрати, g/l	Температура, °C		
Багаза	Сушење, уситњавање, просејавање (0,4 mm), прање, сушење, разблаживање NaOH и H ₂ O ₂ потапање, ензимска хидролиза, пастеризација	Мућкалица са инкубатором, -/ 150	Сув активни квасац/ 10%	-	-	19,01 ± 0,01	30 ± 0,5	0,322	[86]
	Уситњавање, просејавање (1,2 mm), микроталасна ирадијација потпомогнута претходном обрадом са разблаженим амонијаком, ензимска хидролиза	Ерленмајер, 1000 /200	<i>S. cerevisiae</i> (D ₅ A)/ 1 10 ⁹ (0,001%)	48	-	4,19	30	0,49	[87]
	Сушење, уситњавање (0,250 mm), кисела, ензимска хидролиза	Ерленмајер, 500 /100	<i>Issatchenkia orientalis</i> ATCC 20381/ -	24	5	0,589 ± 0,154 ^c	28	0,209	[88]
	Уситњавање, просејавање (0,25-0,40 mm), прање, сушење, претходна обрада течном врућом водом под притиском, ензимска хидролиза ^b	Ерленмајер, 250 /150	<i>S. cerevisiae</i> Y2034/ 0,04%	72	-	88,95	30	0,487	[89]
	Прање, сушење, уситњавање, просејавање (0,595 mm), кисела хидролиза, пастеризација ^b	Мућкалица са инкубатором, 2000 /200	Сув <i>S. cerevisiae</i> / 10%	72	6,0 ± 0,3	26,01	30	0,48	[64]

Табела 4.7 Наставак

Сировина	Претходна обрада	Тип, запремина реактора, ml/ Интензитет мешања, o/min	Микроорганизам / величина инокулума, хелије/ml	Радни услови				Макс. принос етанола, g/g	Извор
				Време, h	pH	Угљени хидрати, g/l	Температура, °C		
Багаза	Сушење, претходна алкална обрада водоник пероксидом; кисела хидролиза	-	<i>S. cerevisiae</i> var <i>ellipsoideus</i> /-	72	5	0,504*	28	0,411	[90]
	Прање, сушење, устињавање, просејавање (0,177-0,841 mm), претходна обрада натријум хидроксидом, ултразвучна, ензимска хидролиза ^б	-, -, 120	<i>Mucor hiemalis</i> CCUG 16148/ 0,5%	24	5,5 ± 0,1	12,50	32 ± 0,5	0,48	[91]
	Соларно сушење, уситњавање, просејавање (1,5 mm), микроталасна ирадијација, киселинска претходна обрада	Duran® боце, 250 /-	<i>Zymomonas mobilis</i> ATCC 31821 и <i>S. cerevisiae</i> (2:1)/ 0,15%	24	4,5	0,820*	32	0,480	[92]
	Сушење, уситњавање, просејавање (5 mm), прање, експанзија влакана амонијака, ензимска хидролиза	Балон, 250 /150	<i>S. cerevisiae</i> 424A (LNH-ST) /-	96	6	66,6	30	0,495	[82]
	Сушење, уситњавање, просејавање (1 mm), кисела хидролиза, пастеризација ^б	Мућкалица са инкубатором, -/ 200	Целулаза (NS50013), β-глукозидаза (NS50010), хемицелулаза (NS22002), <i>S. cerevisiae</i> ATCC 24858 /-	96	4,9 ± 0,3	20 ³	37	0,453	[83]

Табела 4.7 Наставак

Сировина	Претходна обрада	Тип, запремина реактора, ml/ Интензитет мешања, o/min	Микроорганизам / величина инокулума, ћелије/ml	Радни услови				Макс. принос етанола, g/g	Извор
				Време, h	pH	Угљени хидрати, g/l	Температура, °C		
Багаза	Прање, сушење, микроталасна ирадијација, претходна обрада разблаженим киселинама ^б	Ерленмајер, 250 /80	<i>Neurospora crassa</i> DSM 1129, целулаза (Celluclast 1.5 L), β-глукозидаза (Novozyme 188) /-	240	5	8 ³	30	0,432	[93]
	Сушење, уститњавање, просејавање (0,6 mm), алкална хидролиза, пастеризација ^б	Балон од поликарбоната са затварачем, - / 100	Celluclast (1.5 l Novozym 188), пектиназа, <i>Pichia kudriavzevii</i> НОР-1/-	48	-	10 ³	35	0,409	[94]
	Прање, сушење, уситњавање, просејавање (0,5 mm), микроталасна ирадијација, хидротермална кисела претходна обрада, ензимска хидролиза	Ерленмајер, 100 /80 ± 2	Компресовани пекарски квасац/-	24	-	81,9	30 ± 0,5	0,353	[95]
	Сушење, парна експлозија уз коришћење фосфорне киселине ^б	BioFlo 110 ферментори, 2000 /-	Cellic CTec3 (Novozymes), <i>Echerihia coli</i> SL100/-	96	6,3	0,042 ^с	37	0,272	[61]
	Кисела хидролиза, алкална делигнификација, ензимска прехидролиза ^б	Реактор Biostat В®, 2000 /200	α-амилаза; глукоамилаза; <i>S. cerevisiae</i> JP1/-	21	4,5	86–102	37	85 ^и	[70]
	Уситњавање, просејавање (0,4 mm), прање, сушење, обрада јако алкалним водоник пероксидом	Мућкалица са инкубатором, - / 100	Целулаза (Celluclast 1.5L); β-глукозидаза (Novzymes 188); <i>S. cerevisiae</i> CICC1308/-	48	5	8 ³	36 ± 0,5	0,429	[96]

Табела 4.7 Наставак

Сировина	Претходна обрада	Тип, запремина реактора, ml/ Интензитет мешања, o/min	Микроорганизам / величина инокулума, хелије/ml	Радни услови				Макс. принос етанола, g/g	Извор
				Време, h	pH	Угљени хидрати, g/l	Температура, °C		
Багаза	Претходна обрада топлом водом ^{б,ј}	Серум боце, 150 /-	Celluclast 1.5 L, Novozym 188, сув активни квасац (Thermosacc) /-	168	4,8	26 ³	37	0,44	[97]
	Одстрањивање цвасти, уситњавање	Полипропиленска цев, 50/35	<i>S. cerevisiae</i> BY4741/ 1%; <i>S. cerevisiae</i> MN8140X/TF-TF/ 1%	72; 24	-; 5,5	%: Целулоза, 84,9%; глюкоза: 10,2 ^и , ксилоза 30,5 ^и	35; 30	0,31; 9,5 ^и	[98]
Дефол-ирана стабљика	Одмрзавање, уситњавање, пастеризација	Специјална посуда за ферментацију биоетанола	1:1 v/v: <i>Fusarium oxysporum</i> F3 и <i>S. cerevisiae</i> 2541 /-	120	-	%: Сахароза, 13,5; глюкоза, 0,35; целулоза, 12,1; хемицелулоза, 5,1	30	0,332	[99]
	Одмрзавање, сушење, уситњавање, просејавање (0,75 mm) ликвефакција, ензимска хидролиза	Ерленмајер, 100/80	<i>S. cerevisiae</i> MAK2/ 10%	21	-	%: Сахароза, 34,4; глюкоза, 8,2; фруктоза, 8,1 целулоза, 19,6; хемицелулоза, 15,2; лигнин 3,2	30 ± 0,5	0,392 ± 0,006	[100]
	Сушење, уситњавање, просејавање (1 mm), ултразвук и топла вода, ензимска хидролиза ^б	Мућкалица са инкубатором, 150	<i>S. cerevisiae</i> (Bioethanol red) /-	72	4,2–4,3	%: Целулоза, 50,6	32	0,042 °	[101]

Табела 4.7 Наставак

Сировина	Претходна обрада	Тип, запремина реактора, ml/ Интензитет мешања, o/min	Микроорганизам / величина инокулума, ћелије/ml	Радни услови				Макс. принос етанола, g/g	Извор
				Време, h	pH	Угљени хидрати, g/l	Температура, °C		
Дефол-ирана стабљика	Сушење, уситњавање, просејавање (0,178-0,853 mm), пастеризација ^б	Ерленмајер ^{к,л} , 250 ^{к,л} / 120 ^к	<i>Mucor indicus</i> CCUG 22424/ 0,5% ^к ; целулаза (Celluclast 1.5L) ^к ; β-глукозидаза (Novozyme 188) ^л	48 ^{к,л}	5,5 ^{к,л}	%: Целулоза, 8; фруктоза, 5; сахароза, 16,1 ^к %: глукан, 47,8; ксилан, 16,8; растворљив лигнин, 1,4; нерастворљив лигнин, 14,4; пепео, 1,2 ^к	32 ^к ; 37 ^л	0,48 ^к ; 0,44 ^л	[102]
Слама	Сушење, уситњавање (2-3 mm), импрегнација водом, претходна обрада паром, кисела хидролиза, озонизација и калцизација ^ј	Бочице са серумом и затварачем, 50 /150	Дивљи сој <i>S. cerevisiae</i> , Thermosacc Dry® сув активни квасац/ 5%	48	5,2	110	30	0,466 ± 0,026	[81]
	Сушење, уситњавање (10 mm), претходна обрада разблаженом киселином под високим притиском и температуром, ензимска хидролиза	Боце са запушачима, 50 /статичко	<i>S. cerevisiae</i> / 2,7%	48	-	20,02 ± 0,065	30	0,499	[103]
Слама	Екстракција, пастеризација ^б	Ерленмајер, 250 /100	<i>S. cerevisiae</i> / 1 10 ⁸	24	4,5	147 ± 18	30	0,46 ± 0,02	[62]
	Сушење, уситњавање, просејавање (0,295-0,833 mm), органосолв; ензимска хидролиза ^б	Стаклене боце, 118/ 120	<i>S. cerevisiae</i> (CCUG 53310) / 0,1%	72	5	23,6	37	0,448	[104]

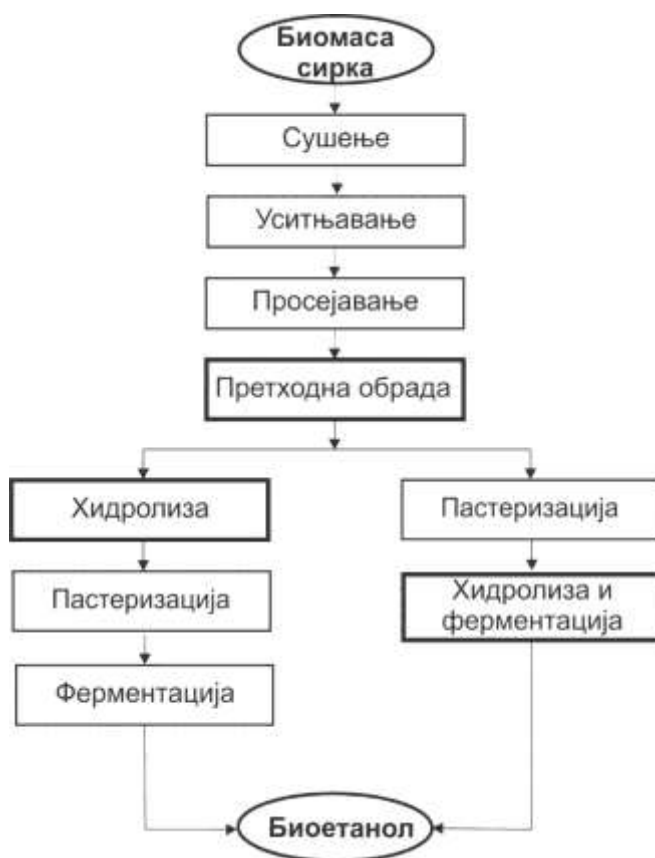
Табела 4.7 Наставак

Сировина	Претходна обрада	Тип, запремина реактора, ml/ Интензитет мешања, o/min	Микроорганизам / величина инокулума, хелије/ml	Радни услови				Макс. принос етанола, g/g	Извор
				Време, h	pH	Угљени хидрати, g/l	Температура, °C		
Сирковина	Сушење, уситњавање (2 mm), алкална претходна обрада, пастеризација	Боце са запушачем, -, статичко	Целулаза, β -глюкозидаза, <i>S. cerevisiae</i> / 10%	24	-	56,67	25	0,392	[105]
	Уситњавање, просејавање (1 mm), прање, делигнификација, кисела хидролиза, пастеризација	Анаеробни ферментор, 2500 /-	<i>S. cerevisiae</i> МК-I / 9 10^7	96	-	24	30	0,49	[106]
	Сушење, уситњавање, просејавање (4 mm), претходна обрада киселином, ензимска хидролиза, калцизација - детоксикација активним угљем	Ерленмајер, 250 /130	<i>Pachysolen tannophilus</i> NCYC614, 1 10^7	48	-	0,617 $\pm$ 0,022 ^e	32	0,331	[107]
Зрневље	Сушење, уситњавање (0,33 mm), ензимска хидролиза, пастеризација	Biostat B® реактор, 4000 /300	<i>S. cerevisiae</i> (JP1) /-	24	4,5	250	37	0,499	[108]
	Декортификација абразијом, уситњавање, просејавање (2 mm), ензимска хидролиза	Ерленмајер, 1000 /125	<i>S. cerevisiae</i> ATCC 24 860/-	72	-	130	30	0,454	[109]
	Сушење, уситњавање, просејавање (0,595 mm), кисела хидролиза, филтрација, пастеризација ⁶	Ерленмајер, 2000 /200	Сув <i>S. cerevisiae</i> /-	72	6 $\pm$ 0,3	48,52	30	0,50	[64]
	Сушење, уситњавање (0,5 mm), ензимска хидролиза, пастеризација	Biostat B® реактор, 4000 /300	<i>S. cerevisiae</i> JP1/-	16	4,5	170	37	0,5	[70]

Табела 4.7 Наставак

Сировина	Претходна обрада	Тип, запремина реактора, ml/ Интензитет мешања, o/min	Микроорганизам / величина инокулума, ћелије/ml	Радни услови				Макс. принос етанола, g/g	Извор
				Време, h	pH	Угљени хидрати, g/l	Температура, °C		
Цела биљка	Уситњавање, пастеризација ^б	Ерленмајер, 250 /100	<i>S. cerevisiae</i> / 0,8%	24	4,5	135 ±5	30	0,47± 0,00	[62]
Џибра	Сушење, уситњавање (0,250 mm), микроталасна ирадијација, ензимска хидролиза ^б	Ерленмајер, 250 /-	<i>S. cerevisiae</i> YPH499/-	72	7	0,3413 ± 0,0081 ^е	30	0,420	[110]

^а Сахароза се користи као додатак. ^б Уз додатак хранљивих материја. ^в Поновљена употреба у осам узастопних циклуса. ^г По циклусу. ^д Секвенцијална (пет од 48 h серијска ферментација). ^ђ Генетски модификован; ^е g/g суве материје. ^ж g/g; ^з Садржај чврсте материје; ^и g/l; ^ј Сок од сирка који се користи као додатак; ^к Уз претходну директну ферментацију сувих честица стабилке сирка шећерца. ^л Истовремена хидролиза и ферментација заостале чврсте материје без претходне обраде и додавања свежих ћелија микроорганизама.



Сл. 4.4 Производња биоетанола из сировине (адаптирано према [6])

Сировина је, такође, коришћена у истраживањима производње биоетанола. Будући да ова сировина највише садржи стабљике и лишће, тј. целулозу и лигнин, овај поступак захтева претходну обраду (сл. 4.4). Сировина се обично меље до честица димензија 0,3–10 mm. Баш као и код багазе, производња биоетанола из сировине може се обављати или одвојеним или истовременим поступцима хидролизе и ферментације. Пошто имају утицај на ефикасност екстракције водом и касније ферментације, варијетет сирка и метода припреме сировине после жетве морају се правилно одабрати, да би се побољшала производња етанола на индустријском нивоу [62]. У случају сирка шећерца обично се бирају варијетети које дају сок са највећом концентрацијом шећера [62]. Ако се сировина или багаза користе као лигноцелулозне сировине за добијање биоетанола друге генерације, онда се бирају сорте са мањим садржајем лигнина, јер се целулозни део биомасе оптимално конвертује у биоетанол када је садржај лигнина мали [114]. Поред тога, лигнин се не може конвертовати у шећере, а има негативан утицај на биосинтезу етанола [115]. Неки карактеристични полимери лигнина из ћелијског зида, попут кониферила, значајно инхибирају квасце [116]. Код генетски модификованих усева садржај лигнина и споредних производа хидролизе је мали, па се остварује велики принос етанола (92% од теоријског приноса, односно 0,47 g/g) за 15 h [117]. Ензимски хидролизат сировине и *S. cerevisiae* на 30°C током 48 h без мешања обезбеђују највећи принос (97,8% од теоријског приноса) биоетанола [103].

Сирковина даје малу концентрацију шећера (24 g/l), али високе приносе биоетанола (96% од теоријског приноса, односно 0,49 g/g) у пилот постројењу, што указује да је коришћени сој *S. cerevisiae* МК-I погодан микроорганизам за индустријску примену [106]. Међутим, мешавина уситњене сирковине, алгалне биомасе и лигноцелулозног остатка, која је третирана воденом паром без присуства катализатора, уз додатак урее, у процесу ферментације са квасцем *S. cerevisiae* обезбеђује високу концентрацију биоетанола од 41 g/l за 12 h [118]. Силирана сирковина, третирана α -хидроксиетан-сулфонском киселином, може се ефикасно применити за добијање биоетанола (94% од теоријског приноса) у индустријским размерама [119, 120]. Пастеризација може да повећа трошкове овог процеса на индустријском нивоу.

Лишће сирка је, такође, коришћено као сировина у производњи биоетанола [121]. Пре употребе, сакупљено лишће се сецка, суши и, по потреби, складишти на собној температури. Ради добијања етанола, лишће се подвргава киселинској хидролизи, детоксификацији активним угљем и алкохолној ферментацији. При оптималним условима хидролизе и ферментације, максимални принос биоетанола из лишћа је 4,3 g/l.

Зрно сирка се, такође, користи као сировина за производњу биоетанола. Слично зрну кукуруза, скроб је главна компонента зрна сирка. Велики потенцијал зрна сирка, као сировине за производњу биоетанола, види се када се упореди са зрном кукуруза. Иако зрно кукуруза даје већи принос етанола (за 1,1%), сиров дестилат има нижу концентрацију алдехида и естара при истој претходној обради обе врсте зрна [122]. Зрно сирка захтева претходну обраду, која укључује сушење, уситњавање и хидролизу скроба пре производње биоетанола (сл. 4.5).



Сл. 4.5 Производња биоетанола из зрна сирка (адаптирано према [6])

Протеински матрикс око скробних зрнаца и танини могу изазвати проблеме при коришћењу зрна сирка у производњи биоетанола. Њихово присуство спречава хидролизу скроба и смањује принос шећера, а последично и принос биоетанола. Између осталог, показало се да су истовремена декортификација и третирање протеазама ефикасни за разбијање овог протеинског матрикса [109]. Као резултат тога, принос биоетанола расте (13%) у поређењу са приносом из целих зрна сирка, а време ферментације се смањује (приближно 50%) у односу на кукуруз. Други приступ је употреба зрна генетски модификованог сирка, којом се повећава продуктивност биоетанола (већи принос и 30–45% бржа ферментација) [123]. Међутим, генетске модификације повећавају трошкове процеса и стога природне врсте сирка за зрно, познате као воштани сирак за зрно, имају ширу употребу. Предност употребе воштаних сиркова за зрно је мали садржај амилозе која повећава продуктивност биоетанола, док је њен недостатак присуство танина који смањује дигестију скроба деактивирањем ензима [124]. Корисна метода за смањење танина у зрну сирка за 1,1% и на тај начин повећавање приноса биоетанола за 8–14% је озонирање [125]. Сој квасца *S. cerevisiae* Jp1, који се често користи у ферментацији у већем степену усваја глукозу уместо малтозе из хранљиве подлоге [70]. Када се багаза слатког сирка претходно хидролизује киселинама, овај сој квасца може да ферментише хидролизат хемицелулозе. Коришћењем млева зрна са честицама величине 0,5 mm постиже се највећи принос биоетанола (98% од теоријског приноса) за 16h [108]. Коришћењем млева зрна са мањим честицама (0,33 mm) не повећава се принос биоетанола, али се повећавају трошкови процеса [70]. Мекиње сирка се добијају као споредни производ при производњи брашна из зрна сирка за зрно. С обзиром на висок садржај скроба (50–53%), мекиње могу бити потенцијална сировина за производњу биоетанола [126]. Ако се мекиње белог, односно црвеног сирка подвргну процесу хидролизе и ферментације, могу обезбедити принос етанола од 85,94%, односно 89,06% (у односу на теоријски принос). Комбинација ензимске хидролизе и соја квасца *Kluyveromyces marxianus* је изабрана као ефикаснија метода и производни микроорганизам за добијање биоетанола из мекиња црвеног сирка у поређењу са киселинском хидролизом и квасцима *Saccharomyces cerevisiae* NCYC 2592 или *Saccharomyces pastorianus*. Како ензимска хидролиза повећава производне трошкове, могући индустријски сценарио би се засновао на коришћењу сумпорне киселине. На основу претпоставки о додатном побољшању ефикасности киселе хидролизе (90%) и ферментације (95%), будући индустријски сценарио би подразумевао принос биоетанола од 0,31 g/g мекиња сирка [126].

До сада је објављено само једно истраживање о коришћењу целе биљке сирка (стабљике, лишће и метлице) као сировине за производњу биоетанола [62]. У хранљивој подлози са суспендованим честицама млевене целе биљке сирка, уз додатак хранљивих материја, *S. cerevisiae* постиже принос биоетанола од 92,16% (у односу на теоријски принос). Такође, анализиран је допринос стабљике, багазе, лишћа и зрна коначном приносу биоетанола [127]. Скроб зрна је хидролизован до простих шећера помоћу амилазе, а багаза и лишће су подвргнути хидролизи целулазом након претходне обраде калцијум хидроксидом (121°C, 1 h). Пивски квасац у потпуности ферментише ферментабилне шећере сока и хидролизата зрна и биомасе за 24 h. Од једне тоне свеже биљке сирка добија се 59 kg етанола. Међутим, релативно мали укупни принос биоетанола од приближно 87% (од теоријског

приноса) објашњава се тиме што коришћени пивски квасац усваја глукозу, али не и ксилозу.

Након ферментације, биоетанол се издваја из ферментационе течности и концентрише до жељене концентрације. Без обзира који део усева је коришћен, поступак издвајања и концентрисања етанола је исти. Као што је приказано на сл. 4.6, поступак се састоји из дестилације и обраде цибре. Цибра се ствара у току дестилације, обично у великим количинама (дневно око 200t) [110]. Стога је цибру, која садржи чврсте материје до 25%, потребно концентрисати центрифугисањем и пресовањем на садржај чврстих материја од 55% [128]. Пошто је богата угљеним хидратима, може се користити у производњи биоетанола. Ферментацијом ових отпадних вода, након обраде микроталасним зрачењем и ензимима, добија се принос биоетанола од 82% (од теоријског приноса) [110]. Течна цибра се може, такође, употребити у процесу ферментације зрна сирка [129]. Ова рециклажа течне цибре штеди воду (40%), не реметећи ефикасност десет узастопних циклуса истовремене хидролизе и ферментације. Она се може, такође, користити и као течно ђубриво.



Сл. 4.6 Издвајање и концентрисање биоетанола (адаптирано према [6])

Ако се сок стабљике сирка шећерца користи за производњу биоетанола, енергија која се добија овим поступком је мало мања или мало већа од енергије коју процес троши у зависности од производне концепције, тј. енергетски однос је мањи или већи од 1 [130]. Ако се сок сирка шећерца упари у сируп, који се складишти и користи током целе године за производњу биоетанола, а споредни производи користе као храна за стоку, енергетски однос је 0,9. Боља енергетска ефикасност, изражена преко енергетског односа који износи 1,1, може се постићи ако је сировина цела стабљика сирка шећерца. По овој производној концепцији, сок се користи за добијање биоетанола током жетве, а силирана биомаса се прерађује током године хидролизом целулозе у шећере и ферментацијом шећера у биоетанол. Највећа потрошња енергије је у фази конверзије биоетанола, након које следи узгајање сирка шећерца [131]. Енергетски ефикасна производња захтева интеграцију свих фаза производње укључујући претходну обраду сировина, континуалну ферментацију на

чврстој подлози помоћу квасаца, дестилацију, пречишћавање биоетанола, производњу протеинске сточне хране из цибре и пречишћавање отпадних вода за производњу биогаса и паре. Слаба економска исплатљивост производње биоетанола из сирка последица је великих трошкова сировине који чине око 80% од укупних производних трошкова [132].

4.3.2. Анаеробна дигестија производња биоводоника и биогаса

4.3.2.1. Продукција биоводоника

Биоводоник се сматра перспективним извором енергије због низа позитивних одлика, као што је, пре свега, високи енергетски садржај (122 kJ/g) [133]. Поред тога, при његовом сагоревању настаје вода и нема емисије гасова са ефектом стаклене баште [133]. Водоник се користи као гориво за погон аутомобила или за производњу електричне енергије у горивним ћелијама [134]. Основни недостатак водоника су тешкоће везане за сигурност његовог складиштења. Водоник се може добити физичким, хемијским и биолошким процесима, при чему посебан значај у садашње време имају биолошки процеси који укључују поступке светле (фото) и тамне ферментације. Светла ферментација је ферментативна конверзија органских једињења помоћу различитих врста фотосинтетских бактерија које користе сунчеву светлост као извор енергије. Тамна ферментација је конверзија органских једињења у анаеробним условима и без присуства светлости која се одиграва у присуству различитих врста бактерија. Поступак тамне ферментације је једноставнији и састоји се само од хидролизе и ацидогенезе, при чему настају H_2 , CO_2 , испарљиве масне киселине и алкохоли. Овај поступак се одликује низом предности у поређењу с другим биолошким методама производње водоника, као што су могућност континуалне производње водоника без присуства светлости, већа брзина продукције водоника, једноставност процеса, нижа енергетска улагања и могућности коришћења разних отпадних материјала као сировина и економска исплативост, јер су производни трошкови 340 пута мањи од трошкова светле ферментације [135, 136].

Биоводоник се може добити из различитих обновљивих сировина, као што су пољопривредне културе и отпадни или споредни производи њихове прераде, водене биљке и алге, отпад из прехранбене индустрије и др. Ферментација лигноцелулозне биомасе је отежана због ниског степена хидролизе, због чега се оне морају претходно обрадити погодном методом. Разградња лигнина и повећана доступност целулозе и хемицелулозе углавном се постижу третирањем киселинама или базама [136]. Принос биоводоника зависи од врсте сировине, оперативних услова анаеробне ферментације и дистрибуције различитих метаболита, као што су, на пример, испарљиве масне киселине и етанол [137].

Обећавајућа сировина за производњу биоводоника је биомаса сирка шећерца због високог садржаја шећера. За производњу биоводоника користе се различити делови биљке, као и сируп, екстракти, љуспа и багаза. Због разлика у хемијском саставу и ефикасности конверзије, врста коришћене сировине има највећи утицај на процес продукције и принос биоводоника. Преглед продукције биоводоника из различитих сировина на бази сирка и примењени процесни услови приказани су у табели 4.8.

Нтеку (Ntaikou) и сарадници [138] су проучавали продукцију биоводоника из целих стабљика сирка, њиховог екстракта и лигноцелузног остатка након екстракције (багазе) применом чисте културе *Ruminococcus albus*, која је одабрана због могућности да конвертује не само ферментабилне шећере (моносахариде), већ и целулозу и хемицелулозу. Највећи принос биоводоника (рачунат према утрошку супстрата) добијен је ферментацијом екстракта сирка у трајању од два дана, што је објашњено високим садржајем ферментабилних шећера у овој сировини. Ферментација целих стабљика сирка и лигноцелулозних остатака након екстракције је трајала више од 12 дана. Дуго трајање ферментације потврђује да је фаза хидролизе полисахарида лимитирајући ступањ у продукцији биоводоника. Остварени принос биоводоника (по маси супстрата) из целих стабљика сирка био је једнак збиру приноса биоводоника из екстракта сирка и лигноцелулног остатка. На основу оваквих резултата, закључено је да се процес може изводити у једном ступњу, без екстракције ферментабилних шећера. Расподела проишлого метаболизма указивала је да се водоник добија метаболичким путем мравље киселине.

Антанопулу (Antonopoulou) и сарадници [137] су објавили да се екстракт из стабљике сирка са високим садржајем сахарозе и глукозе може користити за продукцију биоводоника аутохтоном микрофлором без претходне термичке обраде. Процес је изведен у проточном реактору са мешањем у анаеробним условима и при времену задржавања ферментационе течности од 4 до 24 h. Највећи принос и највећа брзина продукције биоводоника остварени су при времену задржавања од 12 h и 6 h, редом. Овај резултат указује на неопходност детаљне економске и техничке анализе процеса у циљу одређивања оптималних услова продукције водоника. Главни метаболички производи у процесу настајања биоводоника су бутират и ацетат. Значајан утицај на продукцију биоводоника имали су концентрација угљених хидрата и рН вредност средине. Добијање биоводоника из екстракта сирка шећерца је истраживана у проточном реактору са мешањем при времену задржавања од 12 h, рН вредности средине 3,5–6,5 [133] и концентрацији угљених хидрата 9,89–20,99 g/l, рачунатих на глукозу [139]. Остварени принос биоводоника је био висок у опсегу рН вредности ферментационе течности од 4,7 до 5,3, а максимални принос остварен је при рН од 5,3 [133]. Главни метаболички производ је бутерна киселина, чији је ферментативни пут најефикаснији у производњи биоводоника. При рН вредностима испод 4,6 концентрација бутерне киселине је мања, што је смањило продукцију биоводоника. При рН од 3,5, продукција биоводоника је у потпуности прекинута, што је објашњено настајањем млечне киселине и етанола. Повећањем садржаја шећера у екстракту сирка шећерца у опсегу 9,9–17,5 g/l повећана је продукција биоводоника, при чему је највећи принос водоника ($0,74 \pm 0,02$ mol H₂/mol глукозе) остварен при концентрацији шећера од 17,5 g/l. При већим концентрацијама шећера, продукција водоника је смањена због промене метаболичког пута бутерне киселине у метаболички пут којим настаје алкохол [139].

Табела 4.8 Преглед процеса производње водоника из различитих делова биомасе сирка (адаптирано према [6])

Сировина	Претходна обрада	Тип, запремина реактора, ml / тип мешалице, интензитет мешања, o/min	Бактеријска култура за ферментацију	Оперативни услови				Максимални принос биоводоника	Извор
				Време, h	pH	Угљени хидрати, g/l	Температура, °C		
Стабљика, екстракт и чврсти остатак	-	Шаржни реактор, 161; Проточни реактор са мешањем, 2500	<i>Ruminococcus albus</i>	24–42	6,4–6,5		37	2,5 mol H ₂ /mol глукозе (екстракт сирка, шаржни реактор)	[138]
Екстракт сирка шећерца	-	Проточни реактор са мешањем, 500 / периодично (15 min, 2 пута на сат)	Аутохтона микрофлора	4–24	4,7–5,5	17,0±2,0	35	0,86±0,04 mol H ₂ /mol глукозе (време задржавања 12 h)	[137]
Екстракт сирка шећерца	-	Проточни реактор са мешањем, 500 / периодично (15 min, 2 пута на сат)	Аутохтона микрофлора	12	3,5–6,5	17,0	35	0,93±0,03 mol H ₂ /mol глукозе (pH 5,3)	[133]
Екстракт сирка шећерца	-	Проточни реактор са мешањем, 500 / периодично (15 min, 2 пута на сат)	Аутохтона микрофлора	12	5,5–5,7	9,89–20,99	35	0,74±0,02 mol H ₂ /mol глукозе (17,5 g/l)	[139]
Сируп сирка шећерца	-	Затворена боца, 120 / ротациона мућкалица, 150	Муљ из процеса производње метана	-	5–7	5–15 ^a	Собна (30–32)	2,22 (pH 4,75; укупни шећери 25 g/l; FeSO ₄ 1,45 g/l)	[140]
Сируп сирка шећерца	-	Анаеробни секвенцијални шаржни реактор, 1300 / магнетна	Муљ из процеса производње метана	12–96	5,0±0,1	25	30	0,68 mol H ₂ /mol хексозе (време задржавања 24 h)	[141]
Стабљика сирка	Без и са 0,4% NaOH	Шаржни реактор	Муљ са комуналне депоније	-	7,2 и 8,2 ^b	20	36	127,26 ml/g УИЧМ ^b (0,4% NaOH)	[142]

Табела 4.8 Наставак

Сировина	Претходна обрада	Тип, запремина реактора, ml / тип мешалице, интензитет мешања, o/min	Бактеријска култура за ферментацију	Оперативни услови				Максимални принос биоводоника	Извор
				Време, h	pH	Угљени хидрати, g/l	Температура, °C		
Љуспе сирка	H ₂ SO ₄ (0,1–0,4%), а затим ензимска хидролиза са/без сепарације влакана	Шаржни реактор	<i>Clostridium beijerinckii</i>	-	5–6	2,5–10	30–45	1,051 mol H ₂ /mol редукујућих шећера (H ₂ SO ₄ 0,2%; двостепена хидролиза; укупни шећери 5 g/l; 35°C; pH 5,5)	[126]
Багаза сирка	NaOH (2–12%), а затим ензимска хидролиза	Шаржни реактор, 2000 / 350	<i>Caldicellulosiruptor saccharolyticus</i>	-	6,8	10 и 20	72	2,6 mol H ₂ /mol шећера (NaOH 10%; укупни шећери 10 g/l)	[143]
Багаза сирка	H ₂ SO ₄ и NaOH (0,5–5% w/v)	Шаржни реактор, 250 / ротациона мућкалица, 150	Микрофлора из компоста од бивољег ђубрета	72 ^г	6	0,2–35 ^е	37	4,68 mol H ₂ /kg разграђеног супстрата (2% H ₂ SO ₄)	[144]
Отпадно лишће сирка	HCl (1–6%; време загревања 70–240 min; однос чврсте према течної фази 30-50% и време 0-24 h)	Шаржни реактор / ротациона мућкалица, 230	Муљ из процеса пречишћавања отпадних вода ^д	24–96 ^г	4–7	-	37,5	47,30 ml/g ксилозе и глукозе (HCl 5,95%; 83 h; pH 7; концентрација инокулума 50%)	[145]

^а Концентрација нутритијената 1-10 ml/l, гвожђе-сулфат 0,2-0,6 g/l, пептон 1-3 g/l и NaHCO₃ 2.5-6 g/l. ^б Почетни pH, зависно од примењене претходне обраде. ^в УИЧМ - укупне испарљиве чврсте материје. ^г Време задржавања. ^д Концентрација 10-50%. ^е Зависно од методе претходне обраде.

Сируп сирка шећерца, који је добијен екстракцијом и концентрован упаравањем, је, такође, коришћен као супстрат за продукцију биоводоника у присуству загрејаног анаеробног муља из процеса продукције метана из отпадне воде [140, 141]. Применом Plackett–Burman-овог експерименталног плана, утврђено је да значајан утицај на продукцију водоника има почетни рН, концентрација укупних шећера и концентрација гвожђе-сулфата, док су утицаји нутритијената и концентрације пептона и NaHCO_3 били статистички незначајни [140]. У примењеном опсегу процесних услова, већи принос биоводоника је остварен при већим концентрацијама укупних шећера и гвожђе-сулфата и нижим рН вредностима средине. Ови резултати коришћени су за одређивање оптималних услова за постизање највећег приноса водоника применом Box–Behnken-овог експерименталног плана и методологије површине одзива. Предвиђени и експериментално одређени приноси биоводоника износили су 6897 ml H_2 /l односно 6864 ml H_2 /l, што потврђује валидност коришћене методе статистичког моделовања и оптимизације. Сируп сирка шећерца коришћен је и за производњу биоводоника у анаеробном секвенцијалном шаржном реактору на температури од 30°C, при времену задржавања ферментационе течности у опсегу од 12 до 96 h и различитом времену трајања појединих фаза циклуса [141]. Утврђено је да време задржавања утиче на потрошњу супстрата и продукцију растворних метаболита, а највећи принос биоводоника је остварен при времену задржавања од 24 h са временом ферментације од 11 h. Добијени резултати објашњени су саставом микробне популације, у којој су у фази ферментације при оптималним условима највише биле заступљене врсте *Clostridia* sp. Присуство *Sporolactobacillus* sp. имало је негативан утицај на продукцију водоника јер су ове врсте синтетисале бактериоцине који су штетно утицали на бактерије - продуценте водоника [141].

Дефинисање оптималног процеса продукције биоводоника зависи од врсте биомасе сирка коришћене као супстрат. Када је сировина богата ферментабилним шећерима, није потребна хидролиза пре ферментације. Међутим, уколико је садржај полисахарида у сировини висок, неопходно је извршити њихову хидролизу пре ферментације. Ши (Shi) и сарадници [142] су користили сирове стабљике сирка и стабљике третиране NaOH за продукцију биоводоника помоћу анаеробне микробне културе са комуналне депоније. Непосредна ферментација стабљике сирка била је отежана због мале концентрације ферментабилних шећера (0,86 g/l) и присуства комплексне кристалне структуре, у којој су целулоза и хемицелулоза уграђене у матрицу лигнина, тако да је укупан принос биоводоника био 52,1 ml/g укупних испарљивих чврстих материја. Концентрација ферментабилних шећера у стабљикама сирка након претходне обраде 0,4% раствором NaOH износила је 2,23 g/l, а укупни принос биоводоника био је 2,3 пута већи у поређењу са нетретираним стабљикама, што указује да је претходна обрада базом ефикасна метода за повећање продукције биоводоника. Мале концентрације шећера нису погодне за продукцију биоводоника, док високе концентрације доводе до настајања значајних количина испарљивих киселина и смањења рН вредности средине, услед чега се метаболички путеви бактерија мењају, због чега оне почињу да продукују алкохол [142].

Љуспа сирка је лигноцелулозни материјал, који је, такође, коришћен за продукцију биоводоника. Због отежане разградње и ферментације целулозе, примењен је двостепени поступак који се састоји од хидролизе и ферментације добијеног хидролизата, који се одвијају засебно [136]. Сирова љуспа сирка и љуспа

сирка након претходне обраде киселином хидролизоване су сировим комплексима целулазе и ксиланазе добијеним из *Phanerochaete chrysosporium* у једно- и двостепеном процесу, који састоји од ензимске хидролизе и сепарације влакана. Добијени хидролизат је коришћен за продукцију биоводоника у присуству бактерије *Clostridium beijerinckii*. Ефикасност хидролизе љуспе сирка зависи од концентрације киселине у фази њене претходне обраде и примењеног поступка хидролизе. Највећи степен хидролизе остварен је у случају претходне обраде са 0,4% H_2SO_4 и двостепеног процеса хидролизе. Међутим, максималан принос биоводоника у току ферментације добијен је из хидролизата љуспе третиране са 0,2% H_2SO_4 . Иако је садржај ферментабилних шећера био већи у хидролизату љуспе након претходне обраде са 0,4% H_2SO_4 , продукција биоводоника је била мања, што је последица велике количине етанола добијеног током ферментације. Највећи принос водоника од 1,051 mol H_2 /mol ферментабилних шећера је остварен у случају ферментације хидролизата са концентрацијом ферментабилних шећера од 5 g/l на температури од 35°C [136].

Перспективна сировина за продукцију биоводоника је багаза сирка, која садржи значајну количину лигноцелулозе, и која, без примене, представља енвайронментални проблем. Како би се повећала ефикасност хидролизе багазе сирка и добијање ферментабилних шећера, препоручује се претходна обрада багазе базама и киселинама. Висок степен делигнификације багазе остварен је њеном претходном обрадом са раствором NaOH у концентрацији већој од 6%. Овом обрадом је ефикасност хидролизе комерцијалном целулазом повећана два до три пута у поређењу са багазом без претходне обраде [143]. Добијени хидролизати коришћени су за производњу биоводоника помоћу *Caldicellulosiruptor saccharolyticus* у шаржним условима при концентрацији шећера до 20 g/l. Биоводоник је добијен метаболичким путем сирћетне и млечне киселине, а највећи принос биоводоника је постигнут при концентрацији шећера од 10 g/l. При већим количинама шећера продукција биоводоника је смањена због повећане продукције млечне киселине [135]. Поред раствора NaOH, за претходну обраду багазе сирка ради добијања биоводоника коришћени су раствори H_2SO_4 различитих концентрација [144]. Ферментација добијених хидролизата изведена је термички третираном микробном културом из компоста бивољег ђубрета на температури 37°C у трајању од 72 h. Продукција биоводоника зависи од концентрације ферментабилних шећера, која пак зависи од примењених услова претходне обраде. У случају претходне обраде са NaOH добијена је мања количина ферментабилних шећера, због чега је смањена брзина продукције биоводоника и остварен мањи принос. Степен хидролизе супстрата је био већи у случају претходне обраде са H_2SO_4 , при чему се концентрација ферментабилних шећера повећава са повећањем концентрације киселине, а највећа концентрација ферментабилних шећера је остварена са 2% раствором H_2SO_4 . У складу са тим, највећи принос биоводоника добијен је после киселинске обраде. При већим концентрацијама киселине (изнад 2%), дошло је до конверзије шећера у фурфурал и друга једињења, чиме је смањена продукција биоводоника. На основу анализе састава ферментационе течности, утврђено је да се продукција водоника одиграва метаболичким путем сирћетне киселине [144].

Отпадно лишће сирка је, такође, погодна сировина за продукцију биоводоника [145]. Процес продукције водоника изведен је као двостепени поступак који се састоји од претходне обраде лишћа сирка са HCl ради издвајања ксилозе и

глюкозе, и продукције водоника коришћењем термички обрађеног муља из постројења за пречишћавање отпадних вода. Обе фазе процеса су изведене при различитим оперативним условима у циљу оптимизације процесних параметара и процене могућности повећања размере процеса. За оптимизацију фазе хидролизе примењен је Бокс-Бенкенов (Box, Behnken) експериментални план са четири процесна параметра: концентрација киселине, време загревања на 100°C, однос чврсто/течно и време реакције. Највећи приноси ксилозе (54,05 g/l) и глюкозе (15,98 g/l), који одговарају високој солубилизацији хемицелулозе (77%), постигнути су применом раствора HCl концентрације 5,95%, при времену загревања на 100°C од 176 min, односу чврсто/течно 49,7% и времену трајања реакције од 18 h. Фаза ферментације оптимизована је применом тро-факторног Бокс-Бенкеновог плана који је обухватио концентрацију инокулума, почетни pH и време ферментације. Принос водоника од 213,14 ml/g (рачунато на основу ферментабилних шећера) је постигнут у биореактору запремине 13 l при оптималним реакционим условима.

У циљу повећања приноса биоводоника, поступком повратног укрштања развијени су нови генотипови сирка, познати као сорта сирка смеђих стабљика, који се одликују нижим садржајем лигнина и различитом структуром целулозе и хемицелулозе у односу на почетну сорту [146]. Већи принос биоводоника добијен из нових генотипова сирка указује да највећи утицај на производњу биоводоника има доступност угљеника. Водоник је углавном настао метаболичким путем сирћетне и бутерне киселине.

Нтеку и сарадници (2010) [147] су проучавали кинетику шаржне и континуалне продукције биоводоника из екстракта сирка шећерца помоћу бактерије *Ruminococcus albus* применом модификованог модела анаеробне ферментације (АДФ1). Овај модел, развијен за случај коришћења глюкозе и сахарозе као супстрата, добро описује експерименталне податке ферментације екстракта сирка шећерца, а одступање приноса водоника износи 5–18%. Исти модел, модификован укључивањем етанола и млечне киселине као метаболита, заједно са сирћетном, пропионском и бутерном киселином, као и укључивањем потрошње водоника током поступка, коришћен је за моделовање производње биоводоника из екстракта сирка шећерца у шаржним и континуалним реакторима [148]. Модификовани модел је са задовољавајућом тачношћу предвидео настајање производа метаболизма осим бутерне и млечне киселине, а брзина продукције биоводоника је била већа од експериментално утврђене. Добијени подаци су коришћени за симулацију продукције биоводоника из екстракта сирка шећерца помоћу аутохтоне микрофлоре при различитим експерименталним условима. Међутим, потребна су даља побољшања овог кинетичког модела за поузданије описивање експерименталних података.

4.3.2.2. Продукција биогаза

Биомаса сирка шећерца је, поред примене у продукцији биоводоника, коришћена и за продукцију биогаза. Значај биогаза у савременом свету је велики зато што његова производња и примена доприноси очувању животне средине, управљању отпадом и повећању пољопривредне производње. Главне компоненте биогаза су метан (40–75% v/v) и CO₂ (15–60% v/v), док су водоник-сулфид, водена пара и амонијак присутни у траговима. Без пречишћавања, биогаз се углавном

користи за производњу електричне енергије, паре и топлоте, док се биогаз са вишим концентрацијама метана, тзв. биометан, користи као погонско гориво. Зависно од садржаја метана, топлотна моћ биогаза је између 25 и 35 MJ/m³ [149].

Међу сировинама које се користе за производњу биогаза, највећи годишњи принос метана по хектару постиже се са силажама сирка (6479–7182 m³/ha) и кукуруза (3933–8652 m³/ha) [150]. Потенцијал сирка за продукцију биогаза зависи од сорте и времена сетве [151–155], али не и од врсте примењеног ђубрива и густине сетве [151, 154]. У погледу утицаја размака између редова гајења сирка на продукцију биогаза, постоје опречна мишљења истраживача. Према Махмуду и Хонермајеру (Mahmood, Honermeier) [152] размак између редова нема утицаја на принос биогаза, док према резултатима истраживања Паздеру (Pazderu) и сарадника [155] већа продукција метана и већи принос биогаза се постиже при гајењу сирка у уским редовима, као последица боље „самоорганизације“ биљке у погледу искоришћења светлости и воде. Предности сирка као сировине за продукцију биогаза су висок принос метана, кратак вегетацијски период развоја биљака, скромнији захтеви гајења, могућност укључивања биљке у ротацију усева и њена ретка употреба као сточне хране [152]. Поред тога, сирак се може гајити у различитим климатским условима, чак и у сувим пределима, где се постиже висок принос биомасе, а самим тим и висок принос метана (око 6000 Nm³/ha) [156]. У истраживањима продукције биогаза коришћени су силирани крмни сирак, стабљике сирка шећерца, целокупна биомаса биљке (сирковина) или споредни производи из продукције водоника из сирка. Да би се обезбедила боља конверзија сировине и већи принос метана, сировине се подвргавају различитим начинима претходне обраде. Микроорганизми који продукују биогаз обично потичу из муља из постројења за пречишћавање отпадних вода и из постројења за продукцију биогаза. Процес се обично изводи у мезофилним условима ферментације при рН вредности средине од око 7. Преглед продукције биогаза из различитих делова биомасе сирка и примењени оперативни услови представљени су у табели 4.9.

Обично се високотонажни сирак (за добијање биомасе), сирак шећерац и хибриди крмног сирка подвргавају претходној обради са базама пре продукције биогаза анаеробном ферментацијом [159, 160]. Приноси метана из хибрида крмног сирка након претходне обраде базама су били већи у поређењу са поступком без претходне обраде, при чему на принос метана нису значајно утицали оперативни услови алкалне обраде. Међутим, брзина анаеробне ферментације је била већа у случају претходне обраде на вишим температурама и са већом количином NaOH, због чега је и већа вредност константе кинетичког модела реакције првог реда, који је примењен за моделовање кинетике ферментације. Такође, солубилизација лигнина, целулозе и хемицелулозе довела је до њихове брже разградње и хидролизе. Поред тога, алкална обрада силираног крмног сирка има позитиван утицај на стабилност процеса и продукцију метана у анаеробном семи-континуалном реактору са мешањем [161]. У случају увођења супстрата без претходне обраде у реактор забележена је висока концентрација (2,2 g/l) испарљивих масних киселина у току првог времена задржавања, што указује на већу брзину фазе хидролизе у односу на фазу метаногенезе. Иако је сирћетна киселина најзаступљенија, повећане количине пропионске и изовалеријанске киселине инхибирају метаногенезу и последично смањују продукцију метана. У циљу смањења количине испарљивих масних

Табела 4.9 Преглед процеса продукције биогаза из различитих делова биомасе сирка (адаптирано према [6])

Сировина	Претходна обрада	Тип, запремина реактора, ml/ тип мешалице, интензитет мешања, o/min	Инокулум	Оперативни услови				Максимални принос метана	Извор
				Време, дан	pH	УИЧМ ^a , g/l	Температура, °C		
Биомаса сирка (свежа и силирана)	Свежа: сечење на 4 mm. Силирана: без обраде и квашењем биомасе адитивима за силирање, пресовање, чување у херметички затвореним силосима без светлости, на 25 °C, до 365 дана	Шаржни ферментор, 2000 / -, једанпут дневно	Дигестат из претходне шарже продукције биогаза	30	-	-28,5–30,8	35	345 ml CH ₄ /g УИЧМ (силирана биомаса без додатка адитива и складиштена 365 дана)	[157]
Силирани крмни сирак	Без и са 4 и 10 g NaOH/100 g УЧМ ^б (55°C и 40°C, 12 и 24 h)	Балон, 500 /	Муљ из пречишћавања отпадних вода из фабрике шећера	35–36	7–8	0,9–1 ^в	35	316 ml CH ₄ /g УИЧМ (10 g NaOH/100 g УЧМ; 55°C; 12 h)	[158]
Шећерац, високо-тонажни и хибриди крмног сирка	Без и са 4 и 10 g NaOH /100 g УЧМ (55°C, 12 h)	Балон, 500 /	Муљ из пречишћавања отпадних вода из фабрике шећера	42		5	35	336 ml CH ₄ /g УИЧМ (хибрид сирка шећерца)	[159]
Силирани крмни сирак	Без и са 10 g NaOH/100 g УЧМ (40°C, 24 h)	Семиконтинуални реактор, 1500 / магнетна	Муљ из пречишћавања отпадних вода из фабрике шећера	21 ^г / (63 ^д)	7-8	26,3	35	237 ml CH ₄ /g УИЧМ (без претходне обраде) 297 ml CH ₄ /g УИЧМ (са претходном обрадом)	[160]

Табела 4.9 Наставак

Сировина	Претходна обрада	Тип, запремина реактора, ml/ тип мешалице, интензитет мешања, o/min	Инокулум	Оперативни услови				Максимални принос метана	Извор
				Време, дан	pH	УИЧМ ^a , g/l	Температура, °C		
Стабљика сирка шећерца	Термичка (105°C, 1 h) и ензимска (комерцијална смеша Celluclast 1.5 l и Novozym 188 у односу 5:1 v/v; количина ензима 0,93 до 15,07 FPU/g сирка, 50°C, 8,6 h)	Балон, 500 / мотори на врху балона	Муљ из продукције биогаза	21	7	93,44%	35	284,37 ml CH ₄ /g УИЧМ (ензимска претходна обрада са количином ензима 13 FPU/g сирка шећерца; однос инокулим:супстрат 0,7 g/g)	[161]
Стабљика сирка шећерца	Органосолв (мешавина етанол-вода) претходна обрада без и са 1% H ₂ SO ₄ према супстрату; 100-160°C, 30 min	Шаржни ферментор, 118 / ручно, 3 пута на дан	Муљ из продукције биогаза	50	7	-	37	278,7 ml CH ₄ /g УИЧМ (мешавина чврсте фракције и течности; претходна обрада 50% етанол; 160°C; без H ₂ SO ₄)	[162]
Стабљика сирка	-	Шаржни ферментор, 2000 /	Муљ из постројења за пречишћавање отпадних вода	48	7-7,4	92,06%	37	478 ml биогаза/g УИЧМ (ко-ферментација са крављим стајњаком при односу C/N од 25)	[163]

Табела 4.9 Наставак

Сировина	Претходна обрада	Тип, запремина реактора, ml/ тип мешалице, интензитет мешања, o/min	Инокулум	Оперативни услови				Максимални принос метана	Извор
				Време, дан	pH	УИЧМ ^a , g/l	Температура, °C		
Биомаса сирка	Базна (0,25-5% NaOH раствор, 121°C, 30 min), ензимска (Celluclast 1 и Novozyme 188 у количинама 160 FPU/g УЧМ и 17,2 FPU/g УЧМ, редом, 50°C, 24 h), базна са 5% NaOH, а затим ензимска	Балон / мућкалица, 80	Муљ из постројења за пречишћавање отпадних вода	/ 42	7	86,3%	37	392,7 l биогаса /kg (5% NaOH а затим ензимска)	[164]
Биомаса сирка шећерца	Термичка (121°C, 1 h), базна (NaOH) и кисела (H ₂ SO ₄) (0–2% w/v, 25 и 121°C, 1 h), ензимска (Celluclast 1.5L и смеша Celluclast 1.5L и Novozyme 188 у односу 3:1, количина Celluclast 20-150 FPU/g УЧМ, 50°C, pH 4,8, 1 дан) и њихове комбинације	Серум боце, 160 /	Муљ из постројења за пречишћавање отпадних вода		7	76,2	35	303 l CH ₄ /kg биомасе сирка (ензимска претходна обрада са смешом Celluclast 1.5 l и Novozyme 188, количина Celluclast 40 FPU/g УЧМ)	[165]

Табела 4.9 Наставак

Сировина	Претходна обрада	Тип, запремина реактора, ml/ тип мешалице, интензитет мешања, o/min	Инокулум	Оперативни услови				Максимални принос метана	Извор
				Време, дан	pH	УИЧМ ^a , g/l	Температура, °C		
Отпадна вода из продукције водоника из сока сирка шећерца	-	Проточни реактор са мешањем, 3000 /	Анаеробни муљ	4-24 h ^r (120 ^a)	7,5	1,5±0,1	35	4,9 l CH ₄ /l отпадне воде (29 l CH ₄ /kg сирка шећерца)	[137]
Чврсти остатак из екстракције шећера	-	Серум боце, 160 /	Муљ из метаногеног реактора	15	-	-	35	78 l CH ₄ /kg сирка шећерца	
Биомаса хибрида сирка шећерца	-	Шаржни ферментор, 1000 / -, једанпут дневно, а затим једанпут на 2 или 3 дана	Течна фракција муља из постројења за добијање биогаса из пољопривредног отпада	30	-	8,0% ^b	38	336-342 ml CH ₄ /g УЧМ (хибрид Rona 1)	[1 51]

^a УИЧМ – Укупне испарљиве чврсте материје. ^b Укупне чврсте материје. ^c Однос супстрата и инокулума. ^r Време задржавања. ^d Укупно време.

киселина, у реактор је доливана вода. При производњи биогаза из сирка који није био подвргнут претходној обради, неопходно је подешавање рН вредности средине у почетном периоду рада реактора (током првог времена задржавања) због високе концентрације испарљивих масних киселина и потрошње базе. У случају примене претходно третираног сирка, концентрација испарљивих масних киселина је била знатно мања (концентрације сирћетне и пропионске киселине испод 0,6 g/l), а чесменска вода је доливана периодично, како би се спречило повећање количине испарљивих масних киселина. Такође, није било потребе за додавањем базе, што указује на већу стабилност процеса. Генерално, већа производња метана остварена је у случају коришћења претходно обрађеног сирка, а она се смањује са повећањем концентрације испарљивих масних киселина.

Осушене стабљике сирка шећерца након термичке, ензимске или органосолв претходне обраде (са и без додатка H_2SO_4) су, такође, коришћене као сировина за производњу биогаза [162, 163, 166]. Иако висока температура има позитиван утицај на ферментацију нерастворних угљених хидрата, принос метана из термички обрађених стабљика сирка шећерца био је мањи у поређењу са необрађеним супстратом. Добијени резултати су објашњени смањењем концентрације растворљивих шећера због њихове конверзије у инхибиторе метаногених микроорганизама (фурфурал и 5-ХМФ) на вишој температури [166]. Ензимска претходна обрада је изведена као једно- (симултана хидролиза и ферментација) или двостепени (одвојена хидролиза и ферментација) поступак. Иако су оба поступка имала позитиван утицај на принос метана, већи принос је остварен у једноступеном поступку (за 15,1% у поређењу са необрађеним супстратом). Разлика у ефикасности процеса је објашњена већом почетном концентрацијом ферментабилних шећера у двоступеном процесу, што повећава производњу испарљивих масних киселина, снижава рН вредност средине и инхибира производњу метана [166]. Највећи принос метана добијен је применом ензима у количини 13 FPU/g укупних чврстих материја и при односу инокулум/супстрат од 0,7 g/g.

За производњу биогаза коришћене су стабљике сирка шећерца претходно обрађене етанолом са или без додатка H_2SO_4 [162], и то: чврста фракција (багаза) и укупна смеша третиране биомасе након испаравања етанола. Независно од концентрације етанола, температуре претходне обраде и присуства катализатора, принос метана из обе врсте супстрата је био већи у поређењу са необрађеном биомасом сирка. Највећи принос биометана је остварен из мешавине течне фракције и багазе и износио је 278 ml CH_4 /g испарљивих чврстих материја, што одговара 92% теоријског приноса, и већи је за 270% од приноса биометана из необрађених стабљика. Већа продуктивност метана из укупне претходно обрађене биомасе резултат је веће концентрације ферментабилних шећера у течной фракцији. Утицај температуре претходне обраде на принос метана зависи од присуства H_2SO_4 . У одсуству H_2SO_4 , принос метана се повећава са повећањем температуре до 160°C, док се у присуству катализатора, принос метана повећава до 120°C, након чега значајно опада. Позитиван ефекат температуре и катализатора на производњу метана последица су солубилизације лигнина и хемицелулозе. При температурама вишим од 120°C и у киселој средини, долази до разградње ослобођених шећера, што смањује принос метана.

Важан фактор који утиче на продукцију метана је однос угљеника и азота (C/N). Џанг (Zhang) и сарадници [163] су истраживали продукцију биогаза из стабљика сирка при дефинисаним C/N вредностима (20–36) додавањем урее или ко-ферментацијом са крављим стајњаком. У оба случаја, остварени су већи приноси биогаза са већим садржајем метана у поређењу са поступком без подешавања односа C/N. У случају примене урее, однос C/N готово да није имао утицаја на продукцију биогаза, нарочито у почетном периоду ферментације (16 дана), али је принос биогаза био знатно већи у каснијој фази при повећању односа C/N на 25. Садржај метана у добијеном биогазу брзо се повећавао у току првих 10 дана ферментације, затим спорије, а након 35 дана ферментације дошло је до смањења садржаја метана, што је приписано рН вредности средине која је била изнад оптималне за метаногенезу (6,6–7,8) [163]. У случају ко-ферментације стабљика сирка и крављег стајњака, почетак ферментације је олакшан, продукција биогаза, нарочито у првих 21 дана, побољшана, а принос биогаза повећан. Повећана продукција биогаза у ко-ферментацији је последица деловања ацетогених и метаногених микроорганизама из крављег стајњака који убрзавају процес ферментације. Поред тога, садржај метана у биогазу брзо се повећава у почетном периоду (до 7 дана) и остаје стабилан током процеса, који се одвијао на рН од око 7. Због тога, ко-ферментација с другим материјалима може бити ефикасан начин за побољшање процеса продукције биогаза [163].

Укупна биомаса сирка коришћена је и за продукцију биогаза након различитих метода претходне обраде [164, 165]. Из осушене биомасе сирка прво је екстрахован хлорофил, како би спектрофотометријска мерења била неометана, а затим је биомаса, пре процеса ферментације, подвргнута базној, ензимској или комбинованој базно-ензимској претходној обради [164]. Најнижа продукција биогаза забележена је у случају базне претходне обраде биомасе због великих количина испарљивих масних киселина и фенолних једињења и високог односа C/N, што је довело до настајања амонијака. Ензимска претходна обрада је била погоднија за продукцију биогаза због већег степена хидролизе целулозе без формирања било ког инхибитора ферментације. Највећа продукција биогаза и садржај метана у њему добијени су након комбиноване базно-ензимске претходне обраде биомасе сирка. Истраживана је и продукција биогаза из биомасе сирка шећерца, након термичке, хемијске или ензимске претходне обраде [165]. Термичка претходна обрада је имала позитиван утицај на продукцију метана, што је потврђено повећањем приноса метана за 13,8% у поређењу са нетретираном биомасом. Делимична хидролиза хемицелулозе на вишој температури доводи до стварања киселина које даље катализују хидролизу хемицелулозе у раствору једињења која се конвертују у метан. Смањена продукција метана забележена је у случају киселинске претходне обраде биомасе, што је било израженије при већим концентрацијама киселине и на вишим температурама. Овај ефекат је приписан инхибицији метаногених бактерија фурфуралом и 5-ХМФ-ом, који су настали у току хидролизе хемицелулозе и дехидратације моносахарида. На ниским температурама, продукција метана из биомасе сирка, претходно обрађене базом, зависи од концентрације NaOH у границама до 1% w/v. При већој концентрацији NaOH, принос метана је смањен као последица веће концентрације Na⁺ јона који делује токсично или инхибиторно на метаногене микроорганизме. Негативнији утицај алкалне претходне обраде на вишој температури настаје услед инхибиције метаногених микроорганизама производима

разградње лигнина. Добијени резултати су у складу са резултатима истраживања продукције биогаса из биомасе сирка [164], али мало одступају од резултата за хемијски и термички обрађену биомасу сирка [158–160, 166], што се може објаснити разликама у биљним сировинама које се користе у процесима ферментације [167]. Примена биомасе сирка шећерца након ензимске претходне обраде једним ензимом (Celluclast 1.5 L) или смешом ензима (Celluclast 1.5L и Novozyme, у односу 3:1) доводи до повећања приноса метана за 17% и 20%, редом [165]. Оптимални поступак продукције биогаса заснива се на ензимској претходној обради биомасе једним ензимом због високог приноса метана, благих реакционих услова, одсуства инхибитора, мањих енергетских улагања и мањих укупних трошкова продукције [165].

Производња биогаса из сирка може се комбиновати са производњом биоводоника [137]. Отпадне воде из континуалне продукције биоводоника из сока стабљике сирка су коришћене за продукцију биогаса у континуалном ферментору са мешањем, док је анаеробна ферментација уситњеног чврстог остатка сирка након екстракције ферментабилних шећера изведена у шаржном ферментору. Континуални процес продукције биогаса је био стабилан због ниских концентрација сирћетне и бутерне киселине и одсуства етанола, млечне и пропионске киселине. Остварени принос метана из отпадне воде је износио 4,9 l CH₄/l, односно 29 l CH₄/kg сирка шећерца. Боља сировина за продукцију биогаса јесте чврсти остатак након процеса екстракције ферментабилних шећера с обзиром да је остварен принос метана од 78 l CH₄/kg сирка шећерца.

4.4. Поређење различитих метода производње биогорива

Свака метода производње биогорива има своје предности и недостатке које зависе од врсте биомасе сирка и врсте биогорива, као што се може видети у табели 4.10. Овај преглед јасно показује многа техничка питања која могу и треба да буду побољшана. У складу с тим, методе производње биогорива на бази биомасе сирка треба анализирати и оптимизовати у погледу низа фактора, као што су избор сировине и методе претходне обраде, реакција и сепарација, дизајн реактора, рециклисање воде, интеграција енергије, повећање вредности кроз могућу производњу споредних производа и економска ефикасност која гарантује економски и социјално прихватљиве укупне трошкове производње. Најбољи поступак производње биогорива на бази биомасе сирка не зависи само од њених својстава и расположивости, већ и од његових негативних утицаја на животну средину.

Закључак

Сирак је значајна сировина за производњу биогорива због могућности искоришћења свих делова биљке – стабљике и лишће, које су богате угљеним хидратима и лигноцелулозним комплексима, а зрна липидима и скробом. Целокупна биомаса сирка, као и отпадна багаза, хемијским, термохемијским и биолошким процесима могу се конвертовати у различита биогорива. У зависности од врсте употребљене сировине, радних услова и добијених производа, основне групе процеса конверзије су разврстане у специфичне подгрупе или методе, како би се дала комплетнија слика производног процеса, примењених реакторских система и радних услова конверзије биомасе у одговарајућа биогорива.

Табела 4.10 Поређење различитих метода производње биогорива (адаптирано према [168])^a

Општа метода	Специфична метода	Предност	Недостатак
Хемијска	Опште карактеристике	Велика ефикасност процеса; лака контрола и повећање размера процеса; примена различитих сировина; једноставно моделовање и пројектовање процеса	Велика капитална улагања; интензиван рад; неповољан утицај на животну средину
	Хомогено катализована трансестерификација	Велики принос алкил естара; благи реакциони услови; ниска цена катализатора; кратко време реакције	Зависност од садржаја СМК и воде у сировинама; отежана сепарација производа реакције и пречишћавање биодизела; неопходно пречишћавање отпадних вода
	Хетерогено катализована трансестерификација	Велики принос алкил естара; лака сепарација и пречишћавање биодизела; ниска цена катализатора; могућност коришћења отпада и природних материјала као катализатора; вишеструко коришћење катализатора; развој континуалних процеса	Већа количина метанола; виша температура реакције; дуже време трајања реакције; сложена припрема катализатора (у неким случајевима)
	Ензимска трансестерификација	Благи реакциони услови; стехиометријска количина метанола; мала потрошња енергије; садржај СМК и воде у сировинама без утицаја; лака сепарација производа реакције без пречишћавања биодизела	Мањи принос алкил естара; дуго време трајања реакције; висока цена ензима
	Суперкритична трансестерификација	Велики принос алкил естара; врло кратко реакционо време; садржај СМК и воде у сировинама без утицаја; могућност коришћења различитих сировина; лака сепарација производа реакције и без пречишћавања биодизела	Велики захтеви у погледу опреме; екстремни реакциони услови; велика потрошња енергије; велика количина метанола
Термо-хемијска	Опште карактеристике	Робусност технологије; могућност коришћења различитих сировина, укључујући оне са већим садржајем лигнина; способност конвертовања лигнинског дела биомасе у течна горива	Потешкоће у преради сировина са вишим садржајем сумпора

Табела 4.10 Наставак

Општа метода	Специфична метода	Предност	Недостатак
Термо-хемијска	Сагоревање биомасе	Обновљивост и доступност биомасе; смањена потреба за фосилним горивима за производњу топлоте, паре и електричне енергије; биогориво из пољопривредног отпада додаје вредност усевима; продукција O_2 и CO_2 током раста усева; употреба отпада смањује његова одлагања на депоније	Потребан додатни рад, попут жетве; земљиште које се користи за енергетске усева може се користити у друге сврхе (за пољопривредну производњу, становање итд.); потреба за истраживањима како би се смањили трошкови производње биомасе
	Хидро-термичка ликвефакција	Погодна за конверзију влажне сировине у енергенте; највећи степен флексибилности у погледу сировина међу процесима производње течног горива; једноставност употребе воде; релативно ниска цена и погодан процес по животну средину; троши само 10–15% енергије садржане у сировини уз енергетску ефикасност од 85–90%; чува више од 70% угљеника; високоенергетско и стабилно био-уље са малим садржајем кисеоника, сумпора и воде	Повишен радни притисак; корозија у субкритичном воденом окружењу; могуће таложење соли у реактору; технологија није проверена са већим капацитетом
	Спора пиролиза	Применљив за различите врсте биомаса (велики садржај влаге и низак квалитет); већа величина честица	Ниска индустријска вредност био-угља
	Брза пиролиза	Реактор са непокретним слојем: једноставно пројектовање, независан од величине честица и поуздан, гасно хлађење и систем за самочишћење Реактор са мехурасто флуидизованим слојем: добро позната технологија, једноставна конструкција и рад, добра контрола температуре и врло ефикасан пренос топлоте на честице	Дуго време боравка, велико очување угљеника, мале количине издвојеног пепела, мала брзина гаса и потешкоће у уклањању чађи Акумулација честица мањих од 3 mm, издвајање чађи у горњем делу непокретног слоја

Табела 4.10 Наставак

Општа метода	Специфична метода	Предност	Недостатак
Термо-хемијска	Брза пиролиза	Реактор са циркулационим флуидизованим слојем и циркулацијом: технологија прилагођена корисницима, добра контрола температуре, већа величина честица	Кретање чађи и честица изазива абразију чађи и снажне интеракције међу њима, што може довести до непотпуне пиролизе и великих енергетских трошкова
		Аблативни реактор: величине честица до 20 mm, без носећег гаса, без градијента притиска, температура се одржава на 500–700°C	Скуп реактор, мања економичност, мања брзина реакције
		Реактор са ротирајућим диском: без носећег гаса, кретање загрејаног песка и биомасе центрифугалном силом	Сложен процес који захтева честице малих величина
		Ротациони конусни реактор: није потребна додатна топлота, инертни гас, неразблажена пара	Сложен процес који захтева честице малих величина, није применљив за велике капацитете
		Вакуумски реактор: без носећег гаса, температура нижа за 100°C него у реактору са флуидизованим слојем	Спор процес, велико време боравка чврсте фазе, неадекватне брзине преноса топлоте и масе
		PyRos - циклонски реактор: јефтина компактна технологија за мале и средње капацитете	Сложени реактор, присуство чврстих материја у уљу (углавном алкалних), висока температура
	Брза пиролиза	Пужни реактор: интензивно мешање, повећана ефикасност преноса топлоте и масе, време боравка се може модификовати	Није погодан за велике капацитете
		Плазма реактор: висока температура, потенцијал за генерисање тешких смеса са ниском продуктивношћу сингаса	Велика потрошња електричне енергије, скупа технологија, потребне честице малих величина
		Микроталасни реактор: добар пренос топлоте, сушење биомасе, температура 150–300°C	Честице мањих величина, велика потрошња енергије, велики оперативни трошкови
		Соларни реактор: превазилази погонске проблеме, краће време покретања и искључења	Зависност од метеоролошког времена, висока цена

Табела 4.10 Наставак

Општа метода	Специфична метода	Предност	Недостатак
Термо-хемијска	Гасификација	Супротносмерни гасификатор, примена са малим капацитетом, применљив за сировине са високим садржајем влаге, без угљеника у пепелу	Ограничена количина сировине, велике количине катрана, ограничења повећање размере, емисије гаса и настајање наслага шљаке
		Истосмерни гасификатор: примена са малим капацитетом, ситне честице и мале количине катрана	Ограничена количина сировине, ограничења повећања размере, емисије гаса, осетљивост на влагу
		Гасификатор са флуидизованим слојем: широка примена, карактеристике напајања, директно/индиректно загревање, могућа продукција сингаса	Осредњи принос катрана, веће пуњење биомасом
		Реактор са циркулационим флуидизованим слојем: широка примена, карактеристике напајања, могућа продукција сингаса	Осредњи принос катрана, веће пуњење биомасом
		Гасификатор са увученим протоком: лако повећање размера, мали приноси катрана и CH_4 , могућа продукција сингаса	Велика количина носећег гаса, веће пуњење биомасом, потенцијално велике вредности односа пара/угљеник, ограничења величине честица
	Торефакција	Спирални реактор: релативно јефтин са бољим протоком биомасе, широк опсег величина честица, велика запремина честица биомасе	Неравномерна торефакција биомасе, лоша размена топлоте
		Реактор са више извора топлоте (Herreshoff-ова пех): добар пренос топлоте, велика запремина честица биомасе, добра контрола температуре	Велике димензије реактора, велика потрошња гаса за грејање
		Торбед реактор: кратко време задржавања (<100 s), брз пренос топлоте, велики проток, ниска потрошња енергије, без покретних делова у реактору, прецизно надгледање производа	Ограничен капацитет, повећан губитак испарљивих састојака услед високе температуре

Табела 4.10 Наставак

Општа метода	Специфична метода	Предност	Недостатак
Термо-хемијска	Торефакција	Тракасти реактор: боља контрола температуре, релативно ниска инвестициона улагања	Могућа зачепљења због малих честица и перфориране траке, много механичких делова који повећавају трошкове одржавања
		Микроталасни реактор: велики пренос топлоте, брз процес, добра контрола температуре	Коришћење електричне енергије
Биолошка	Опште карактеристике	Висока селективност и ефикасност конверзије	-
	Алкохолна ферментација	Сви делови биљке могу се користити у производњи етанола због високог садржаја шећера и компоненти на бази шећера, генерално, користе се уобичајени <i>Saccharomyces</i> сојеви	Обично је потребна претходна обрада; додавање хранљивих материја; контрола рН и пастеризација; велике количине отпадних вода; сезонска производња
		Шаржни реактор: једноставан, јефтин, мали ризик од контаминације, могућност ефикасног коришћења шећера	Висока концентрација инхибитора на бази лигноцелулозе, напоран и дуготрајан процес, ниска укупна продуктивност
		Доливни реактор: концентрација супстрата може бити ниска, може се избећи висока концентрација токсичних лигноцелулозних хидролизата	Максимална радна запремина ферментационог суда се не користи стално
	Производња биоводоника	Континуални реактор: константна запремина, континуална производња етанола	Микробне ћелије се стално одводе из реактора, проблеми контаминације и генетске нестабилности
		СХФ: хидролиза и ферментација се могу извести при њиховим оптималним условима	Ензимска хидролиза зависи од инхибиције производима, употреба засебних процесних јединица за хидролизу и ферментацију
		ССФ: сахарификација и ферментација целулозе се врши истовремено	Не могу се применити оптимални услови за хидролизу и ферментацију
	Производња биоводоника	Тамна ферментација: једноставан и ефикасан процес, ниски захтеви за енергијом, могућност продукције биоводоника из различитих органских супстрата, унапређење производње оптимизацијом радних услова	Неповољан за целулозну биомасу, принос биоводоника зависи од метаболичког пута ферментације и крајњих производа, неопходна претходна обрада сировина

Табела 4.10 Наставак

Општа метода	Специфична метода	Предност	Недостатак
Биолошка	Производња биоводоника	Двостепени СХФ поступак: погодан за лигноцелулозне сировине	Одвојене процесне јединице за хидролизу и ферментацију, напоран и дуготрајан процес
	Производња биогаса	Анаеробна ферментација: Енергетски ефикасан и погодан процес по животну средину	Принос биогаса зависи од састава и биоразградивости коришћених сировина, неопходна претходна обрада сировина

^a СМК – слободне масне киселин. СХФ – истовремена хидролиза и ферментација, и ССФ – истовремена сахарификација и ферментација.

Процесима хемијске конверзије липидни делови биљке се преводe у биодизел, при чему су анализом обухваћене методе конверзије ацилглицерола и слободних масних киселина у алкил естре применом различитих каталитичких и некаталитичких система са освртом на примењене реакционе услове. Термохемијска конверзија биомасе сирка обихвата поступке хидротермичке ликвификације, пиролизе и гасификације, којима се добијају био-угаљ, био-уље и гасови. Међутим, примена ових поступака за добијање биогорива из сирка је новијег датума, тако да се у будућем периоду очекују опсежнија истраживања. Као сировине коришћене су сирови биомаса различитих врста сирка и њихове багазе након претходне обраде, а поступци су, зависно од специфичног процеса термохемијске конверзије, истраживани у реакторима са флуидизованим и непокретним слојем, и реакторима увученог протока. Принос и расподела производа као и њихове карактеристике и енергетска вредност, генерално, зависе од методе претходне обраде, перформанси реакторског система, примењених радних услова, првенствено од температуре, брзине загревања и контактеног времена и састава гасне смеше у случају гасификације, односно врсте растварача у хидротермичкој ликвификацији. Тако, на пример, побољшање приноса био-уља и добијање шећера као споредних производа, који даље могу бити конвертовани у друге врсте биогорива, постигнуто је развојем двостепеног хидротермичког поступка. Позитиван утицај на принос и карактеристике производа процеса пиролизе забележен је импрегнацијом багазе шећерца на солима. Имајући у виду значајност ових поступака неопходна су детаљнија и дубља истраживања оптимизације процеса у погледу методе претходне обраде сировина и радних услова процеса, како би се остварили већи приноси висококвалитетних производа.

Због високог садржаја шећера, сирак је значајна сировина за добијање биоетанола, биоводоника и биогаса. За њихову производњу користе се различити делови биљке, као и сируп, екстракти, љуспа и багаза, који се биолошким процесима конверзије, тј. алкохолном ферментацијом и анаеробном дигестијом, преводe у одговарајући производ. Избор процеса конверзије и принос производа примарно зависе од коришћене сировине због разлика у њиховом хемијском саставу. Обезбеђивању боље конверзије сировине и већег приноса производа значајно доприноси претходна обрада сировине, због чега правилан избор методе претходне обраде доприноси ефикасности процеса. У том погледу од великог значаја могу бити

савремене методе које се базирају на примени ултразвучне и микроталасне ирадијације. Сировине са високим садржајем полисахарида лигнина, целулозе и хемицелулозе се пре ферментације подвргавају хидролизи у циљу добијања ферментабилних шећера. Избор микробиолошке културе ферментације зависи од састава сировине и жељеног производа. Очигледно је да постоји низ фактора, почев од састава сировине, преко методе претходне обраде, фазе хидролизе и самог процеса ферментације, који утичу на принос и квалитет процеса, што отвара могућности развоја поступака биолошке конверзије са више аспеката. Дакле, ради се о једном широком спектру истраживања у коме могу бити укључени истраживачи различитих профила. У циљу повећања ефикасности процеса и уштеде енергије могуће је интегрисати и комбиновати поједине процесе, као што је продукција биогаса комбинована са продукцијом биоводоника.

Савремена истраживања имају за циљ побољшање и унапређење процеса биолошке конверзије са циљем повећања степена искоришћења сировина и добијања квалитетнијих производа, и развој интегрисаних процеса који су погодни са енергетског и енвиронменталног аспекта. У том погледу велики значај има идентификација недостатака постојећих процеса и њихово уклањање. Оваква истраживања и њихова индустријска примена могу допринети развоју руралних средина и побољшању целокупне економије.

Литература

1. Veljković V. B., Djalović I. G., Siliveru K., Banković-Ilić I. B., Stamenković O. S., Mitrović P. M., Tasić M. B., Ciampitti I. A., Sikora V. Š., Vara Prasad P. V. 2020. Pretreatment methods for biofuel production from sorghum. In: Sorghum in 21st century: food-fodder-feed-fuel for rapidly changing world. Tonapi V. A., Talwar H. S., Ashok Kumar A., Bhat B. V., Ravinder Reddy Ch., Dalton T., eds., Springer Verlag, Berlin Heidelberg.
2. Apostolakou A., Kookos I., Marazioti C., Angelopoulos K. 2009. Techno-economic analysis of a biodiesel production process from vegetable oils. Fuel Processing Technology 90, 1023–1031.
3. 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. 2017. Technological, technical, economic, environmental, social, human health risk, toxicological and policy considerations of biodiesel production and use. Renewable and Sustainable Energy Reviews 79, 22–47.
4. 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.
5. Veljković V., Banković Ilić I., Stamenković O. 2010. Korišćena i otpadna ulja kao sirovine za dobijanje biodizela. Zbornik radova 5. Simpozijum „Reciklažne tehnologije i održivi razvoj“ sa međunarodnim učešćem. 12–15. 9. 2010. Soko Banja, Srbija, str. 12–26.
6. Stojković I. J., Banković-Ilić I. B., Veličković A. V., Avramović J. M., Stamenković O. S., Povrenović D. S., Veljković V. B. 2016. Waste lard methanolysis catalyzed by

- potassium hydroxide at moderate temperatures, *Chemical Engineering and Technology* 39, 741–750.
7. Stojković I. J., Miladinović M. R., Stamenković O. S., Banković-Ilić I. B., Povrenović D. S., Veljković V. B. 2016. Biodiesel production by methanolysis of waste lard from piglet roasting over quicklime. *Fuel* 182, 454–466.
 8. Miladinović M. R., Stojković I. J., Veličković A. V., Stamenković O. S., Banković-Ilić I. B., Veljković V. B. 2019. Optimization and kinetic modeling of waste lard methanolysis in a continuous reciprocating plate reactor. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 27, 2481–2490.
 9. OECD/FAO 2015. Biofuels, In: *OECD-FAO Agricultural Outlook 2015*, OECD Publishing, Paris, pp. 126–142.
 10. Moser B. R., Vaughn S. F. 2012. Biodiesel from corn distillers dried grains with solubles: preparation, evaluation, and properties. *BioEnergy Research* 5, 439–449.
 11. Nouredini 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.
 12. Milano J., Ong H. C., Masjuki H. H., Chong W. T., Lam M. K., Loh P. K., Vellayan V. 2016. Microalgae biofuels as an alternative to fossil fuel for power generation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 58, 180–197.
 13. Morrison W. R. 1978. Cereal lipids. *Advances in Cereal Science and Technology* 2, 221–348.
 14. Wall J. S., Blessin C. W. 1970. Composition of sorghum plant and grain. In: *Sorghum production and utilization*. Wall J. S., Ross W.M. editors. AVI Publishing Co., Westport. pp. 118–166.
 15. Kumar V., Kant P., Nigam G. D. 2013. Factor affecting the preparation of biodiesel from sorghum oil. *Petroleum and Coal* 55, 6–11.
 16. Kumar V., Kant P. 2013. Study of physical and chemical properties of biodiesel from sorghum oil. *Research Journal of Chemical Sciences* 3, 64–68.
 17. Kumar V., Kant P. 2014. Differential studies of alkali catalysed production of biodiesel from sorghum oil. *Research Journal of Chemical Sciences* 4, 66–70.
 18. Kumar V., Kant P. 2014. Biodiesel production from sorghum oil by transesterification using zinc oxide as catalyst. *Petroleum and Coal* 56, 35–40.
 19. 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.
 20. Piskorz J., Majerski P., Radlein D., Scott D. S., Bridgwater A. V. 1998. Fast pyrolysis of sweet sorghum and sweet sorghum bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 46, 15–29.

21. Vladan S. I., Isopencu G., Jinescu C., Mares A. M. 2011. Aspects regarding the use of sorghum by gasification. *Revista de Chimie* 62(1), 116–117.
22. Wang L., Weller C. L., Milford H. A. 2005. An integrated mathematical model of fluid dynamics, heat transfer and reaction kinetics for fluidized bed gasification of sorghum DDG. *AIChE Annual Meeting & Fall Showcase*, October 30–November 4., Cincinnati, Ohio, USA.
23. Elliott D. C., Sealock J., Butner R. S. 1988. Product analysis from direct liquefaction of several high-moisture biomass feedstocks. In: *Pyrolysis oils from biomass*; ACS Symposium Series, vol. 376. American Chemical Society, Washington, DC, pp. 179–188.
24. Bi Z., Zhang J., Peterson E., Zhu Z., Xia C., Liang Y., Wiltowski T. 2017. Biocrude from pretreated sorghum bagasse through catalytic hydrothermal liquefaction. *Fuel* 188, 112–120.
25. Yan H.-L., Zong Z.-M., Li Z.-K., Kong J., Zheng Q.-X., Li Y., Wei X.-Y. 2017. Sweet sorghum stalk liquefaction in supercritical methanol: Effects of operating conditions on product yields and molecular composition of soluble fraction. *Fuel Processing Technology* 155, 42–50.
26. Yin R., Liu R., Mei Y., Fei W., Sun X. 2013. Characterization of bio-oil and bio-char obtained from sweet sorghum bagasse fast pyrolysis with fractional condensers. *Fuel* 112, 96–104.
27. Carvalho W. S., Cunha I. F., Pereira M.S., Ataíde C. H. 2015. Thermal decomposition profile and product selectivity of analytical pyrolysis of sweet sorghum bagasse: Effect of addition of inorganic salts. *Industrial Crops and Products* 74, 372–380.
28. Carvalho W. S., Santana Jr. J. A., Pires de Oliveira T. J., Ataíde C. H. 2017. Fast pyrolysis of sweet sorghum bagasse in a fluidized bed reactor: product characterization and comparison with vapors generated in analytical pyrolysis. *Energy* 131, 186–197.
29. Chen D., Gao D., Capareda S. C., Huang S., Wang Y. 2019. Effects of hydrochloric acid washing on the microstructure and pyrolysis bio-oil components of sweet sorghum bagasse. *Bioresource Technology* 277, 37–45.
30. Cordella M., Berrueco C., Santarelli F., Paterson N., Kandiyoti R., Millan M. 2013. Yields and ageing of the liquids obtained by slow pyrolysis of sorghum, switchgrass and corn stalks. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 104, 316–324.
31. Kotaiah Naik D., Monika K., Prabhakar S., Parthasarathy R., Satyavathi B. 2017. Pyrolysis of sorghum bagasse biomass into bio-char and bio-oil products – a thorough physicochemical characterization. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 127, 1277–1289.
32. Filipovici A., Tucu D., Bialowiec A., Bukowski P., Crisan G. C., Lica S., Pulka J. 2017. Effect of temperature and heating rate on the char yield in sorghum and straw slow pyrolysis. *Revista de Chimie* 68, 576–580.

33. Santos B. S., Capareda S. C. 2016. Energy sorghum pyrolysis using a pressurized batch reactor. *Biomass Conversion and Biorefinery* 6, 325–334.
34. Lima I., Bigner R., Wright M. 2017. Conversion of sweet sorghum bagasse into value-added biochar. *Sugar Tech* 19, 553–561.
35. Chen D., Shuang E., Liu L. 2018. Analysis of pyrolysis characteristics and kinetics of sweet sorghum bagasse and cotton stalk. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 131, 1899–1909.
36. Yue Y., Singh H., Singh B., Mani S. 2017. Torrefaction of sorghum biomass to improve fuel properties. *Bioresource Technology* 232, 372–379.
37. James A. M., Zuan W., Boyette M. D., Wang D. 2015. The effect of air flow rate and biomass type on the performance of an updraft biomass gasifier. *BioResources* 10, 3615–3624.
38. Qian K., Kumar A., Patil K., Bellmer D., Wang D., Yuan W., Huhnke R. L. 2013. Effects of biomass feedstocks and gasification conditions on the physiochemical properties of char. *Energies* 6, 3972–3986.
39. Yue Y., Kastner J. R., Mani S. 2018. Two-stage hydrothermal liquefaction of sweet sorghum biomass. Part 1: Production of sugar mixtures. *Energy and Fuels* 32, 7611–7619.
40. Yue Y., Kastner J. R., Mani S. 2018. Two-stage hydrothermal liquefaction of sweet sorghum biomass. Part 1I: Production of upgraded biocrude oil. *Energy and Fuels* 32, 7611–7619.
41. Gollakota A. R. K., Kishoreb N., Gu S. 2018. A review on hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81, 1378–1392
42. Peterson A. A., Vogel F., Lachance R. P., Fröling M., Antal Jr. M. J., Tester J. W. 2008. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub- and supercritical water technologies. *Energy and Environmental Science* 1, 32–65.
43. Demirbas A. 2011. Competitive liquid biofuels from biomass. *Applied Energy* 88, 17–28.
44. Huber G. W., Chheda J., Barrett C., Dumesic J.A. 2005. Production of liquid alkanes by aqueous-phase processing of biomass-derived carbohydrates. *Science* 308, 1446–2079.
45. Mohan D., Pittman C. U., Steele P.H. 2006. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy and Fuels* 20, 848–889.
46. Maschio G., Koufopoulos C., Lucchesi A. 1992. Pyrolysis, a promising route for biomass utilization. *Bioresource Technology* 42, 219–231.
47. Zhang K., Johnson L., Vara Prasad P. V., Pei Z., Wang D. 2015. Big bluestem as a bioenergy crop: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 52, 740–756.
48. Venderbosch R., Prins W. 2010. Fast pyrolysis technology development. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 4, 178–208.

49. Bridgwater A. V., Peacocke G. V. C. 2000. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 4, 1–73.
50. Wu H., Liu R., Deng C. 2009. Properties and Fourier transform infrared spectrum analysis on bio-oil from fast pyrolysis of poplar sawdust. *Nongye Gongcheng Xuebao/Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering* 25, 219–223 (цитирано према Yin и cap. 2017. *Fuel Processing Technology* 155, 42–50).
51. La Villetta M., Costa M., Massarotti N. 2017. Modelling approaches to biomass gasification: a review with emphasis on the stoichiometric method. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 74, 71–88.
52. Amin S. 2009. Review on biofuel oil and gas production processes from microalgae. *Energy Conversion and Management* 50, 1834–1840.
53. Sikarwar V. S., Zhao M., Fennell P. S., Shah N., Anthony E. J. 2017. Progress in biofuel production from gasification. *Progress in Energy and Combustion Science* 61, 189–248.
54. Morgan T. J., Youkhana A., Turn S. Q., Ogoshi R., Garcia-Pérez M. 2019. Review of biomass resources and conversion technologies for alternative jet fuel production in Hawai'i and tropical regions. *Energy and Fuels* 33(4), 2699–2762.
55. Zavarukhin S. G., Strel'tsov I. A., Yakovlev V. A. 2011. Pyrolysis of rapidly growing grass biomass under isothermal conditions. *Kinetics and Catalysis* 52, 499–505.
56. Balogun AO, Lasode O. A, Li H, McDonald AG. 2015. Fourier transform infrared (FTIR) study and thermal decomposition kinetics of *Sorghum bicolor* glume and *Albizia pedicellaris* residues. *Waste and Biomass Valorization* 6, 109–116.
57. Mangena P., Shimelis H., Laing, M. 2017. Characterisation of sweet stem sorghum genotypes for bio-ethanol production. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B – Soil and Plant Science* 68, 323–333.
58. Kundiyana D., Bellmer D., Huhnke, R., Wilkins M. 2006. "Sorganol": production of ethanol from sweet sorghum. *Proceeding of the American Society of Agricultural and Biological Engineering, Anm International Meeting, Portland, Oregon, July 9–12, 2006. ASABE Paper No. 066070. ASABE, St. Joseph, Michigan.*
59. Bineli A. R. R., Tasić M. B., Filho Rubens M. 2016. Catalytic steam reforming of ethanol for hydrogen production: Brief status. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly* 22(4), 327–332.
60. Kundiyana D. K. 1996. Sorganol: In-field production of ethanol from sweet sorghum. *Doctoral Thesis, Dairy Science College, University of Agricultural Sciences Bangalore, India.*
61. Castro E., Nieves I. U., Rondón V., Sagues W. J., Fernández-Sandoval M. T., Yomano L. P., York S. W., Erickson J., Vermerris W. 2017). Potential for ethanol production from different sorghum cultivars. *Industrial Crops and Products* 109, 367–373.

62. Guigou M., Lareo C., Perez L. V., Lluberas M. E., Vazquez D., Ferrari M. D. 2011. Bioethanol production from sweet sorghum: Evaluation of post-harvest treatments on sugar extraction and fermentation. *Biomass and Bioenergy* 35, 3058–3062.
63. Liu R., Shen F. 2008. Impacts of main factors on bioethanol fermentation from stalk juice of sweet sorghum by immobilized *S. cerevisiae* (CICC 1308). *Bioresource Technology* 99, 847–854.
64. Massoud M. I., Abd El-Razek A. M. 2011. Suitability of *Sorghum bicolor* L. stalks and grains for bioproduction of ethanol. *Annals of Agricultural Sciences* 56, 83–87.
65. Bulawayo B., Bvochora J. M., Muzondo M. I., Zvauya R. 1996. Ethanol production by fermentation of sweet-stem sorghum juice using various yeast strains. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 12, 357–360.
66. Jia F., Chawhuaymak J., Riley M. R., Zimmt W., Ogden K. L. 2013. Efficient extraction method to collect sugar from sweet sorghum. *Journal of Biological Engineering* 7, 1–8.
67. Swaminathan J., Jayapal P. R., Asokan M., Ramasamy D. 2015. Dilute acid pretreatment of Sweet sorghum stalk and its characterization. *International Journal of ChemTech Research* 8, 589–598.
68. Kanakaraju Y., Uma A., Vani G., Kumari P. K., Sridhar S., Umakanth A. V. 2020. Evaluation of ethanol fermentation efficiency of sweet sorghum syrups produced by integrated dual-membrane system. *Bioprocess and Biosystems Engineering* doi: <https://doi.org/10.1007/s00449-020-02313-9>.
69. Laopaiboon L., Nuanpeng S., Srinophakun P., Klanrit P., Laopaiboon P. 2009. Ethanol production from sweet sorghum juice using very high gravity technology: Effects of carbon and nitrogen supplementations. *Bioresource Technology* 100, 4176–4182.
70. Barcelos C. A., Maeda R. N., Santa Anna L. M. M., Pereira Jr. N. 2016. Sweet sorghum as a whole-crop feedstock for ethanol production. *Biomass and Bioenergy* 94, 46–56.
71. Laopaiboon L., Laopaiboon P. 2012. Ethanol production from sweet sorghum juice in repeated-batch fermentation by *S. cerevisiae* immobilized on corncob. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 28, 559–566.
72. Batog J., Wawro, A. 2019. Process of obtaining bioethanol from sorghum biomass using genome shuffling. *Cellulose Chemistry and Technology* 53, 459–467.
73. Kersenbrock L. 1979. A learning guide for alcohol production. Colby Community College, Colby, KS, USA (цитирано према Regassa T.H., Wortmann C. S. 2014. Sweet sorghum as a bioenergy crop: literature review. *Biomass and Bioenergy* 64, 348–355.
74. Tasić, M. B., Konstantinović, B. V., Lazić, M. L., Veljković, V. B. 2009. The acid hydrolysis of potato tuber mash in bioethanol production. *Biochemical Engineering Journal* 43, 208–211.

75. Kim L. M., Day D.F. 2011. Composition of sugar cane, energy cane, and sweet sorghum suitable for ethanol production at Louisiana sugar mills. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 38, 803–807.
76. Wortmann C. S., Regassa T. 2011. Sweet sorghum as a bioenergy crop for the US great plains. In: *Economic effects of biofuel production*. Aurelio dos Santos Bernardes M. editor. InTech Publications. Rijeka, Croatia. pp. 225–240.
77. Zhao Y. L., Dolat A., Steinberger Y., Wang X., Osman A., Xie G. H. 2009. Biomass yield and changes in chemical composition of sweet sorghum cultivars grown for biofuel. *Field Crops Research* 111, 55–64.
78. Laopaiboon L., Thanonkeo P., Jaisil P., Laopaiboon P. 2007. Ethanol production from sweet sorghum juice in batch and fed-batch fermentations by *Saccharomyces cerevisiae*. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 23, 1497–1501.
79. Wu X., Staggenborg S., Prophet J. L., Rooney W. L., Yu J., Wang D. 2008. Features and fermentation performance of sweet sorghum juice after harvest. The 2008 ASABE Meeting, June 29–July 2, 2008, Providence, Rhode Island, USA.
80. Wu X., Staggenborg S., Prophet J. L., Rooney W. L., Yu J., Wang D. 2010b. Features of sweet sorghum juice and their performance in ethanol fermentation. *Industrial Crops and Products* 31, 164–170.
81. Damay J., Boboescu I.-Z., Duret X., Lalonde O., Lavoie J.-M. 2018. A novel hybrid first and second generation hemicellulosic bioethanol production process through steam treatment of dried sorghum biomass. *Bioresource Technology* 263, 103–111.
82. Li B. Z., Balan V., Yuan Y. J., Dale B.E. 2010. Process optimization to convert forage and sweet sorghum bagasse to ethanol based on ammonia fiber expansion (AFEX) pretreatment. *Bioresource Technology* 101, 1285–1292.
83. Darkwah K., Wang L., Shahbazi A. 2016. Simultaneous saccharification and fermentation of sweet sorghum after acid pretreatment. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects* 38, 1485–1492.
84. Sasaki K., Tsuge Y., Sasaki D., Kawaguchi H., Sazuka T., Ogino C., Kondo A. 2015. Repeated ethanol production from sweet sorghum juice concentrated by membrane separation. *Bioresource Technology* 186, 351–355.
85. Rolz C., de León R., de Montenegro A. L. M. 2019. Co-production of ethanol and biodiesel from sweet sorghum juice in two consecutive fermentation steps. *Electronic Journal of Biotechnology* 41, 13–21.
86. Cao W., Sun C., Liu R., Yin R., Wu X. 2012. Comparison of the effects of five pretreatment methods on enhancing the enzymatic digestibility and ethanol production from sweet sorghum bagasse. *Bioresource Technology* 111, 215–221.
87. Chen C., Boldo D., Aita A., Walker M. 2012. Ethanol production from sorghum by a microwave-assisted dilute ammonia pretreatment. *Bioresource Technology* 110, 190–197.
88. Heredia-Olea E., Pérez-Carrillo E., Serna-Saldívar S. O. 2013. Production of ethanol from sweet sorghum bagasse pretreated with different chemical and physical

- processes and saccharified with fiber degrading enzymes. *Bioresource Technology* 134, 386–390.
89. Wang W., Zhuang X., Yuan Z., Yu Q., Qi W., Wang Q., Tan X. 2012. High consistency enzymatic saccharification of sweet sorghum bagasse pretreated with liquid hot water. *Bioresource Technology* 108, 252–257.
 90. Kaur P., Uppal S. K., Dhir C. 2015. Comparative study of chemical pretreatments and acid saccharification of bagasse of sugar crops for ethanol production. *Sugar Tech* 17, 412–417.
 91. Goshadrou A., Karimia K., Taherzadeh M. J. 2011. Bioethanol production from sweet sorghum bagasse by *Mucor hiemalis*. *Industrial Crops and Products* 34, 1219–1225.
 92. Marx S., Ndaba B., Chiyanzu I., Schabert C. 2014. Fuel ethanol production from sweet sorghum bagasse using microwave irradiation. *Biomass and Bioenergy* 65, 145–150.
 93. Dogaris I., Gkounta O., Mamma D., Kekos D. 2012. Bioconversion of dilute-acid pretreated sorghum bagasse to ethanol by *Neurospora crassa*. *Applied Microbiology and Biotechnology* 95, 541–550.
 94. Lavudi S., Oberoi H. S., Mangamoori L. N. 2017. Ethanol production from sweet sorghum bagasse through process optimization using response surface methodology. *3 Biotech* 7, 233.
 95. Matsakas L., Christakopoulos P. 2013. Fermentation of liquefacted hydrothermally pretreated sweet sorghum bagasse to ethanol at high-solids content. *Bioresource Technology* 127, 202–208.
 96. Cao W., Sun C., Qiu J., Li X., Liu R., Zhang L. 2016. Pretreatment of sweet sorghum bagasse by alkaline hydrogen peroxide for enhancing ethanol production. *Korean Journal of Chemical Engineering* 33, 873–879.
 97. Rohowsky B., Häßler T., Gladis A., Remmele E., Schieder D., Faulstich M. 2013. Feasibility of simultaneous saccharification and juice co-fermentation on hydrothermal pretreated sweet sorghum bagasse for ethanol production. *Applied Energy* 102, 211–219.
 98. Teramura H., Sasaki K., Oshima T., Kawaguchi H., Ogino C., Sazuka T., Kondo A. 2019. Effective usage of sorghum bagasse: optimization of organosolv pretreatment using 25% 1-butanol and subsequent nanofiltration membrane separation. *Bioresource Technology* 252, 157–164.
 99. Christakopoulos P., Li L.-W., Kekos D., Macris B. J. 1993. Direct conversion of sorghum carbohydrates to ethanol by a mixed microbial culture. *Bioresource Technology* 45, 89–92.
 100. Matsakas L., Christakopoulos P. 2013. Optimization of ethanol production from high dry matter liquefied dry sweet sorghum stalks. *Biomass and Bioenergy* 51, 91–98.
 101. Imam T., Capareda S. 2012. Ultrasonic and high-temperature pretreatment, enzymatic hydrolysis and fermentation of lignocellulosic sweet sorghum to bio-ethanol. *International Journal of Ambient Energy* 33, 152–160.

102. Molaverdi M., Karimi K., Khanahmadi M., Goshadrou A. 2013. Enhanced sweet sorghum stalk to ethanol by fungus *Mucor indicus* using solid state fermentation followed by simultaneous saccharification and fermentation. *Industrial Crops and Products* 49, 580–585.
103. Akanksha K., Sukumaran R. K., Pandey A., Rao S. S., Binod P. 2016. Material balance studies for the conversion of sorghum stover to bioethanol. *Biomass and Bioenergy* 85, 48–52.
104. Nozari B., Mirmohamadsadeg S., Karimi K. 2018. Bioenergy production from sweet sorghum stalks via a biorefinery perspective. *Applied Microbiology and Biotechnology* 102, 3425–3438.
105. Idris A. S. O., Pandey A., Rao S. S., Sukumaran R. K. 2017. Cellulase production through solid-state tray fermentation, and its use for bioethanol from sorghum stover. *Bioresource Technology* 242, 265–271.
106. Koradiya M., Duggirala S., Tipre D., Dave S. 2016. Pretreatment optimization of sorghum pioneer biomass for bioethanol production and its scale-up. *Bioresource Technology* 199, 142–147.
107. Nasidi M., Agu R., Deeni Z., Walker G. 2016. Utilization of whole sorghum crop residues for bioethanol production. *Journal of the Institute of Brewing* 122, 268–277.
108. Barcelos C. A., Maeda R. N., Betancur G. J. V., Pereira Jr. N. 2011. Ethanol production from sorghum grains [*Sorghum bicolor* (L.) Moench]: evaluation of the enzymatic hydrolysis and the hydrolyzate fermentability. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 28, 597–604.
109. Alvarez M., Perez-Carrillo E., Serna-Saldívar S. O. 2010. Effect of decortication and protease treatment on the kinetics of liquefaction, saccharification, and ethanol production from sorghum. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 88, 1122–1129.
110. Su M. Y., Tzeng W. S., Shyu Y.T. 2010. An analysis of feasibility of bioethanol production from Taiwan sorghum liquor waste. *Bioresource Technology* 101, 6669–6675.
111. Antonopoulou I., Spanopoulos A., Matsakas L. 2020. Single cell oil and ethanol production by the oleaginous yeast *Trichosporon fermentans* utilizing dried sweet sorghum stalks. *Renewable Energy* 146, 1609–1617.
112. Lezinou V., Christakopoulos P., Kekos D., Macris B. J. 1994. Simultaneous saccharification and fermentation of sweet sorghum carbohydrates to ethanol in a fed-batch process. *Biotechnology Letters* 16, 983–988.
113. Cai D., Chang Z., Wang C., Ren W., Wang Z., Qin P., Tan T. 2013. Impact of sweet sorghum cuticular waxes (SSCW) on acetone-butanol-ethanol fermentation using *Clostridium acetobutylicum* ABE1201. *Bioresource Technology* 149, 470–473.
114. Weng J. K., Li X., Bonawitz N. D., Chapple C. 2008. Emerging strategies of lignin engineering and degradation for cellulosic biofuel production. *Current Opinion in Biotechnology* 19, 166–172.

115. Rocateli A. C., Raper R. L., Balkcom K. S., Arriaga F. J., Bransby D. I. 2012. Biomass sorghum production and components under different irrigation/tillage systems for the southeastern U.S. *Industrial Crops and Products* 36, 589–598.
116. Li M., Feng S., Wua L., Li Y., Fan C., Zhang R., Zou W., Tu Z., Jing H.-C., Li S., Peng L. 2014. Sugar-rich sweet sorghum is distinctively affected by wall polymer features for biomass digestibility and ethanol fermentation in bagasse. *Bioresource Technology* 167, 14–23.
117. Deshavath N. N., Mahanta S., Goud V. V., Dasu V. V., Srinivasa Rao P. 2018. Chemical composition analysis of various genetically modified sorghum traits: Pretreatment process optimization and bioethanol production from hemicellulosic hydrolyzates without detoxification. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6, 5625–5634.
118. Boboescu I. Z., Beigbeder J. B., Damay J., Duret X., Lalonde O., Lavoie J. M. 2019. Transitioning towards a circular economy in Quebec: An integrated process for first-, second- and third-generation ethanol from sweet sorghum and *Chlorella vulgaris* biomass. *Industrial Biotechnology* 15(3), 169–178.
119. Blackburn R. L., Weider P. R. 2016. Treating biomass to produce materials useful for biofuels. US 20120122152 A1, Shell Oil Company, United States of America.
120. Botella C., Zhang K., Baugh A., Liang Y., Sivakumar S. V. 2019. Reversible acid pretreatment scale up studies for the production of cellulosic ethanol from ensiled sweet sorghum. *Biochemical Engineering Journal* 150, 107266.
121. Sarawan C., Suinyuy T. N., Sewsynker-Sukai Y., Gueguim Kana E. B. 2019. Optimized activated charcoal detoxification of acid-pretreated lignocellulosic substrate and assessment for bioethanol production. *Bioresource Technology* 286, 121403.
122. Szambelan K., Nowak J., Szwengiel A., Jeleń H. 2020a. Comparison of sorghum and maize raw distillates: Factors affecting ethanol efficiency and volatile by-product profile. *Journal of Cereal Science* 91, 102863.
123. Wu X., Jampala B., Robbins A., Hhays D., Yan S., Xu F., Rooney W., Peterson G., Shi Y.-C., Wang D. 2010. Ethanol fermentation performance of grain sorghums (*Sorghum bicolor*) with modified endosperm matrices. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58, 9556–9562.
124. Yan S., Wu X., Bean S.R., Pedersen J. F., Tesso T., Chen Y. R., Wang D. H. 2011. Evaluation of waxy grain sorghum for ethanol production. *Cereal Chemistry* 88, 589–595.
125. Yan S., Wu X., Faubion J., Bean S.R., Cai L., Shi Y.-C., Sun X.S., Wang D. 2012. Ethanol-production performance of ozone-treated tannin grain sorghum flour. *Cereal Chemistry* 89, 30–37.
126. Ahmed El-Imam A. M., Greetham D., Du C., Dyer P.S. 2019. The development of a biorefining strategy for the production of biofuel from sorghum milling waste. *Biochemical Engineering Journal* 150, 107288.

127. Kim M., Han K.-J., Jeong Y., Day D. F. 2012. Utilization of whole sweet sorghum containing juice, leaves, and bagasse for bio-ethanol production. *Food Science and Biotechnology* 21, 1075–1080.
128. Almodares A., Hadi M. R. 2009. Production of bioethanol from sweet sorghum: A review. *African Journal of Agricultural Research* 4, 772–780.
129. Szambelan K., Nowak J., Szwengiel A., Jeleń H. 2020. A water-saving fermentation process for sorghum grain: The effect of re-using stillage liquid part on ethanol efficiency and volatile compounds. *Journal of Cleaner Production* 265, 121830.
130. Worley J. W., Vaughan D. H., Cundiff J. S. 1992. Energy analysis of ethanol production from sweet sorghum. *Bioresource Technology* 40, 263–273.
131. Wang M., Chen Y., Xia X., Li J., Liu J. 2014. Energy efficiency and environmental performance of bioethanol production from sweet sorghum stem based on life cycle analysis. *Bioresource Technology* 163, 74–81.
132. Liu H., Ren L., Spiertz H., Zhu Y., Xie G. H. 2015. An economic analysis of sweet sorghum cultivation for ethanol production in North China. *Global Change Biology Bioenergy* 7, 1176–1184.
133. Antonopoulou G., Gavala H. N., Skiadas I. V., Lyberatos G. 2010. Influence of pH on fermentative hydrogen production from sweet sorghum extract. *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 1921–1928.
134. Lay J. J., Lee Y. J., Noike T. 1999. Feasibility of biological hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste. *Water Research* 33, 2579–2586.
135. Atif A. A. Y., Fakhru'l-Razi A., Ngan M. A., Morimoto M., Iyuke S. E., Veziroglou N. T. 2005. Fed batch production of hydrogen from palm oil mill effluent using anaerobic microflora. *International Journal of Hydrogen Energy* 30, 1393–1397.
136. Saratale G. D., Kshirsagar S. D., Saratale R. G., Govindwar S. P., Oh M.-K. 2015. Fermentative hydrogen production using sorghum husk as a biomass feedstock and process optimization. *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 20, 733–743.
137. Antonopoulou G., Gavala H. N., Skiadas I. V., Antonopoulou K., Lyberatos G. 2008. Biofuels generation from sweet sorghum: Fermentative hydrogen production and anaerobic digestion of the remaining biomass. *Bioresource Technology* 99, 110–119.
138. Ntaikou I., Gavala H. N., Kornaros M., Lyberatos G. 2008. Hydrogen production from sugars and sweet sorghum biomass using *Ruminococcus albus*. *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 1153–1163.
139. Antonopoulou G., Gavala H. N., Skiadas I. V., Lyberatos G. 2011. Effect of substrate concentration on fermentative hydrogen production from sweet sorghum extract. *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 4843–4851.
140. Saraphirom P., Reungsang A. 2010. Optimization of biohydrogen production from sweet sorghum syrup using statistical methods. *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 13435–13444.

141. Saraphirom P., Reungsang A. 2011. Biological hydrogen production from sweet sorghum syrup by mixed cultures using an anaerobic sequencing batch reactor (ASBR). *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 8765–8773.
142. Shi X.-X., Song H.-C., Wang C.-R., Tang R.-S., Huang Z.-X., Gao T.-R., Xie J. 2010. Enhanced bio-hydrogen production from sweet sorghum stalk with alkalization pretreatment by mixed anaerobic cultures. *International Journal of Energy Research* 34, 662–672.
143. Panagiotopoulos I. A., Bakker R. R., De Vrije T., Koukios E. G., Claassen P. A. M. 2010. Pretreatment of sweet sorghum bagasse for hydrogen production by *Caldicellulosiruptor saccharolyticus*. *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 7738–7747.
144. Nagaiah D., Chiranjeevi T., Srinivas Rao P., Uma A., Prakasham R.S. 2016. Fermentation of pretreated high-biomass sorghum hydrolyzates to biohydrogen by mixed consortia. *Sugar Tech* 18, 266–272.
145. Rorke D., Kana E. B. G. 2016. Biohydrogen process development on waste sorghum (*Sorghum bicolor*) leaves: Optimization of saccharification, hydrogen production and preliminary scale up. *International Journal of Hydrogen Energy* 41, 12941–12952.
146. Prakasham R. S., Brahmaiah P., Nagaiah D., Srinivas Rao P., Reddy B. V. S., Sreenivas Rao R., Hobbs P. J. 2012. Impact of low lignin containing brown midrib sorghum mutants to harness biohydrogen production using mixed anaerobic consortia. *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 3186–3190.
147. Ntaikou I., Gavala H. N., Lyberatos G. 2010. Application of a modified Anaerobic Digestion Model 1 version for fermentative hydrogen production from sweet sorghum extract by *Ruminococcus albus*. *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 3423–3432.
148. Antonopoulou G., Gavala H. N., Skiadas I. V., Lyberatos G. 2012. Modeling of fermentative hydrogen production from sweet sorghum extract based on modified ADM1. *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 191–208.
149. Bharathiraja B., Sudharsanaa T., Bharghavi A., Jayamuthunagai J., Praveenkumar R. 2016. Biohydrogen and biogas – An overview on feedstocks and enhancement process. *Fuel* 185, 810–828.
150. Martínez-Gutiérrez E. 2018. Biogas production from different lignocellulosic biomass sources: advances and perspectives. *3 Biotech* 8, 233.
151. Głab L., Sowiński J., Chmielewska J., Prask H., Fugol M., Szlachta J. 2019. Comparison of the energy efficiency of methane and ethanol production from sweet sorghum (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) with a variety of feedstock management technologies. *Biomass and Bioenergy* 129, 105332.
152. Mahmood A., Honermeier B. 2012. Chemical composition and methane yield of sorghum cultivars with contrasting row spacing. *Field Crops Research* 128, 27–33.

153. Mahmood A., Ullah H., Ijaz M., Javaid M. M., Shahzad A. N., Honermeier B. 2013. Evaluation of sorghum hybrids for biomass and biogas production. *Australian Journal of Crop Science* 7, 1456–1462.
154. Mahmood A., Hussain A., Shahzad A. N., Honermeier B. 2015. Biomass and biogas yielding potential of sorghum as affected by planting density, sowing time and cultivar. *Pakistan Journal of Botany* 47, 2401–2408.
155. Pazderů K., Hodoval J., Urban J., Pulkrabek J., Pacuta V., Adamcik J. 2014. The influence of sweet sorghum crop stand arrangement on biomass and biogas production. *Plant Soil and Environment* 60, 433–438.
156. Wannasek L., Ortner M., Amon B., Amon T. 2017. Sorghum, a sustainable feedstock for biogas production? Impact of climate, variety and harvesting time on maturity and biomass yield. *Biomass and Bioenergy* 106, 137–145.
157. Herrmann C., Heiermann M., Idler C. 2011. Effects of ensiling, silage additives and storage period on methane formation of biogas crops. *Bioresource Technology* 102, 5153–5161.
158. Sambusiti C., Ficara E., Malpei F., Steyer J.P., Carrère H. 2012. Influence of alkaline pre-treatment conditions on structural features and methane production from ensiled sorghum forage. *Chemical Engineering Journal* 211–212, 488–492.
159. Sambusiti C., Ficara E., Malpei F., Steyer J. P., Carrère H. 2013. Effect of sodium hydroxide pretreatment on physical, chemical characteristics and methane production of five varieties of sorghum. *Energy* 55, 449–456.
160. Sambusiti C., Ficara E., Malpei F., Steyer J.P., Carrère H. 2013. Benefit of sodium hydroxide pretreatment of ensiled sorghum forage on the anaerobic reactor stability and methane production. *Bioresource Technology* 144, 149–155.
161. Matsakas L., Sterioti A.-A., Rova U., Christakopoulos P. 2014. Use of dried sweet sorghum for the efficient production of lipids by the yeast *Lipomyces starkeyi* CBS 1807. *Industrial Crops and Products* 62, 367–372.
162. Ostovareh S., Karimi K., Zamani A. 2015. Efficient conversion of sweet sorghum stalks to biogas and ethanol using organosolv pretreatment. *Industrial Crops and Products* 66, 170–177.
163. Zhang Z., Zhang G., Li W., Li C., Xu G. 2016. Enhanced biogas production from sorghum stem by co-digestion with cow manure. *International Journal of Hydrogen Energy* 41, 9153–9158.
164. Michalska K., Ledakowicz S. 2013. Alkali pre-treatment of Sorghum Moench for biogas production. *Chemical Papers* 67, 1130–1137.
165. Antonopoulou G., Lyberatos G. 2013. Effect of pretreatment of sweet sorghum biomass on methane generation. *Waste and Biomass Valorization* 4, 583–591.
166. Matsakas L., Rova U., Christakopoulos P. 2014. Evaluation of dried sweet sorghum stalks as raw material for methane production. *BioMed Research International* 2014, 731731.

167. Gunaseelan V. N. 2004. Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstock. *Biomass and Bioenergy* 26, 389–399.
168. Stamenković O. S., Siliveru K., Veljković V. B., Banković-Ilić I. B., Tasić M. B., Ciampitti I. A., Đalović I. G., Mitrović P. M., Sikora V. Š., Vara Prasad P. V. 2020. Production of biofuels from sorghum. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 124, 109769.

Сирак (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) у производњи липида, индустријских производа и биоактивних једињења и фиторемедијацији

Влада Б. Вељковић

Универзитет у Нишу, Технолошки факултет у Лесковцу, Ниш

Српска академија наука и уметности, Огранак САНУ у Нишу, Београд

5. Увод

Примена сирка је врло разноврсна и разликује се у различитим регионима света. На светском нивоу, производња и употреба сирка грубо се могу сврстати у два система [1]. Први, у регионима Африке, Азије и деловима Латинске Америке, карактерише обимна производња сирка за зрно (око 39 милиона хектара са продуктивношћу мањом од 1 t/ha), са малим инпутима, и употребом сирка примарно у људској исхрани, док се сирковина користи као сточна храна. Други, врло интензиван систем, у развијеним земљама, на који отпада 40% светске производње сирка за зрно, употребљава овај усеv примарно као сточну храну и у индустрији за добијање биогорива, хемикалија и биоактивних производа. Према томе, глобално гледано, поред директне примене у људској исхрани, сирак се користи као сточна храна и сировина за производњу различитих биогорива и производа са додатом вредношћу, као што су биоактивна једињења, ензими, органски растварачи и сл. Биогорива су главни економски производ прераде великих количина сиркове биомасе [2]. Међу биогоривима на бази сиркове биомасе су биоетанол, биодизел, млазно биогориво, биогаз, био-уље, сингас, биоводоник и чврсто гориво [3, 4].

Растућа забринутост на глобалном нивоу због недостатка енергије и загађења животне средине, подстакла је истраживања која су имала за циљ развој одрживих биорафинеријских процеса за искоришћење сиркове биомасе и отпада из њене примарне прераде у производе с додатом вредношћу. Доскора, производи с додатом вредношћу углавном су били отпадни материјали са применом у пољопривреди, али су не мале и могућности за добијање високо вредних биоактивних једињења из зрна сирка и биомасе [1]. Зрно и лигноцелулозна биомаса сирка, као и отпад из њиховог примарног коришћења, као што су мекиње или багаза, садрже велике количине биоактивних једињења, укључујући фенолне киселине, флавоноиде, кондензоване танине, фитостероле, поликозаноле и биоактивне пептиде [5–7]. Због тога, постоје многе потенцијалне употребе сиркове биомасе, које су иницирале разноврсна истраживања, у производњи микробних и алгалних липида, индустријских биопроизвода (органске киселине и растварачи, полиоли, стероли, итд.), ензима и биоактивних једињења од значаја за здравље људи, као и у *in-situ* фиторемедијацији загађених земљишта. Што се тиче производа велике вредности, сирак је коришћен

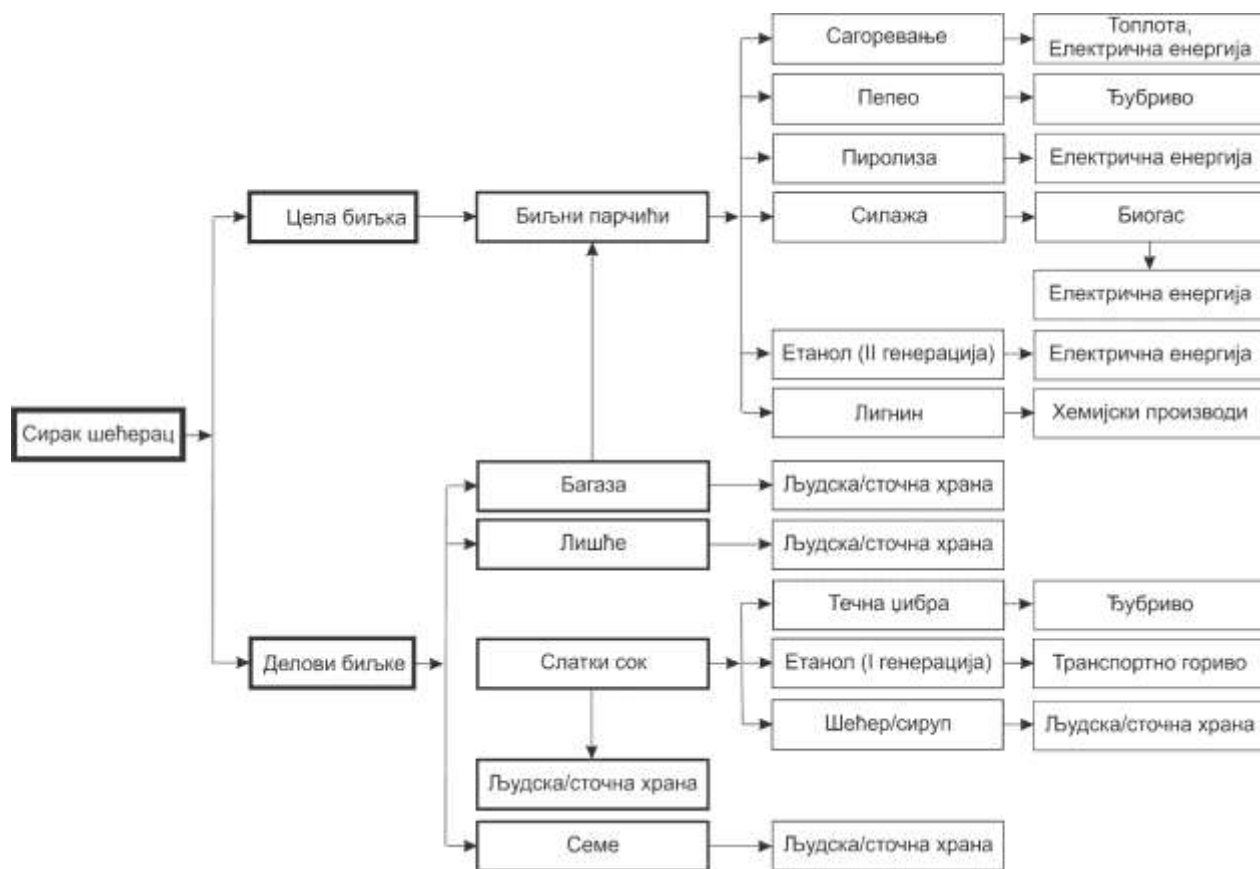
као сировина за синтезу астаксантина [8], 3-деоксијантоцијанидина и разних других биоактивних једињења [1], α -амилазе [9], органских растварача [10] и пластичних композита [11]. Резултати многобројних досадашњих истраживања потврдили су да сирак за зрно и сирак шећерац продукују разноврсна биоактивна једињења са потенцијалним позитивним утицајем на људско здравље, као што су антиупална, антиоксидативна, антиканцерогена (дебело црево) и имуномодулаторна активност [1]. Овим бројним активностима се може објаснити зашто се сирак користи у традиционалној медицини за лечење различитих болести, укључујући карциноме [12]. Недавни технолошки напредак унапредио је поступке екстракције ових биоактивних једињења из биљне матрице у облику обогаћених екстраката, што је повећало могућности за њихово укључивање у тренутне биорафинеријске концепте [1]. Поред биомасе сирка, велике количине отпадног биљног материјала који настаје током процеса производње биоетанола и других биогорива на бази сирка могу бити богати извори вредних биоактивних једињења и ензима. Различита употреба биомасе сирка ће допринети развоју, побољшању и одрживости биорафинерија на бази сирка. Сл. 5.1 и 5.2 илуструју могуће примене сирка шећерца и сирка за зрно.

У овом поглављу, биће размотена употреба сиркове биомасе и отпадне струје из њене примарне прераде, пре свега из производње биоетанола, за добијање микробних и алгалних липида, индустријских биопроизвода (органске киселине и растварачи, полиоли, стероли), ензима и биоактивних једињења од значаја за здравље људи, као и у *in-situ* фиторемедијацији загађених земљишта.

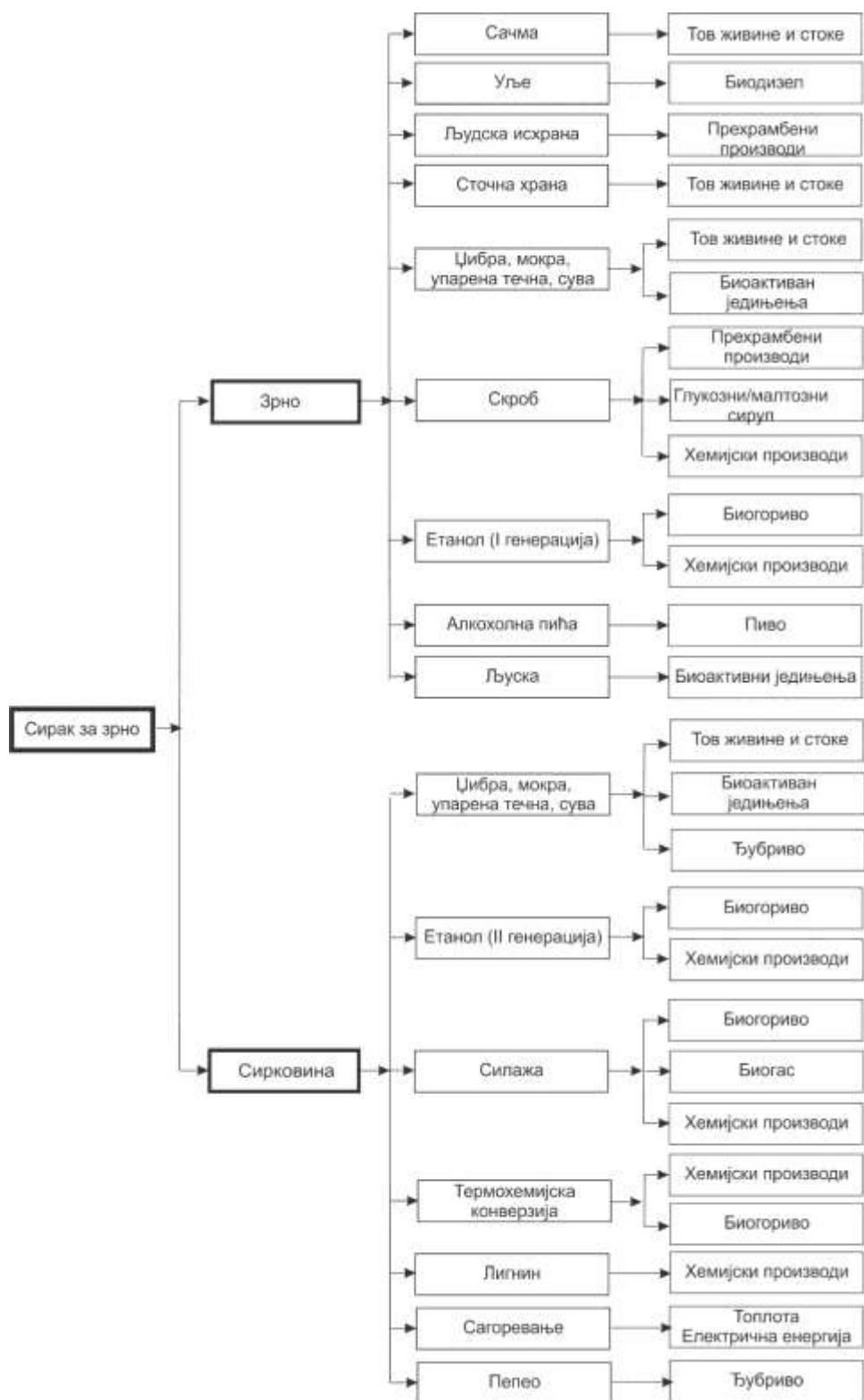
5.1. Продукција микробних и алгалних липида

Поред биљних уља, за производњу биодизела могу се користити микробна и алгална уља. Акумулација липида у микробним ћелијама догађа се током раста окарактерисаним секундарним метаболизмом, при високој концентрацији шећера и у условима лимитираним извором азота. Уобичајене методе за конверзију шећера у липиде су дубинско гајење у течној хранљивој подлози која садржи шећере претходно екстраховане из биљног материјала и гајење на полуврстој хранљивој подлози које се одвија при повећаном садржају воде која повећава доступност шећера. Коришћење олеагинозних квасаца и алги доноси многе бенефите због њихове велике брзине раста и високог садржаја уља. Шећери и багаза добијени из биомасе сирка могу се користити као супстрат за добијање микробних и алгалних липида.

Неколико олеагинозних сојева квасаца је већ коришћено за продукцију липида из шећера на бази сирка, као што су *Cryptococcus curvatus*, *Lipomyces starkeyi* и *Rhodospiridium toruloides*. Један од најефикаснијих микроорганизама је *C. curvatus*, који може да акумулира липиде до садржаја од 60% [14]. Овај микроорганизам је коришћен за продукцију липида из ензимског хидролизата багазе сирка [15]. Овај хидролизат подстиче раст квасца и обезбеђује максималну концентрацију биомасе 6 g/l за 5 дана и максимални садржај липида од 2,6 g/l за 3 дана. Принос неутралних липида од 0,19 g/g шећера је близу теоријског приноса. Иста истраживачка група [16] објавила је да овај сој квасца акумулира липиде до садржаја од 48%. Реакцијом једностепене *in-situ* трансетерификације потпомогнуте микроталасним зрачењем, 92,0% липида из влажне биомасе квасца конвертовано је у сирови биодизел [17].



Сл. 5.1 Различите примене сирак шећерац (адаптирано према [13])



Сл. 5.2 Различите примене сирака за зрно

Гајењем квасца *L. starkeyi* CBS 1807 на сахарификованим стабљикама сирка шећерца, са почетном концентрацијом ове сировине од 12%, постигнута је највећа продукција уља од 6,40 g/l, са садржајем липида од 29,5% [18]. За економију процеса је важно да се хидролизату не додаје извор азота. Са другим сојем квасца, *R. toruloides* и ензимски третираним стабљикама сирка шећерца (20%-тни сок), иста истраживачка група [19] добила је максималну продукцију једноћелијског уља¹ од 13,77 g/l, са садржајем липида 33,1%, за 10 дана.

Једна иновативна идеја подразумева да се сок сирка шећерца употреби као сировина за производњу биетанола и микробног уља користећи, уместо два различита производна процеса, други, алтернативни производни пут [20]. Овај алтернативни процес заснива се на две узастопне ферментације, при чему се у првој постиже прихватљива концентрација биоетанола, уз довољно заосталог шећера, који ће се искористити за добијање микробне биомасе обogaћене уљем у другој ферментацији, које би могло да буде сировина за производњу биодизела [21]. Прва, алкохолна ферментација одиграва се на укуваном соку сирка шећерца са високим садржајем шећера (23,7 g/100 ml), без додавања других хранљивих састојака. Квасац *Saccharomyces cerevisiae* PAN има релативно високу продуктивност етанола (1,44 g/l/h) и потрошњу шећера од 90%. Заостала течност после дестилације етанола искоришћена је као хранљива подлога за гајење олеагинозних квасаца, који су произвели већу суву биомасу (25 g/l) и постигли већу укупну потрошњу шећера (80%) и продуктивност уља (0,55 g/l/h), али је садржај уља у биомаси био релативно мали (14–16%). Иако процес са две узастопне ферментације пружа флексибилност у избору одговарајућих микроорганизама, потребно је потражити производне сојеве који ће брзо усвајати фруктозу у обе ферментације [20].

Гајењем олеагинозне гљивице *Mortierella isabellina* на полуврстој подлози од сирка шећерца добија се највећи принос једноћелијског уља од 11 g/100 g [22]. Ова гљивица истовремено користи шећере и азот из сирка. Раст биомасе се завршава након исцрпљивања азота после чега почиње акумулација уља. Са приносом уља од 9–11%, овај поступак је ефикаснији од ферментације на чврстој подлози. Добијено уље је висококвалитетно и погодно као сировина за производњу биодизела, док се заостали отпад, богат протеинима, може користити као храна за животиње. Гљивица *Fusarium oxysporum* има, такође, потенцијал за продукцију липида када се гаји на сахарификованим стабљикама сирка шећерца [23]. Уклањањем чврстог остатка након сахарификације сувих стабљика остварена је продукција липида од 3,81 g/l за 7 дана.

Хетеротрофне алге остварују велики принос биомасе са високим садржајем липида када расту на глукози, па су стога врло интересантне за производњу биодизела. С обзиром на то да је висока цена глукозе главна препрека комерцијализацији овог процеса, сок сирка шећерца тестиран је као извор шећера који може побољшати продукцију липида алгама и смањити цену биодизела на бази алгалног уља. Велики принос липида постигнут је гајењем алге *Chlorella protothecoides* на ензимском хидролизату сирка шећерца као извора угљеника [24]. При почетној концентрацији шећера од 10 g/l, концентрација суве биомасе, садржај липида и продуктивност липида после гајења од 120 h били су 5,1 g/l, 52,5% и 535,5

¹ Уље из једноћелијских организама

mg/l/дан. Када се култури дода екстракт квасца (3,0 g/l), продуктивност липида повећала се на 586,8 mg/l/дан. И алга *Schizochytrium limacinum* SR21 продукује липиде када се гаји на соку сирка шећерца [25]. При концентрацији сока од 50%, остварена концентрација суве биомасе 9,4 g/l била је нешто мања од концентрације постигнуте гајењем на глукози (10,9 g/l), али су садржај липида 73,4% и продуктивност липида од 1,4 g/l/дан били већи од оних на глукози.

5.2. Индустрijски производи

Сирак је, зависно од сорте, одличан извор шећера, скроба и протеина. Може се прерадити у конзумни „бели“ шећер, гриз, скробно брашно и пахуљице, који се даље могу користити за производњу различитих производа [26]. Пиво, алкохол за пиће, слад, течне каше, скроб, лепила, везива ливачког језгра, рафинисање руде и амбалажни материјали производе се, такође, од сирковог зрна [13], док се сиркова влакна користе у биоразградивим амбалажним материјалима, зидним плочама, оградама и растварачима. Такође, осушене стабљике користе се као чврсто гориво, а боја која се екстрахује из биљке користи се као боја за кожу. Традиционална је индустријска употреба сирка метлаша у Европи за израду метли (*Sorghum vulgare* var. *technicum* [Korn.]), која се повећала у последње време због фаворизовања производа компатибилних са животном средином и природних производа свих врста. Ово је обновило интересовање за старомодне, биоразградиве метле од сиркове сламе са дрвеном дршком, што је на крају имало вредан утицај на гајење сирка метлаша [27]. Сирков слад има већи садржај протеина, масти, влакана, минерала, као и дигестивност протеина и скроба *in vitro*.

Око 10–20% произведеног сирковог зрна изгуби се због оштећења и неадекватних услова транспорта и складиштења [28]. Оштећења укључују крдаст изглед, распуклост, лом, присуство плесни, инфекције итд. Оштећена зрна нису погодна за људску употребу и доступна су по 10 пута нижој цени од свежих, комплетних и здравих зрна. Стога је потребно искористити индустријску примену оштећених зрна за производњу производа с додатом вредношћу, попут глукозе, малтозе [29], етанола [30], скроба [31] и ферментисаних производа [32], да би узгајање сирка било економски исплативо за пољопривреднике. Шивол и Пандит (Shewale и Pandit) [28] су одредили трошкове производње глукозе и малтозе из оштећених зрна узимајући у обзир само трошкове сировине и оперативне трошкове (без трошкова радне снаге). Трошкови производње глукозе и малтозе од оштећених зрна износе 81–82% од трошкова производње од здравог зрна, односно 65–66% од трошкова изолованог скроба. Ова економска анализа показује да је производња глукозе и малтозе од сирковог зрна економски исплатива.

Отпаци из примарне прераде сиркове биомасе, као што су багаза сирка шећерца из производње биоетанола или мекиње сирка за зрно из производње сирковог брашна, имају огромне потенцијале за добијање производа с додатом вредношћу. Тако је гајењем халотолерантне бактерије *Nesterenkonia* sp на хидролизату багазе сирка шећерца добијен раствор α -амилазе, концентрације 97 U/ml [9]. Гајењем бактерије *Bacillus subtilis* и квасца *Phaffia phodozyma* на багази сирка шећерца из интегрисаног процеса производње биоетанола као основне сировине постигнуте су концентрација D-рибоза од 4,3 g/l и принос атаксантина од 1,92 mg/g утрошених укупних шећера [33]. Много већи принос атаксантина, као

потенцијалног биорафинеријског копроизвода, добијен је гајењем квасца *Phaffia rhodozyma* на соку сирка шећерца [8]. У овом биопроцесу је после 168 h постигнута концентрација и принос атаксантина од 65,4 mg/l и 2,49 mg/g суве биомасе, док је продуктивност била 0,389 mg/l/h. Гљивица *Aspergillus awamori* је гајена на подлози са сирковим мекињама, које су богате скробом, ради производње глукоамилазе [34]. Под оптималним условима (12,5% мекиња, pH 6,0), постигнута је активност глукоамилазе од 37,6 U/ml за 115 h. Сиров препарат глукоамилазе је коришћен за ензимску хидролизу сиркових мекиња у лабораторијском биореактору (200 g/l, 55°C, 500 o/min, 48 h), при чему је добијена концентрација глукозе 38,7 g/l, која одговара 94,1% теоријског приноса.

Осим за производњу шећера, скроба, протеина и биогорива, сирак, као јефтини извор целулозе и хемицелулозе, користи се у последњој деценији у микробиолошким процесима за производњу вредних хемикалија. Биомаса сирка се користи за добијање органских киселина и полиола. Будући да је богат сахарозом (85%), сок сирка шећерца би могао да се користи за производњу белог шећера, али она још није комерцијализована [2].

До сада је публикован већи број научних радова о производњи биогорива и хемикалија из биомасе сирка. Гајењем квасца *Candida guilliermondii* на хемицелулозном хидролизату, који је добијен разблаженом киселинском хидролизом биомасе три варијетета крмног сирка, може се добити ксилитол са максималним приносом и продуктивношћу од 0,35 g/g и 0,16 g/L/h [35]. Потребна су даља истраживања како би се побољшали хранљива подлога и ферментациони услови те смањила или елиминисала токсичност хидролизата, било побољшањем процеса хидролизе, било ефикаснијом методом детоксикације. У биорафинеријском поступку заснованом на сирку шећерцу производе се и гориво (биоетанол) и хемикалије (атаксантин, D-рибоза) помоћу бактерије *Clostridium tyrobutyricum* [33]. У доливној ферментацији, коришћењем слатког сока и резидуалне багазе утечњених стабљика сирка шећерца као хранљиве подлоге, постиже се концентрација бутерне киселине од 37,2 g/l, са продуктивношћу 0,86 g/l/h и приносом 0,39 g/g шећера [36]. Већа ефикасност доливне ферментације постигнута је комбинованом подлогом коју су чинили меласа шећерне репе (64%) и хидролизат сирка (36%), са којом су постигнути концентрација, продуктивност и принос 58,8 g/l, 1,9 g/l/h и 0,52 g/g. Гајењем мешовите културе бактерија *Clostridium thermocellum* и *Clostridium thermosaccharolyticum* на стабљикама сирка шећерца добијају се истовремено (копродукција) водоник и испарљиве масне киселине, и то са већим приносом производа него са појединачним културама [37]. Максимални приноси водоника (5,1 mmol/g супстрата), сирћетне киселине (1,27 g/l) и бутерне киселине (1,05 g/l) остварени су при следећим оптималним условима: однос инокулума оба соја 1:1, временски размак између засејавања два соја 24 h, при чему се прво засејава *C. thermosaccharolyticum*, и концентрација супстрата 5 g/l. Сок сирка шећерца је коришћен и за продукцију 2,3-бутандиола помоћу *Serratia marcescens* под оптималним условима ферментације, при чему је постигнута концентрација од 33,40 g/l [38]. Много већа концентрација 2,3-бутандиола (109,44 g/l), уз продуктивност 1,40 g/l/h и принос око 83%, постигнута је доливном ферментацијом са контролисаном брзином мешања. Гајењем соја гљивице *Aspergillus niger* на сирковини као чврстој подлози постигнут је принос ксиланазе од само 257 U/g за 3 дана, што је објашњено малим садржајем протеина у биљној сировини [39]. Много

већи принос ксиланазе (5177 U/g), са степеном издвајања 90%, остварен је петодневним гајењем соја гљивице *Aspergillus tubingensis* на сирковој слами [40]. Према томе, употреба правог микробног соја и оптимизовани услови ферментације на чврстој подлози могу да обезбеде велики принос ксиланазе. Издвајање боје из љуски сирка се значајно побољшава ултразвучно-микроталасном екстракцијом са закишељеним ратвором етанола (70%) у води [41]. Овим поступком остварен је принос боје од 16%.

5.3. Биоактивна једињења од значаја за људско здравље

Зрно сирка састоји се углавном од скроба, који се спорије вари од осталих житарица, протеина, незасићених масти и неких витамина и минерала који су од значаја са аспекта не само исхране него и медицине. Поред тога, сирак производи велики број различитих секундарних метаболита, укључујући фенолне киселине, флавоноиде и кондензоване танине, фитостероле, поликозаноле и биоактивне пептиде [5–7]. Врсте и садржај секундарних метаболита зависе од генотипа и делова биљке. Биоактивна једињења настају у сложеним биосинтетским путевима и имају различите функције, укључујући одбрану од патогена, комуникацију, алелопатију и заштиту од стресова изазваних неповољним утицајем фактора спољне средине [2]. Она се издвајају из биомасе сирка традиционалним методама, као што је мацерација, или напредним, високоефикасним методама, као што су екстракције потпомогнуте ензимима, ултразвуком, микроталасима, пулсним електричним пољем, водом под притиском и наткритичним флуидом [1, 42]. Екстракција се обично изводи под оптималним условима, да би се минимизирали губици биоактивних једињења и биоактивност екстракта. Примењена техника екстракције треба да сачува интегритет биоактивних једињења и обезбеди сигурност крајњег производа за људску употребу, док добијени екстракт мора бити стандардизован, да би се осигурала конзистентност и ефикасност производа [1].

Прегледи садржаја укупних фенолних једињења и антиоксидативне активности, фенолних киселина и флавоноида који су идентификовани у деловима сирка за зрно и сирка шећерца су дати у табелама 5.1, 5.2 и 5.3, редом. Јасно је да садржај укупних фенолних једињења и антиоксидативна активност варирају у широким границама и да зависе од генотипа и дела биљке. Концентрација укупних фенола је 1,1–1,5% суве масе корена и 1,1–2,2% суве надземне биомасе [43]. Доказано је да сирак садржи бројне фенолне киселине, попут *p*-хидроксibenзоеву, ванилинску, кофеинску, сиригинску, ферулинску, *p*-кумаринску и гентизичну киселину, као и неке алдехиде попут хидроксibenзалдехида, сиригалдехида и ванилина [43]. Од флавоноида, неке сорте сирка садрже флавоне лутеолин и апигенин [44], као и фитоалексине 3-дезоксianтоцијанидине, који су компонента активних одбрамбених механизма, и танине [45, 46]. 3-дезоксianтоцијани су идентификовани као наранџасти лутеолинидин и жути апигенинидин. Танини дају вредна агрономска својства сирку, укључујући заштиту од инсеката, птица и временских непогода [27]. О хемијском саставу сирковине, која је главни споредни производ узгајања сирка, има мало доступних података. Неке врсте сирка садрже цијаногена једињења, у облику гликозида дурина или алкалоида хорденина [47]. Дурин, главни секундарни метаболит надземног дела биљке који се налази готово искључиво у епидерму, јесте главна одбрамбена компонента [48, 49]. При ензимској хидролизи дурина настаје цијановодонична киселина која је јако токсична за

животиње. Неке фитохемикалије су важне у алопатском потенцијалу сирка [50]. Поред фенолних киселина и алдехида, које коренски систем може да излучи, најважнији су хидрофобни сорголеон и његови аналози [51]. Нема података да се сорголеон налази у сировини [50].

Табела 5.1 Укупна фенолна једињења и антиоксидативна активност делова сирка за зрно и сирка шећера^а

Врста сирка	Део биљке	Укупна фенолна једињења, ^б mg GAE/g	Антиоксидативна активност, ^в $\mu\text{mol TE/g}$
Сирак за зрно	Зрно	2–30	6–562
	Мекиње	-	28–786
	Лист	3,4–11,7	-
	Омотач листа	65–135	3760–5580
	Стабљика	0,4–1,0	-
Сирак шећерац	Дермални	0,8–2,4	9,2–26,0
	Лист	4,5	17
	Срж	0,9–1,3	5,2–10,0
	Глава семена	2,3–8,9	50,3–114,7

^а Адаптирано према [1]. ^б GAE - еквиваленти галне киселине (Фолин-Чиколтеу метода). ^в TE – Тролох еквиваленти (тј. способност неутрализације ABTS – 2,2--азино-бис(3-етилбензотиазолин 6-сулфонска киселина).

Табела 5.2 Концентрације фенолних киселина присутне у деловима сирка^а

Део биљке	Једињење	Концентрација, mg/kg
Зрно	Протокатехинска киселина	7–141
	<i>p</i> -Хидроксibenзова киселина	15–34
	Ванилинска киселина	8–51
	Ферулинска киселина	105–143
	Гална киселина	20–46
	Кофеинска киселина	26–52
	Циметна киселина	5–20
	Салицилна киселина	Присутна
	Сирингинска киселина	Присутна
	Синапинска киселина	Присутна
Лист	<i>p</i> - Хидроксibenзова киселина	Присутна
	Ванилинска киселина	Присутна
	<i>p</i> -Кумаринска киселина	Присутна
	<i>o</i> - Кумаринска киселина	Присутна
	Ферулинска киселина	Присутна
	Гентисинска киселина	Присутна
Омотач листа сирка за зрно	<i>p</i> -Кумаринска киселина	86–232
Омотач листа	<i>p</i> -Хидроксibenзова киселина	381–1555
Срж	<i>p</i> -Кумаринска киселина	13907 ^б
	Ферулинска киселина	6466 ^б
Кора	<i>p</i> -Кумаринска киселина	19893 ^б
	Ферулинска киселина	8446 ^б

^а Адаптирано према [1]. ^б Вредности у g/kg остатка ћелијских зидова.

Табела 5.3 Концентрације флавоноиди присутних у деловима сирка^a

Класа	Једињење	Део биљке	Концентрација, mg/kg
Антоцијанидини	Апигенинин	Плева	100–7000
		Зрно	300–1000
		Лист	0–1300
		Омотач листа	14720–45760
	Лутеолинин	Плева	0–1000
		Зрно	Трагови до 1500
		Лист	0–500
		Омотач листа	430–1660
	7-Метоксиапигенинин	Плева	0–2000
		Зрно	0,4–137,4
		Лист	0–350
		Омотач листа	0–2500
	7-Метоксилутеолинин	Плева	0–300
		Зрно	0,3–153,5
		Лист	0–200
		Омотач листа	0–4500
	Малвидин	Омотач листа	570–1030
Флавони	Апигенин	Зрно	2,8–203,7
		Стабљика	Присутан
	Лутеолин	Зрно	2,6–182,2
		Стабљика	Присутан
Флавонони	Трицин	Стабљика	Присутан
	Нарингенин	Зрно	5,6–48,4
	Ериодиктиол	Зрно	5,6–12,9
	Ериодиктиол 5-глукозид	Зрно	Присутан
Флавоноли	Кампферол 3-рутиносид-7-глукуронид	Зрно	Присутан
	Кверцитин 3,4'-диметил етар	Зрно	Присутан
		Стабљика	Присутан
Дихидрофлавоноли	Таксифолин	Зрно	Присутан
	Таксифолин 7-глукозид	Зрно	Присутан
Флафон-3-оли	Катехин	Зрно	10–180
	Епикатехин	Зрно	10–180
	Процијанидин	Зрно	1300–22000
Стилбени	<i>trans</i> -Ресвератрол	Зрно	Присутан
	<i>trans</i> -Пицеид	Зрно	Присутан

^a Адаптирано према [1].

Резултати истраживања *in vitro* и на животињама показали су да су фенолна једињења и растворна једињења (поликозаноли) значајна за баланс сирка или стабилизацију цревне микробиоте и параметре повезане са гојазношћу, оксидативним стресом, упалом, дијабетесом, дислипидемијом, хипертензијом и раком [52]. У складу са очекиваним ефектима, потребна су детаљнија истраживања на људима да би се поуздано дефинисала здравствена својства целе биљке сирка и њених делова на здравље људи, посебно када га конзумирају групе становништва које нису његови традиционални потрошачи [53].

У људској исхрани, зрно сирка се уобичајено користи после уклањања љуске, мекиња и клица [54], иако су вредни биоактивни састојци, као што су фенолна једињења, концентрисана у његовим спољним слојевима (перикарпу и омотачу семена) [55]. Интегрално зрно сирка садржи, такође, велике количине дијеталних влакана и биоактивних фитохемикалија, као што су процијанидини, 3-деоксиантоцијанини, фитостероли, поликозаноли и фенолне киселине, тј. хидроксилловани деривати бензоје и циметне киселине [44, 56], као и ферулинску, кофеинску, *p*-кумаринску, протокатехинску, синапинску и ванилну киселину [57]. Поред главних компоненти зрна сирка, као што су скроб, протеини и липиди, дијетална влакна и биоактивне фитохемикалије имају функционална својства која могу потенцијално позитивно утицати на здравље људи, јер је показана повезаност употребе интегралних зрна различитих житарица, укључујући сирак, и његових производа са смањеним ризиком од развоја неких хроничних болести, као што су кардиоваскуларне болести, дијабетес типа II, гојазност и рак [5, 58–60], што је приписано утицају јединствених фитохемикалија [61] на „енергетску равнотежу, гликемијску контролу, липиде, микробиоту црева и ћелијски посредоване имунолошке реакције, укључујући антиоксидативне и антиинфламаторне ефекте“ [62]. Приближно пола милиона људи годишње умре у свету од колоректалног карцинома, при чему се чак 80% случајева могу приписати дијеталним и факторима животне средине [1]. Потребна су даља истраживања да би се потврдили доприноси исхране на бази зрна сирка у превенцији хроничних болести попут болести срца, дијабетеса и гојазности.

Чај од сирка произведен од интегралних зрна сирка је веома популаран као здрав напитац у Кини и широм света [54]. Производња чаја од зрна сирка укључује три сукцесивна процеса: квашење, парење и пржење. Током овог процеса значајно се мења фитохемијски профил, антиоксидативна активност и инхибиција α -глукозидазне и α -амилазне активности. Генерално, квашење и парење смањују садржај фитохемикалија, док пржење повећава садржаје фенолних једињења, антиоксиданса, и инхибицију α -глукозидазне и α -амилазне активности. Ови негативни ефекти су приписани процијанидинима [54], што указује да се зрно сирка богато овим фенолним једињењима може конзумирати са потенцијалним позитивним утицајем на здравље људи.

Напитац на бази зрна сирка шећерца, који садржи угљене хидрате, протеине, есенцијалне масне киселине, слабо засићене масне киселине, дијетална влакна и фитохемикалије, јесте здрава и хранљива замена за кафу [63]. Овај напитац се припрема сушењем и млевењем зрна сирка, печењем добијеног праха и врењем, тј. екстракцијом са водом. Комбиновањем различитих времена печења зрна на 220–230°C, односа прах : вода и време трајања екстракције добијени су напици који су подвргнути сензорној процени необучених оцењивача који пију кафу и анализи хемијског састава. Време печења зрна има значајан утицај на сензорне карактеристике и прихватљивост напитка док однос прах : вода и време трајања врења немају утицаја. Најприхватљивији напитац, добијен пржењем зрна слатког сирка током 70 min и врењем при односу прах : вода од 16 g/250 ml током 3 min, има карактеристичну тамносмеђу боју, арому и укус који подсећа на „кафу од пиринча“ и горчину кафе. Хемијски састав овог напитка упућује на закључак да он може бити користан у превенцији болести повезаних са оксидативним стресом. Фенолни антиоксиданси су, такође, идентификовани у несварљивом и сварљивом делу каше

спремљене од сирка и крављег грашка (*Vigna unguiculata*), што указује на њен потенцијал значајног утицаја на здравље људи [64]. Каша се припрема тако што се најпре помешају брашна од сирка и крављег грашка у односу 70:30 g/g, добијено брашно суспендује се, уз мешање, у хладној води (1:4 g/ml) и затим постепено додаје у кључалу воду уз стално мешање, да би се избегло стварање грудвица, и загрева 20 min, уз мешање на сваких 5 min.

Сиркове мекиње су, такође, потенцијални извор хранљивих састојака (есенцијалних масних киселина, протеина и пепела) и фитохемикалија (фенолна једињења), који се могу користити за индустријску припрему хране са побољшаним антиоксидативним својствима. Процесом одмашћивања мекиња смањује се количина фенолних једињења, али се повећава антиоксидативна активност [65]. Поступци екструзије и кувања сиркових мекиња побољшавају ослобађање укупних фенола и хидроксициметне киселине и повећавају антиоксидативни капацитет [66]. Ферулинска киселина из екструдираних и куваних сиркових мекиња има највећу биорасположивост у цревној дигестији. Поред примењеног технолошког процеса, матрикс мекиња и услови *in vitro* дигестије играју важну улогу у ослобађању фенолних киселина. *In vitro* биорасположивост фенолних једињења се повећава екструзијом или кувањем сиркових мекиња, при чему је први поступак претходне обраде (38,4%) знатно ефикаснији од другог (29,5%) [66]. Ови резултати указују да оба поступка могу да се користе за припрему функционалних производа од сиркових мекиња намењених људској исхрани.

Биомаса сирка може, такође, да буде извор секундарних липофилних метаболита и једињења од значаја за људско здравље. Тако се у двостепеном биорафинеријском поступку прераде зеленог сирка шећерца добијају у води растворни шећери, хемицелулоза и липофилни секундарни метаболити (масне киселине, фенил гликозиди и стероли) [67]. У првом степену, третманом са воденом паром, из зеленог сирка шећерца уклањају се шећери и хемицелулоза, док се у другом степену, из заосталог биљног материјала екстрахују липофилни секундарни метаболити у концентрацији 0,015–1,5 g/kg суве биомасе користећи Сокслетову екстракцију и смешу толуена и етанола или етанол као растварач. Претходна екстракција шећера парним поступком не спречава у потпуности екстракцију секундарних метаболита високе вредности. Према Месију (Massey) и сарадницима [68], дермални слој стабљике сирка шећерца има јачу *in vitro* антиканцерогену активност против HCT116 и CCSCs ћелија рака дебелог црева од екстракта средишњег дела, што се објашњава његовим већим садржајем 3-деоксиантоцијанидина (апигенининидин и лутеолининидин). Даље, етанолни екстракт има снажније дејство у сузбијању пролиферације ћелија рака дебелог црева од ацетонског екстракта, што указује да је за добијање екстраката из биљних материја, богатих фенолним једињењима, веома важан избор растварача. Према томе, поред тога што је извор биоетанола, сирак шећерац може бити извор једињења са лековитим дејством, која се могу користити за превенцију и лечење инфламаторних болести попут рака дебелог црева.

Екстракт сирковог лишћа традиционално се користи као црвени биокологрант у западној Африци за бојење хране, попут меког сира вагаши [69]. Обично се користе алкални екстракт и много мање екстракт добијен врућом водом. Ови екстракти садрже фитоалексине апигенининидина и лутеолининидин, као и фенолне

киселине 4-хидроксibenзoевy и *p*-кумаринску киселину, који му дају заштитна дејства против патогена [70]. Фенолне киселине, попут 4-хидроксibenзoеве и *p*-кумаринске киселине, користе се као конзерванс у прехрамбеној индустрији [71, 72], што би могло да прошири потенцијалне примене екстракта сирковог лишћа у прехрамбеној индустрији и фармацији [73–75]. Биокoлoрант на бази сирка, када се примени за бојење меког сира вагашија, нема инхибитoрни ефекат на раст гљивица (*Penicillium chrysogenum*, *Cladosporium macrocarpum*) и бактерије *Escherichia coli* O157:H7 [69]. Поред тога, овај биокoлoрант сирка није утицао на раст *Listeria monocytogenes* и *Escherichia coli* O157:H7 на подлози са бујоном. Према томе, екстракти сирка који се користе за бојање западноафричког меког сира немају својства конзерванса, нити је бојење утицало на његова физичкохемијска својства, али је ометало визуелно откривање раста микроорганизама.

5.4. *In situ* фиторемедијација загађеног земљишта

Загађење земљишта, као једна од негативних последица брзог индустријског раста, постало је озбиљан глобални енвирoнментални проблем, посебно у земљама у развоју које теже економском профиту чак и на штету животне средине. Тешки метали у загађеном земљишту могу се проширити у окружење путем честица за које су везани или као водени раствори и деловати штетно на биљке и микроорганлизме у земљишту. Кроз ланац исхране, тешки метали могу доспети до људи, где се накупљају у виталним органима, узрокујући бројне озбиљне физичке поремећаје. Отуда, постоји хитна потреба за уклањањем токсичних елемената из земљишта путем одрживих метода обнове до рехабилитације контаминираних подручја. Фиторемедијација је релативно нова технологија чијом применом може да се реши проблем загађења земљишта тешким металима, којој су потребна додатна истраживања ради даљег успешног развоја и практичне примене.

Гајење сирка ради фиторемедијације загађених земљишта повезана је са његовим великим потенцијалом за производњу биомасе, способношћу да се прилагоди окружењу, толеранцијом на загађујуће супстанце и акумулационим капацитетом. Проучавања гајења сирка на земљиштима богатим тешким металима показала су да је сирак толерантан на оваква земљишта [76], погодан за фитостабилизацију [77] и користан као индикатор нивоа контаминације земљишта кадмијумом [78]. Будући да сирак може да акумулира значајне количине тешких метала, он се може користити за уклањање кадмијума, цинка [76, 79–83], олова [83, 84] и бакра [84] из земљишта. Сирак шећерац (вар. *saccharicum* L.) и сирак за зрно (вар. *eusorghum* Pers.) акумулирају мање количине тешких метала у поређењу с техничким сирком (вар. *technicum* Korn) [76]. Међутим, висок садржај тешких метала у надземним деловима биљке након фиторемедијације може представљати ризик за контаминацију прехрамбеног ланца или околне животне средине [85]. Због тога је важно да сирак, коришћен за фиторемедијацију, задржава тешке метале углавном у корену, а да концентрације у надземним деловима буду испод критичних нивоа за сточну храну [76].

Са аспекта производње биогорива, од посебне важности је развој и примена хибридних сорти сирка шећерца, које имају не само способност акумулације тешких метала и ресторације земљишта, него и високу производност биомасе. Међутим, различите сорте сирка шећерца имају различита морфолошка својства, различиту

способност фитоекстракције и надземну производњу биомасе [86]. Хибридизација је други уобичајени и економски начин за добијање биљака са бољим генетским својствима. Пет хибридних сорти сирка шећерца узгајено је у једној кинеској компанији (Shenzhen Landmark Biotechnology Co., Ltd) користећи различите родитеље са високом биомасом или високом фиторемедијацијском способношћу [83]. Гајењем ових хибридних сорти сирка шећерца, које се користе у индустријској производњи биоетанола, на три локације са различитим нивоима загађености цинком, оловом и кадмијумом, утврђена је њихова већа толеранција према токсичним металима, без симптома затрованости, већа способност акумулације тешких метала и вишеструко већа продуктивност биомасе од локалне сорте сирка шећерца [83]. Процењује се да би око 0,3623 тона етанола и 0,4348 тона чврстог биогорива могло да се произведе од једне тоне суве биомасе сирка шећерца, чија би економска вредност могла достићи 2174 RMB и 435 RMB, редом.* Према томе, метода фиторемедијације употребом сирка шећерца не само да може да уклони тешке метале из тла без штетног утицаја на људе, већ и да створи значајну економску добит, која би могла да делимично надокнади трошкове ремедијације.

Закључак

Пошто сирак има много повољних својстава и велике могућности за даља побољшања његовог искоришћавања не само као биоенергетског усева, потребно је унапређивати технологије за производњу постојећих производа и развијати технологије за нове вредне производе и ширити њихову употребу. Поред биомасе сирка, велике количине отпадних материјала из процеса производње биоетанола и других биогорива (багаза) и производње скроба (мекиње) из сирка могу бити значајни извори вредних биоактивних једињења, поготово у оквиру биорафинерија. Према томе, сирак може бити извор хранљивих састојака и биоактивних једињења, на пример, 3-еоксиантотоцијанидина, танина и поликозанол, који благотворно делују на неке болести, као што су гојазност, дијабетес, дислипидемија, кардиоваскуларне болести, рак и хипертензија. За издвајање високо вредних биоактивних једињења из зрна или биомасе сирка, или отпада из њихове прераде у оквиру биорафинерија, треба развити и користити ефикасне „зелене“ методе екстракције. Развој и примена безотпадних биорафинеријских процеса ће сигурно помоћи да се максимално искористе расположиви потенцијали овог усева за производњу хране, биогорива и производа с додатом вредношћу.

Литература

1. Vanamala J. K. P., Massey A. R., Pinnamaneni S. R., Reddivari L., Reardon K. F. 2018. Grain and sweet sorghum (*Sorghum bicolor* L. Moench) serves as a novel source of bioactive compounds for human health. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 58, 2867–2881.
2. Srinivas Rao P., Vinutha K. S., Kumar G. S. A., Chiranjeevi T., Uma A., Lal P., Prakasham R. S., Singh H. P., Sreenivasa Rao R., Chopra S., Jose S. 2016. Sorghum: a multipurpose bioenergy crop. In: *Sorghum: State of the art and future perspectives*. Ciampitti I., Prasad V., eds. ASA and CSSA, Madison, USA.

* RMB - Renminbi currency value

3. Stamenković O. S., Siliveru K., Veljković V. B., Banković-Ilić I. B., Tasić M. B., Ciampitti I. A., Đalović I. G., Mitrović P. M., Sikora V. Š., Vara Prasad P. V. 2020. Production of biofuels from sorghum. *Renew. Sust. Energy Rev.* 124, 109769.
4. Veljković V. B., Djalović I. G., Siliveru K., Banković-Ilić I. B., Stamenković O. S., Mitrović P. M., Tasić M. B., Ciampitti I. A., Sikora V. Š., Vara Prasad P. V. 2020. Pretreatment methods for biofuel production from sorghum. In: *Sorghum in 21st century: food-fodder-feed-fuel for rapidly changing world*. Tonapi V. A., Talwar H. S., Ashok Kumar A., Bhat B. V., Ravinder Reddy Ch., Dalton T., eds., Springer Verlag, Berlin Heidelberg.
5. Awika J. M., Rooney, L. W. 2004. Sorghum phytochemicals and their potential impact on human health. *Phytochemistry* 65, 1199–1221.
6. Dykes L., Seitz L., Rooney W. L., Rooney L. W. 2009. Flavonoid composition of red sorghum genotypes. *Food Chemistry* 116:313–317.
7. Duodu KG, Awika J. M. 2019. Phytochemical-related health promoting attributes of sorghum and millets. In: *Sorghum and millets, chemistry, technology and nutritional attributes*, 2nd edn. Taylor J. R. N., Duodu K. G. eds., AACC International, Eagan, pp 225–258.
8. Stoklosa, R. J., Johnston, D. B., Nghiem, N. P. 2018. Utilization of sweet sorghum juice for the production of astaxanthin as a biorefinery co-product by *Phaffia rhodozyma*. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 6, 3124–3134.
9. Lolasi, F., Amiri, H., Asadollahi, M. A., Karimi, K. 2018. Using sweet sorghum bagasse for production of amylases required for its grain hydrolysis via a biorefinery platform. *Industrial Crop and Products* 125, 473–481.
10. Cai D., Dong Z., Han J., Yu X., Wang Y., Qin P., Wang Z., Tan T. 2016. Co-generation of bio-butanol and bio-lipids under a hybrid process. *Green Chemistry* 18, 1377–1386.
11. Yu J., Zhang T., Zhong J., Zhang X., Tan T. 2012. Biorefinery of sweet sorghum stem. *Biotechnology Advances* 30, 811–816.
12. Akande I., Oseni A., Biobaku, O. 2010. Effects of aqueous extract of Sorghum bicolor on hepatic, histological and haematological indices in rats. *Journal of Cell and Animal Biology* 4, 137–142.
13. Dar P. A., Dar E. A., Kaur A., Phutela U. G. 2018. Sweet sorghuma promising alternative feedstock for biofuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82, 4070–4090
14. Meng X., Yang J., Xu X., Zhang L., Nie Q., Xian M. 2009. Biodiesel production from oleaginous microorganisms. *Renewable Energy* 34, 1–5.
15. Liang Y., Tang T., Umagiliyage A.L., Siddaramu T., McCarroll M., Choudhary R. 2012. Utilization of sorghum bagasse hydrolysates for producing microbial lipids. *Applied Energy* 91, 451–458
16. Liang Y., Jarosz K., Wardlow A. T., Zhang J., Cui Y. 2014. Lipid production by *Cryptococcus curvatus* on hydrolyzates derived from corn fiber and sweet sorghum

- bagasse following dilute acid pretreatment. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 173, 2086–2098.
17. Cui Y., Liang Y. 2014. Direct transesterification of wet *Cryptococcus curvatus* cells to biodiesel through use of microwave irradiation. *Applied Energy* 119:438–44.
 18. Matsakas L., Sterioti A.-A., Rova U., Christakopoulos P. 2014. Use of dried sweet sorghum for the efficient production of lipids by the yeast *Lipomyces starkeyi* CBS 1807. *Industrial Crops and Products* 62, 367–372.
 19. Matsakas L., Bonturi N., Miranda E. A., Rova U., Christakopoulos P. 2015. High concentrations of dried sorghum stalks as a biomass feedstock for single cell oil production by *Rhodospiridium toruloides*. *Biotechnology for Biofuels* 8, 6.
 20. Rolz C. 2016. Two consecutive step process for ethanol and microbial oil production from sweet sorghum juice. *Biochemical Engineering Journal* 112, 186–192.
 21. Rolz C., de León R., de Montenegro A. L. M. 2019. Co-production of ethanol and biodiesel from sweet sorghum juice in two consecutive fermentation steps. *Electronic Journal of Biotechnology* 41, 13–21.
 22. Economou Ch. N., Makri A., Aggelis G., Pavlou S., Vayenas D. V. 2010. Semi-solid state fermentation of sweet sorghum for the biotechnological production of single cell oil. *Bioresource Technology* 101, 1385–1388.
 23. Matsakas L., Giannakou M., Vörös D. 2017. Effect of synthetic and natural media on lipid production from *Fusarium oxysporum*. *Electronic Journal of Biotechnology* 30, 95–102.
 24. Gao C., Zhai Y., Ding Y., Wu Q. 2010. Application of sweet sorghum for biodiesel production by heterotrophic microalga *Chlorella protothecoides*. *Applied Energy* 87, 756–761.
 25. Liang Y., Sarkany N., Cui Y., Yesuf J., Trushenski J., Blackburn J.W. 2010. Use of sweet sorghum juice for lipid production by *Schizochytrium limacinum* SR21. *Bioresource Technology* 101, 3623–3627.
 26. Palmer G. H. 1991. Sorghum—Food beverage and brewing potentials. *Process Biochemistry* 27, 145–153.
 27. Dahlberg J, Berenji J, Sikora V, Latković D. 2011. Assessing sorghum [*Sorghum bicolor* (L.) Moench] germplasm for new traits: food, fuels and unique uses. *Maydica* 56, 85–92.
 28. Shewale S. D., Pandit A. B. 2011. Uses of sorghum and value addition. In: *Sorghum: cultivation, varieties and uses*. Pereira T. D., ed., Nova Science Publishers.
 29. Shewale S. D., Pandit A.B. 2009. Enzymatic production of glucose from different qualities of grain sorghum and application of ultrasound to enhance the yield. *Carbohydrate Research* 344, 52–60.
 30. Suresh K., Kiran sree, N. Venkateswer Rao, L. 1999. Utilization of damaged sorghum and rice grains for ethanol production by simultaneous saccharification and fermentation. *Bioresource Technology* 68, 301–304.

31. Perez Siraa E. E., Amaiz M. L. A. 2004. Laboratory scale method for isolation of starch from pigmented sorghum. *Journal of Food Engineering* 64, 515–519
32. Siruguri V., Ganguly C., Bhat R. V. 2009. Utilization of mouldy sorghum and *Cassia tora* through fermentation for feed purposes. *African Journal of Biotechnology* 8, 6349–6354.
33. Nghiem N. P., Nguyen C. M., Drapcho C. M., Walker T. 2013. Sweet sorghum biorefinery for production of fuel ethanol and value-added co-products. *Biological Engineering Transactions* 6, 143–155.
34. Makanjuola O, Greetham D, Zou X. Du C. 2019. The development of a sorghum bran-based biorefining process to convert sorghum bran into value added products. *Foods* 8, 279.
35. Camargo D., Sene L., Variz D. I. L. S., Felipe M.d. 2015. Xylitol bioproduction in hemicellulosic hydrolysate obtained from forage sorghum biomass. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 175: 3628–3642.
36. Sjöblom M., Matsakas L., Christakopoulos P., Rova U. 2015. Production of butyric acid by *Clostridium tyrobutyricum* (ATCC25755) using sweet sorghum stalks and beet molasses. *Industrial Crops and Products* 74, 535–544.
37. Saiful Islam Md., Zhang C., Sui K.-Y., Guo C., Liu C.-Z. 2017. Coproduction of hydrogen and volatile fatty acid via thermophilic fermentation of sweet sorghum stalk from co-culture of *Clostridium thermocellum* and *Clostridium thermosaccharolyticum*. *International Journal of Hydrogen Energy* 42, 830-837.
38. Yuan J., He Y.-Z., Guo Z.-W., Gao H.-F., Chen F.-B., Li L.-Z., Li Y.-Y., Zhang L.-Y. 2017. Utilization of sweet sorghum juice for efficient 2,3-butanediol production by *Serratia marcescens* H30. *BioResources* 12, 4926–4942.
39. Khanahmadi M., Arezi I., Amiri M., Miranzadeh M. 2018. Bioprocessing of agro-industrial residues for optimization of xylanase production by solid-state fermentation in flask and tray bioreactor. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* 13, 272–282.
40. Adhyaru D. N., Bhatt N.S., Modi H., Divecha J. 2016. Insight on xylanase from *Aspergillus tubingensis* FDHN1: Production, high yielding recovery optimization through statistical approach and application. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* 6, 51–57.
41. Wizi J., Wang L., Hou X., Tao Y., Ma B., Yang Y. 2018. Ultrasound-microwave assisted extraction of natural colorants from sorghum husk with different solvents. *Industrial Crops and Products* 120, 203–213.
42. Azmir J., Zaidul I. S. M., Rahman M. M. Sharif K. M., Mohamed A., Sahena F., Jahurul M. H. A., Ghafoor K., Norulaini N. A. N., Omar A. K. M. 2013. Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: a review. *Journal of Food Engineering* 117, 426–436.

43. Sène M., Gallet C., Dore T. 2001. Phenolic compounds in a sahelian sorghum (*Sorghum bicolor*) genotype (CE145–66) and associated soils. *Journal of Chemical Ecology* 27, 81–92.
44. Dykes L., Peterson G. C., Rooney W. L., Rooney L. W. 2011. Flavonoid composition of lemon-yellow sorghum genotypes. *Food Chemistry* 128:173–179.
45. Du Y., Chu H., Wang M., Lo C. 2010. Identification of flavone phytoalexins and a pathogen-inducible flavone synthase II gene (SbFNSII) in sorghum. *Journal of Experimental Botany* 61, 983–994.
46. Meyer J., Murray S. L., Berger D. K. 2016. Signals that stop the rot: regulation of secondary metabolite defences in cereals. *Physiological and Molecular Plant Pathology* 94, 156–166.
47. Funnell-Harris D., Pedersen J. F., Marx D. B. 2008. Effect of sorghum seedlings, and previous crop, on soil fluorescent *Pseudomonas* spp. *Plant Soil* 311:173–187.
48. D'Mello J. P. F. 2000. Anti-nutritional factors and mycotoxins. *Farm animal metabolism and nutrition*. CAB International, Wallingford, pp 383–403.
49. Kojima M., Conn E. E. 1982. Tissue distributions of chlorogenic acid and of enzymes involved in its metabolism in leaves of *Sorghum bicolor*. *Plant Physiology* 70:922–925.
50. Oleszek M., Kowalska I., Oleszek W. 2019. Phytochemicals in bioenergy crops. *Phytochemistry Reviews* 18, 893–927.
51. Soltys D., Krasuska U., Bogatek R., Gniazdowska A. 2013. Allelochemicals as bioherbicides - present and perspectives, INTECH.
52. Morais Cardoso L., Pine S. S., Martino H. S., Pinheiro-Sant'Ana H. M. 2015. Sorghum (*Sorghum bicolor* L.): Nutrients, bioactive compounds, and potential impact on human health. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 57, 372–390.
53. Simnadis T. G., Tapsell L. C., Beck E. J. 2016. Effect of sorghum consumption on health outcomes: a systematic review. *Nutrition Reviews* 74(11), 690–707.
54. Wu L., Huang Z., Qin P., Ren G. 2013. Effects of processing on phytochemical profiles and biological activities for production of sorghum tea. *Food Research International* 53, 678–685.
55. Beta T., Rooney L. W., Marovatsanga L. T., Taylor J. R. N. 2000. Effect of chemical treatments on polyphenols and malt quality in sorghum. *Journal of Cereal Science* 31, 295–302.
56. Awika J. M., McDonough C. M., Rooney L. W. 2005. Decorticating sorghum to concentrate healthy phytochemicals. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53, 6230–6234.
57. Mattila P., Pihlava J. M., Hellström J. 2005. Contents of phenolic acids, alkyl- and alkenyl resorcinols, and avenanthramides in commercial grain products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53, 8290–8295.

58. Middleton E. J., Kandaswami C., Theoharides, T. C. 2000. The effects of plant flavonoids on mammalian cells: implications for inflammation, heart disease and cancer. *Pharmacological Review* 52, 673–839.
59. Okarter, O., Liu, R. H. 2010. Health benefits of whole grain phytochemicals. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 50, 193–208.
60. Shetty K. 1997. Biotechnology to harness the benefits of dietary phenolics; focus on Laminaceae. *Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition* 6, 162–171
61. Liu R. H. 2007. Whole grain phytochemicals and health. *Journal of Cereal Science* 46, 207–219.
62. Stefoska-Needham A., Beck E., Johnson S. K., Tapsell L. C. 2015. Sorghum: an underutilized cereal whole grain with the potential to assist in the prevention of chronic disease. *Food Reviews International* 31, 401–437.
63. Abacan S. F., Hurtada WA., Dizon E. I., Barrion A. S. A. 2015. Acceptability, nutritional, and potential health values of sweet sorghum [*Sorghum bicolor* (L.) Moench] coffee substitute. *International Journal of Philippine Science and Technology* 8, 68–72.
64. Adelakun O. E., Duodu G. 2017. Identification and quantification of phenolic compounds and bioactive properties of sorghum-cowpea-based food subjected to an in vitro digestion model. *European journal of nutrition and food safety* 7, 57–66.
65. Buitimea-Cantúa N. E., Torres-Chávez P. I., Ledesma-Osuna A. I., Ramírez-Wong B., Robles-Sánchez R. M., Serna-Saldívar S. O. 2013. Effect of defatting and decortication on distribution of fatty acids, phenolic and antioxidant compounds in sorghum (*Sorghum bicolor*) bran fractions. *International Journal of Food Science and Technology* 48, 2166–2175.
66. Salazar-López N. J., González-Aguilar G. A., Rouzaud-Sández O., Robles-Sánchez M. 2018. Bioaccessibility of hydroxycinnamic acids and antioxidant capacity from sorghum bran thermally processed during simulated in vitro gastrointestinal digestion. *Journal of Food Science and Technology* 55, 2021–2030.
67. Eysseric E., Ghislain T., Duret X., Lalonde O., Segura P.A., Lavoie J. M. 2017. Effect of steam treatments on the availability of various families of secondary metabolites extracted from green sweet sorghum. *Industrial Crops and Products* 104, 1205–128.
68. Massey A. R., Reddivari L., Vanamala J. 2014. The dermal layer of sweet sorghum (*Sorghum bicolor*) stalk, a byproduct of biofuel production and source of unique 3-deoxyanthocyanidins, has more antiproliferative and proapoptotic activity than the pith in p53 variants of HCT116 and colon cancer stem cells. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 62, 3150–3159.
69. Akogou F. U. G., den Besten H. M. W., Kayodé A. P. P., Fogliano V., Linnemann A.R. 2018. Antimicrobial evaluation of red, phytoalexin-rich sorghum food biocolorant. *PLoS ONE* 13(3): e0194657.

70. Kayodé A. P., Nout M. R., Linnemann A. R., Hounhouigan J. D., Berghofer E., Siebenhandl-Ehn S. 2011. Uncommonly high levels of 3-deoxyanthocyanidins and antioxidant capacity in the leaf sheaths of dye sorghum. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59, 1178–1184.
71. Ling M. P., Lien K. W., Wu C. H., Ni S. P., Huang H. Y., Hsieh D. P. 2015. Dietary exposure estimates for the food preservatives benzoic acid and sorbic acid in the total diet in Taiwan. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 63, 2074–2082.
72. Stojković D, Petrović J, Soković M, Glamočlija J, Kukić-Marković J, Petrović S. 2013. In situ antioxidant and antimicrobial activities of naturally occurring caffeic acid, *p*-coumaric acid and rutin, using food systems. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 93(13), 3205–3208.
73. Kil H. Y., Seong E. S., Ghimire B. K., Chung I. M., Kwon S. S., Goh E. J., Heo K., Kim M. J., Lim J. D., Lee D., Yu C. Y. 2009. Antioxidant and antimicrobial activities of crude sorghum extract. *Food Chemistry* 115(4):1234–1239.
74. Petti C, Kushwaha R, Tateno M, Harman-Ware AE, Crocker M, Awika J, Debolt S. 2014. Mutagenesis breeding for increased 3-deoxyanthocyanidin accumulation in leaves of *Sorghum bicolor* (L.) Moench: a source of natural food pigment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 62(6), 1227–1232.
75. Sousa A, Araújo P, Azevedo J, Cruz L, Fernandes I, Mateus N, de Freitas V. 2016. Antioxidant and antiproliferative properties of 3-deoxyanthocyanidins. *Food Chemistry* 192, 142–148.
76. Angelova V. R., Ivanova R. V., Delibaltova V. A., Ivanov K. I. 2011. Use of sorghum crops for in situ phytoremediation of polluted soils. *Journal of Agricultural Science and Technology A* 1, 693–702.
77. Madejón P., Murillo J. M., Maraón T., Cabrera F., López R. 2002. Bioaccumulation of As, Cd, Cu, Fe and Pb in wild grasses affected by the Aznalcóllar mine spill (SW Spain). *Science of the Total Environment* 290, 105–120.
78. Youn J. A. 2004. Soil ecotoxicity assessment using cadmium sensitive plants. *Environmental Pollution* 27, 1–26.
79. Bonfranceschi B. A., Flocco C. G., Donati E. R. 2009. Study of the metal phytoextraction capacity of two forage species growing in a hydroponic environment. *Journal of Hazardous Materials* 165, 366–371.
80. Marchiol L., Fellet G., Perosa D., Zerbi G. 2007. Removal of trace metals by *Sorghum bicolor* and *Heliathus annuus* in a site polluted by industrial wastes: a field experience. *Plant Physiology and Biochemistry* 45, 379–387.
81. Ustak S., Vana J. 1998. Hazardous element transfer from contaminated soils to selected energy plants. *Rostlinna Vyroba* 44, 477–485.
82. Vana J., Jans J. O. M., Havrland B., Ustak S. 2002. Testing suitability of energetic plants for decontamination of agricultural soils. *Agricultura Tropica et Subtropica* 35, 115–122.

83. Yuan X, Xiong T, Yao S, Liu C, Yin Y, Li H, Li N. 2019. A real field phytoremediation of multi-metals contaminated soils by selected hybrid sweet sorghum with high biomass and high accumulation ability. *Chemosphere* 237, 124536.
84. Zhuang P., Shu W., Li Z., Liao B., Li J., Shao J., 2009. Removal of metals by sorghum plants from contaminated land. *Journal of Environmental* 21, 1432–1437.
85. Van Nevel L., Mertens J., Oorts K., Verheyen K., 2007. Phytoextraction of metals from soils: how far from practice? *Environmental Pollution* 150, 34–40.
86. Sarwar N., Rehim A., Kamran M. A., Shaheen M. R., Matloob A., Imran M., Ishaque W., Hussain S. 2016. Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals: modifications and future perspectives. *Chemosphere* 171, 710–721.

Техноекономска, енвайронментална и социјална разматрања узгајања и прераде сирка (*Sorghum bicolor* (L.) Moench)

Ивана Банковић Илић, Влада Б. Вељковић*

Универзитет у Нишу, Технолошки факултет у Лесковцу

* Српска академија наука и уметности, Огранак САНУ у Нишу, Београд

6. Увод

Зависност глобалних потреба за енергијом од фосилних горива није више поуздана због сталног исцрпљивања природних резерви и штетног утицаја на животну средину генерисањем гасова са ефектом стаклене баште и других производа приликом њиховог сагоревања. Стога се стално ради на развоју различитих биообновљивих и вероватно угљеник-неутралних биогорива као енергетских ресурса. Притом, она непрестано добијају на важности, као битан део пољопривредног и енергетског сектора сваке државе. Иако је производња биогорива мала у поређењу са укупном потрошњом енергије, њен удео је значајан у односу на тренутни обим пољопривредне производње у свету [1]. Допринос производње и потрошње биогорива укупном развоју друштва уско је повезан са већим бројем друштвених, економских, техничких и питања важних за заштиту животне средине, која су веома битна за технолошки развој, одрживост тржишта и политику влада о биогоривима. Значај ових питања зависи од начина производње и прераде сировина за биогорива, врсте, обима и профитабилности производње биогорива, промена намене земљишта и међународне трговине. Смањена емисија гасова са ефектом стаклене баште при сагоревању биогорива у односу на горива фосилног порекла може бити један од одлучујућих циљева политичких мера за подршку њихове производње.

Биогорива прве генерације добијена из култура која се користе у људској или животињској исхрани, попут шећерне трске, шећерне репе, кукуруза, пшенице и јестивих биљних уља, изазивају огромне стресове на глобалним тржиштима хране појачањем контроверзе храна или енергија. Овај потенцијални сукоб храна или гориво ублажава се употребом биоенергетских усева, међу које спадају варијетети сирка, попут сирка шећерца или сирка за зрно, која се могу прерадити не само у транспортна горива, као што су биоетанол, биодизел и млазно биогориво, и друга горива, попут биогаса, био-уља и био-угља, већ и у вредне копроизводе, чиме се испуњавају различите потребе људског друштва за храном, сточном храном, горивима и хемикалијама. Сматра се да ће додавање сирка у списак постојећих биоенергетских сировина дефинитивно помоћи у испуњавању потреба за производњом биоетанола у САД-у, што је од суштинске важности за Стандардни програм обновљивих горива Агенције за заштиту животне средине [2]. Такође,

укључивање сиркове биомасе у биорафинерије где ће се конвертовати у различите корисне производе, попут биогорива, хемикалија, хране и сточне хране, помоћи ће у повећању његове вредности као сировине [3]. Коришћење багазе сирка шећерца и резидуалне биомасе сирка за зрно помоћи ће не само побољшању укупне економије узгајања и прераде ових усева него и смањењу потенцијалних проблема загађења животне средине. Очекује се да ће производња биогорива и других производа из лигноцелулозних сировина, попут багазе, допринети, такође, повећању националне енергетске независности, побољшању руралне економије и смањењу емисија гасова са ефектом стаклене баште у поређењу са конвенционалним транспортним горивима [4].

Иако су економски, енвиронментални и социјални аспекти, поред техничких питања, главни фактори за процену одрживости производње биогорива из сирка, изузимајући биоетанол, скоро да нема радова о њима. Сринавас Рао (Srinivas Rao) и сарадници [5] су анализирали ове аспекте у случају производње етанола на бази сирка, али још увек нема документованих расправа о биодизелу и другим биогоривима која се могу добити из сирка. Међутим, сазнања о овим темама везаних за гајење сирка и производњу биоетанола из њега могу се делом искористити за сагледавање производње других биогорива на бази сирка из угла економских, енвиронменталних и социјалних аспеката. Оправдано је, такође, очекивати да ће производња сирковог уља довести до импликација које карактеришу производњу кукурузног уља [6]. Штавише, резултати процене економских, енвиронменталних и социјалних аспеката производње биодизела из других сировина [7] могу се користити за процену ових питања када је у питању производња биодизела из сирковог уља. Тако се очекује да ће биогорива на бази сирка, слично биогоривима из других биљних сировина, имати бројне позитивне утицаје на одрживи развој, као што су побољшање енергетске сигурности, стимулација економског развоја и допринос заштити околине.

У овом поглављу даје се свеобухватан преглед техноекономских, социјалних и аспеката заштите животне средине узгајања и прераде сиркове биомасе у различита транспортна и друга биогорива, хемикалије и храну. Посебна пажња је посвећена побољшањима која доноси коришћење целе биомасе различитих варијетета сирка или њених делова у биорафинеријским процесима производње биогорива, хране и хемикалија. Значајно место у спроведеним анализама заузимају интеракције узгајања и прераде сирка и животне средине и њихов утицај на комбиноване енвиронменталне и друштвено-економске аспекте од значаја за садашње стање и будућа усмерења одрживог развоја људског друштва.

6.1. Техноекономска анализа узгајања и прераде сирка

Главни технолошки изазови који се могу јавити при производњи биогорива су економична комерцијализација и успешан развој и усвајање напреднијих технологија, посебно друге и треће генерације биогорива. У поређењу са конвенционалним изворима енергије, биогорива морају имати таква технолошка и својства од значаја за животну средину, да трошкови њихове производње, дистрибуције и управљања околином не буду велики и да однос између цене биогорива и фосилних горива буде прихватљив када се у поређење укључи њихов допринос заштити животне средине [8]. Због тога, техноекономија производње и

употребе биогорива треба да буде заснована на синергији логистичких захтева (трошкови транспорта сировина и биогорива, рад млинова и постројења у оквиру биорафинерија), валоризацији свих улазних токова (приступ „од колевке до гроба“, сагоревање), активностима која побољшавају економске резултате (смањење минималне продајне цене горива смањењем оперативних и капиталних трошкова) и мерама за смањење негативних енвиронменталних утицаја (емисија гасова са ефектом стаклене баште) [9].

У последње две деценије урађен је већи број техноекономских анализа према вишеструким сценаријима прераде биомасе сирка, али се њихов највећи број односи на процене одрживости производње биоетанола и копроизвода из сирка шећерца. Поред тога, анализирани су техноекономски аспекти узгајања сирка, производње биодизела, млазног биогорива и споредних производа и интегрисане производње више производа (биорафинерије). Од посебног значаја је коришћење споредних производа производње и прераде сирка, јер они могу значајно да допринесу економији укупног процеса [5]. Највреднији споредни производ прераде сирка шећерца у етанол је багаза, која се користи у производњи електричне енергије, калцијум карбоната и цибри шећерне трске. Као и биомаса, и багаза сирка може се конвертовати у биогаз уз позитиван повраћај улагања или биоетанол друге генерације. Економска анализа изводљивости коришћења багазе показује да трошкови производње одређују њену профитабилност, при чему је највећи део трошкова одређен ценом хидролитичких ензима. Техноекономске анализе имају велики значај за све актере заинтересоване за конверзију биомасе сирка у храну, хемикалије или биогорива, јер оне могу дати увид у то који делови производног процеса морају да се оптимизују, да би се смањили трошкови производње или потрошња енергије. У трошковима производње етанола, сировина је главни фактор који одређује трошкове, а затим следе трошкови прераде, радне снаге и одржавања [10]. На основу цене стабљике сирка од 20 \$/t, израчуната је цена етанола од 0,5 \$/l, која је била повољна 2012. године [5]. У случају сирка шећерца, недостају подаци из комерцијалних постројења о параметрима који одређују или доприносе одрживости животне средине. Међутим, имајући у виду текући дискурс о конкуренцији између биоенергије и хране, студија Организације за храну и пољопривреду Уједињених нација заговара узгајање сирка шећерца за храну, сточну храну, биоетанол прве и друге генерације и ђубриво [11]. Ипак, очекивани велики јаз између будуће потражње и потенцијалне домаће понуде још увек захтева ширење производње биогорива у земљама у развоју које имају земљиште и климу за велику производњу овог усева, при чему је економска одрживост од суштинског значаја за промоцију његове употребе на доступне и ефикасне начине [3].

6.1.1. Техноекономска анализа пољопривредних активности

Сирак шећерац, као вишенаменски усев, даје биогориво у облику етанола прве генерације из шећера матичног сока и етанола друге генерације из укупне биомасе и багазе, храну у облику зрна и сточну храну у облику зрна, сирковине и багазе. Шећери који се користе за производњу биоетанола налазе се у стабљикама, у количини која варира (12–25%), зависно од генотипа и времена жетве. Међутим, они се могу лако изгубити током и после жетве, због погрешних подешавања машина и дужег излагања убраног материјала деловању микроорганизама. Због тога је производња биоетанола из сирка шећерца веома осетљива на методе жетве,

транспорта до места прераде и складиштења, јер могу изузетно утицати на коначни принос биоенергије из овог усева. Имајући у виду осетљивост производње биоетанола из сирка шећерца на начин жетве и складиштења, Амадучи (Amaducci) и сарадници [12] су истраживали временску промену суве материје и шећера у стабљизи сирка шећерца током дуготрајног складиштења. Стабљике су сецкане на делове различите дужине, како би се тестирали различити начини складиштења, променом ускладиштеног дела стабљике, чиме су симулиране различите машине за жетву. Истраживање је укључило, поред утицаја дужине делова стабљике, још и трајање и услове складиштења (локација, облик исецканих комада стабљике и амбијентални услови складиштења) на губитак шећера у сирку шећерцу. Садржај шећера је опадао континуално од почетног садржаја од 23,2% до 6,6% након 77 дана складиштења, што је објашњено деловањем микроорганизама на шећере матичног сока. Брзина смањења садржаја шећера је била различита за различите делове стабљике, при чему је она била најмања за целу стабљику (само 0,21% дневно), а највећа за најмање комаде (1/16 стабљике) који су на крају посматраног периода складиштења имали просечан садржај од свега 1,0%. Указано је на најбоље услове складиштења (облик биљног дела, место складиштења и амбијентални услови), као и на техничке детаље у вези са новим потенцијалним решењима за жетву која ће смањити брзину губљења шећера. Ова анализа истиче да трошкови складиштења, уз трошкове логистике за снабдевање биомасе, представљају главне трошкове (35–50%) обезбеђења квалитета сировина. Код биорафинерија, велика складишта и прерада захтевају велика капитална улагања везана за инфраструктуру, при чему у случају сирка шећерца многи други проблеми компликују интеракцију одговарајућег простора за складиштење са високим квалитетом сировине. Велика влажност сирка утиче на цену транспорта и код малих густина засада сирком, она је превисока. Разматрањем техничких аспеката машина за жетву, уочено је да су тренутно доступни комбајни прилагођени раду са шећерном трском и резању стабљика у делове до 30 см, што у случају примене на сирак шећерац смањује потенцијале складишта и садржај шећера у њему током чувања. Сугестија је да машине за жетву и стратегије складиштења треба да буду дизајниране тако да обрађују читаве стабљике, са минималним оштећењем, што би омогућило прихватљиве нивое губитака у шећеру током дужег периода складиштења и продужило расположивост сировина за прераду.

Сирак шећерац се може узгајати са бољим економским ефектима у односу на друге усеве (шећерна трска, кукуруз, памук или сунцокрет). Због високог нето енергетског биланса сирка, производња етанола из њега се карактерише нижим трошковима, упркос нижем приносу етанола, него производња етанола из шећерне трске [5]. Добра комбинација оптимизације мешавина варијетета, производних метода и механизације у гајењу сирка шећерца може повећати бруто профит и смањити трошкове ђубрива и радне снаге [13]. Сирак шећерац је показао бољи повраћај улагања у односу на сунцокрет и памук. Продајна цена етанола са којом се нити губи нити добија умерено расте (око 0,08 \$/l) са повећањем интеграције процеса коришћених у производњи етанола из сирка шећерца на пољопривредном добру, али драматично повећава део прераде који се мора спровести на самом добру [14]. Укључење сирка шећерца у оптимизовану технологију производње етанола из енергетске трске (тј. генетски модификоване шећерне трске) и отпада од трске смањује укупне трошкове у односу на основну технологију засновану на енергетској

трсци [15]. Процена финансијске изводљивости конверзије сирка шећерца и енергетске трске у биогорива (биоетанол и био-уље) применом хидролизе, пиролизе и гасификације показала је да су прве две технологије изводљиве без подршке државе и условљене стохастичким приносима сировина и ценама биогорива, док је трећа технологија изводљива уз финансијски подстицај државе [16]. Производње етанола из сирка шећерца и преријског проса су исплативе, јер су генерисале око 97 и 40 милиона нето садашње вредности, редом, по продајној цени етанола од 0,57 \$/l [17]. Процењена минимална цена етанола из сирка шећерца, односно преријског проса (*Panicum virgatum* L.), при којој је нето садашња вредност једнака нули, износи 0,52 \$/l, односно 0,55 \$/l. Супротан налаз је добијен поређењем економске конкурентности и одрживости биорафинерија које производе биоетанол из крмног сирка и преријског проса упркос неколико значајних предности прве сировине, као што су висок принос, толеранција на сушу и ефикасно коришћење воде [18]. Укупни трошкови производње биоетанола из крмног сирка (74 \$/t) су већи него из преријског проса (60 \$/t), што је приписано већим трошковима жетве.

Истраживање економских ефеката развоја индустријске производње биоетанола у Замбији, користећи три потенцијална усева (сирак шећерац, шећерну трску и касаву), показало је да велики утицај на националну економију имају расположивост земљишта и ресурса, као и сигурност у снабдевању усевима [19]. У овом истраживању је претпостављена годишња производња биоетанола од 1,425 милијарди литара до 2025. године, која ће задовољити тржиште Јужне Африке. Размотрено је шест сценарија који су дизајнирани тако да се могу оценити утицаји различитих сировина, различитих модела пољопривреде, споредних производа (посебно когенерација) и замена употребе земљишта на читаву економију Замбије. С обзиром на најниже трошкове сировина и производње на малим фармама (0,394 \$/l у 2016. години), процена је да ће сирак шећерац у будућности бити најконкурентнији извор производње биоетанола. Етанол добијен из шећерне трске може пружити веће економске бенефите од свих разматраних усева, али само ако се ради о производњи етанола повезаној са когенерацијом електричне енергије коришћењем њене багазе. Поред тога, развој производње биоетанола као јединог производа има потенцијал да позитивно утиче на економски раст, а да не утиче негативно на укупну сигурност обезбеђења хране. Слатки сирак има најмањи позитивни утицај на годишњи раст реалног друштвеног бруто дохотка (5,12%). Такође, раст цена хране у случају сирка шећерца је већи него у случају шећерне трске, али је мањи него у случају касаве, на шта утиче обим ангажоване радне снаге. Даље ширење индустрије на више производа имаће за резултат веће добити за друштвени раст и благостање. Међутим, овакви резултати би се могли остварити једино уз ефикасно функционисање тржишта.

Иако енергетски сирак има многа својства које га чине идеалним за производњу биогорива, услови управљања (менаџмента) усевима, који могу да утичу на продуктивност и одрживост процеса, још увек се слабо разумеју. Кабрера-Ариза (Cabrera-Ariza) и сарадници [20] су узгајали два хибрида енергетског сирка (H128 и H133) током две вегетацијске сезоне и под два различита начина управљања усевима, тј. са високим и малим инпутом ради процене утицаја на енергетски и биланс на основу приноса биомасе на крају вегетационе сезоне, њене топлотне вредности и нето енергетске производње. Начин узгајања усева имао је важне ефекте на емисију CO₂ и енергетски биланс енергетског сирка. Произведена енергија је

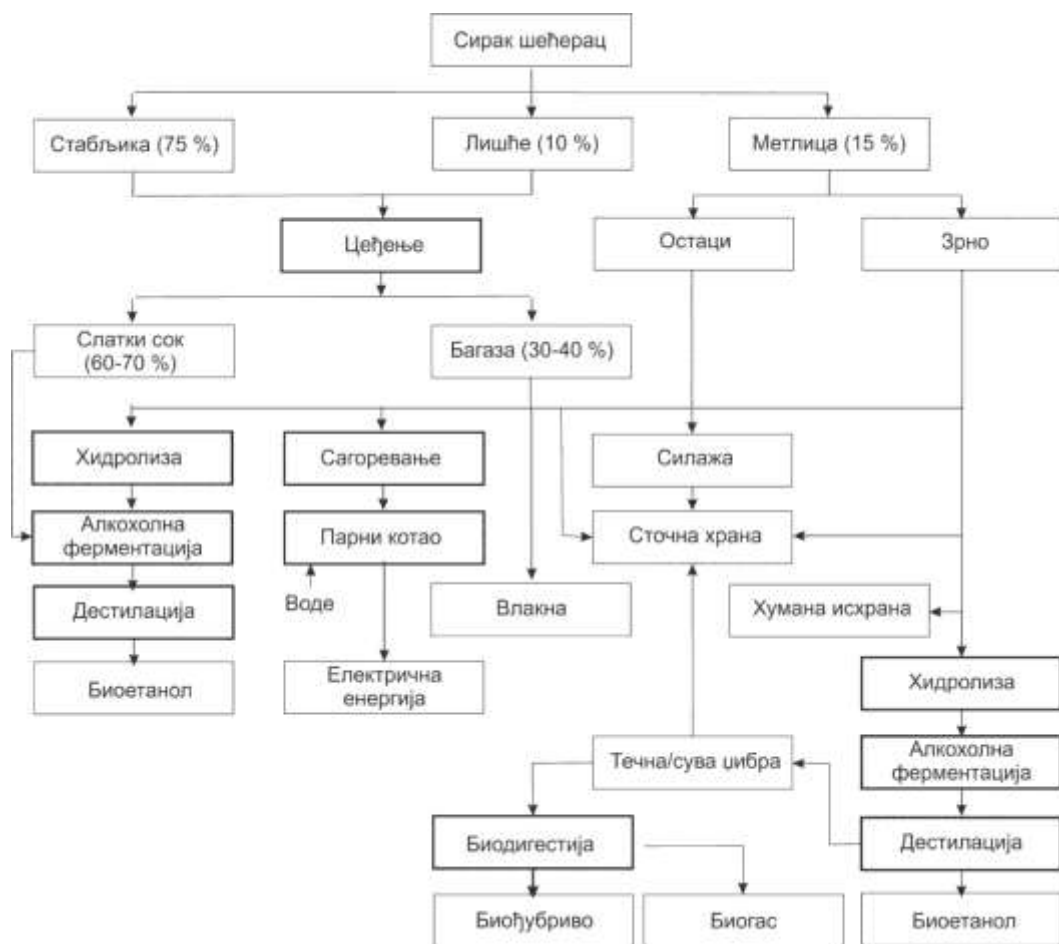
варирала у опсегу 126–365 GJ/ha у зависности од управљања усевама, врсте хибрида и сезоне узгајања. Показано је да оба хибрида имају позитиван енергетски биланс и да орање, уз примену савремене механизације и хербицида, утичу на повећање продуктивности. Међутим, у односу на CO₂ биланс, интензивнији инпут је био неповољнији, јер је он генерисао већу емисију CO₂. Повољно је, такође, да је произведена енергија по килограму емитованог CO₂ била већа (>300%) од енергије употребљених количина фосилних горива. Међутим, када нема ограничења у доступности земљишта, онда треба изабрати ниво управљања са већом ефикасношћу енергије, како би се постигао већи оутпут енергије уз смањену потрошњу фосилних горива током узгајања. Према томе, употреба биоенергетског сирка може допринети бољој енергетској одрживости и смањеној емисији CO₂ у областима узгајања.

Капилканчана и Макал (Kapilakanchana, McCarl) [21] су, користећи податке из САД, истраживали последице технолошког напретка у пољопривреди, политике у области биогорива и раста пољопривредне потражње на тржиштима усева, стоке и биоенергије, као и на употребу ресурса и емисију гасова са ефектом стаклене баште. На основу динамичке симулације урађених сценарија, који укључују будући технолошки напредак, раст потражње и политику у области биогорива, закључено је, између осталог, да смањење потреба за етанолом из кукуруза снижава цену говеђег меса и већине усева укључујући сирак, као и да напредак технолошког развоја утиче на повећање производње усева и има кључну улогу у све већој глобалној потражњи за храном и смањењу емисије гасова са ефектом стаклене баште. Налази овог истраживања могу имати импликације на креаторе политика и биоенергетски сектор. Посебно је значајно за креаторе политика да не би требало да разматрају само политику везану за биогорива, већ и за технолошка унапређења као приступ управљању гасовима са ефектом стаклене баште.

6.1.2. Техноекономска анализа производње етанола из сирка шећерца

Техноекономске анализе производње биоетанола из сирка шећерца усредсређене су углавном на регионе познате по његовом узгајању, као што су северно-централни, средњи-западни [22] и јужни [14, 16, 23–25] делови САД, Кина [26, 27, 28], Индија [29] и Аустралија [30]. Исцрпна дискусија ових технико-економских анализа може се наћи у недавно објављеном прегледном раду [31]. Ове анализе су показале да економска одрживост сирка шећерца као сировине за биоенергију зависи од неколико фактора, као што су трошкови производње и инфраструктуре, методе узгајања, транспорт, положај на тржишту и вредност копроизвода. Трошкови производње сирка шећерца треба да укључе трошкове пре, током и након сетве и жетве везане за обраду земљишта, ђубрење, прскање, радну снагу, машине, транспорт и камате на кредите, а на које могу утицати тип и плодност земљишта, макроклима, падавине и температура, осигурање, начин управљања и слично. Анализе економске изводљивости могу, такође, укључити факторе несигурности који се односе на принос усева, рад пољопривредних машина, ефикасност екстракције шећера, инвестиције, млин, парни котао и променљиве повезане са транспортом. Анализа укупног система индустријске прераде сирка шећерца обично укључује узгајање, механизацију и транспорт током узгајања (пољопривредне операције, утовар и истовар, превоз од њиве до постројења за прераду), складиштење, млевење, ферментацију, дестилацију и коришћење споредних производа. Користећи зрно, слатки сок и багазу као сировине, Барселос (Barcelos) и

сарадници [32] су добили 160 литара биоетанола по тони сирка шећерца, при чему се 18% добија из зрна, 28% из сока и 54% из багазе. Овај принос биоетанола одговара продуктивности од 13.600 l/ha, што је веће од продуктивности биоетанола из кукуруза (4.020 l/ha), шећерне репе (6.680 l/ha) и преријског проса (10.700 l/ha) [33]. Искоришћење читаве биљке сирка шећерца у производњи биогорива (биоетанол, биогаз, топлота и електрична енергија), људске исхране, сточне хране и биођубрива је шематски приказан на сл. 6.1.



Сл. 6.1 Потенцијалне примене сирка шећерца у производњи биоенергије (адаптирано према [31])

За процену економске изводљивости производње биоетанола из сирка шећерца коришћено је неколико економских приступа, као што су нето садашња вредност, интерна стопа повраћаја и анализа осетљивости. Нето садашња вредност се разматра при доношењу дугорочних одлука о инвестирању, при чему његова позитивна вредност означава пораст вредности инвестиционог пројекта у дисконтним условима, док негативна вредност смањује вредност пројекта [34]. Интерна стопа повраћаја је сложена годишња стопа раста када је нето садашња вредност постављена на нулу [35]. Одрживи пројект има вредност интерне стопе повраћаја већу од каматне стопе. Анализа осетљивости се, такође, може спровести за

процену утицаја ризика на израчунавање нето садашње вредности или интерне стопе повраћаја [16, 30, 36]. Веома осетљиви параметри су трошкови сировина, принос производа и тржишна вредност производа. Бенет и Анекс (Bennett, Anex) [22] су применили инжењерско-економску методологију која укључује симулацију Монте Карло и анализу осетљивости ради моделовања различитих опција жетва-транспорт-прерада сирка шећерца као сировине за производњу биоетанола у оквиру индивидуалних газдинстава у циљу одређивања опсега вероватних нето трошкова. Поред наведених методологија, коришћена је и CBOT (SWOT)* анализа [37], која, као алат за стратешко планирање, процењује снаге, слабости, могућности и претње укључене у пројекат производње биоетанола из сирка шећерца, јасно дефинише његов циљ, анализира његове предности и недостатке и идентификује унутрашње и спољашње факторе који утичу на достизање постављеног циља пројекта.

Сваки од светских региона познатих по производњи и преради сирка има неке својствене специфичности. Тако, на пример, сирак шећерац је једна од најперспективнијих биоенергетских култура у Кини [38]. Свеобухватна процена одрживости производње сирка шећерца, укључујући нето енергетске излазе, економски однос улаза и излаза, емисију гасова са ефектом стаклене баште и ефикасност коришћења азота, показала је висок степен техничке зрелости појединих области Кине. Са економске тачке гледишта, производња биоетанола из сирка шећерца није изводљива у Кини, при коришћењу постојећих технологија. Потребно је уложити више напора да се драматично побољша механизација у обради и преради овог усева и развије нова технологија за производњу биоетанола, како би се смањили укупни трошкови. На другој страни, техноекономска анализа шест сценарија индустријске биорафинерије која прерађује лигноцелулозну биомасу у биоетанол показала је да се биоетанол може производити из багазе сирка шећерца по цени приближно једнакој цени бензина (око 0,40 \$/l) у САД-у [39]. Симулација овог индустријског процеса извршена је применом софтверског пакета SuperPro Designer на основу података добијених на полуиндустријском постројењу, при чему је главни циљ био процена његове минималне продајне цене. После претходне обраде багазе сирка шећерца фосфорном киселином, изведене су ензимска ликвефакција и истовремена сахарификација са коферментацијом шећера хексозе и пентозе модификованим сојем *Escherichia coli*. Разлика у цени биоетанола и бензина се може премостити смањењем трошкова примењених ензима или развојем производа с додатом вредношћу из лигнина.

Сок сирка шећерца је интересантан и за одрживу производњу биоетанола на пољопривредним газдинствима [22]. Нето производни трошкови ферментибилних угљених хидрата из сирка шећерца израчунати на улазу у газдинство могу бити знатно испод типичних трошкова ферментибилних угљених хидрата добијених из зрна кукуруза. Међутим, модели на нивоу индивидуалних газдинстава су углавном ограничени на одређене регионе и користе сталне цене ресурса и производа. У накнадним истраживањима, исти истраживачи су укључили трошкове транспорта, складиштења и производне опреме [22]. Показано је да трошкови превоза могу да буду знатни ако се силажа врши на локацији постројења за производњу биоетанола. Повећање годишњег капацитета постројења од 10 пута смањује трошкове

* SWOT analysis, акроним од енглеских речи: Strengths, Weaknesses, Opportunities, Threats – снаге, слабости, прилике, претње.

екстракције шећера за 50%. Неадекватно складиштење биомасе може довести до значајних губитака шећера (изнад 20%), што поскупљује производњу биоетанола. Упркос релативно високим трошковима превоза, сезонска прерада свежег сирка шећерца даје шећере по цени која је конкурентна шећерима кукурузног зрна.

6.1.3. СВОТ анализа производње биоетанола из сирка шећерца

Сирак шећерац је алтернативни усева из чијих се стабљика добија слатки сок који се користи за производњу биоетанола, с тим што основни проблем у његовом коришћењу јесте ограничени период сезоне од 3 до 4 месеца у току године у коме овај усева може произвести стабљике за цеђење [36, 37]. С друге стране, прерађивачки погон захтева сигурно и стално снабдевање сировином најмање 8–9 месеци у години да би прерада била економски одржива. Поред тога, стабљике се морају цедити у кратком року после бербе како би се избегао губитак сока услед исушивања стабљика и деловања микроорганизама који троше шећере за свој раст. Ако би се прерађивачки погон, као централизована производна јединица, налазио даље од њива, кашњење у транспорту убраног сирка шећерца довело би до губитака слатког сока на њивама и у погону (једнодневно одлагање цеђења смањује принос слатког сока за 6%), што би негативно утицало на принос биоетанола и профитабилност производње. Због тога, њиве на којима се узгаја сирак шећерац морају бити у непосредној близини (<50 km) прерађивачког погона. У циљу превазилажења недостатака централизоване јединице, предложена је децентрализована организација у којој се стабљике сирка шећерца цеде, слатки сок одмах укувава у сируп у близини њиве на коме се узгаја, а сируп се затим складишти на погодан начин. Сируп се може чувати у дужем временском периоду од слатког сока (преко 9 месеци без губитка квалитета) и по потреби транспортовати у прерађивачки погон ради прераде у биоетанол.

У контексту чињеница које прате производњу биоетанола из сирка шећерца, Басаварај (Basavaraj) и сарадници [37] су упоредили два модела организовања производње биоетанола из сирка шећерца, и то: а) „централизовану“ јединицу, где се стабљике овог усева доносе и прерађују у прерађивачком погону за производњу биоетанола и б) „децентрализовану“ јединицу, где се сируп производи у сеоским пољопривредним газдинствима и испоручује прерађивачком погону. Бројна питања од значаја за коришћење сирка шећерца као алтернативне сировине су размотрена применом СВОТ анализе с циљем да се постигне бољи резултат цеђења стабљика сирка шећерца, а потом алкохолном ферментацијом шећера слатког сока у биоетанол. Главни налази ове анализе сумирани су у табели 6.1. Сprovedена СВОТ анализа указала је да су главна питања на која се треба усредсредити при анализи економичности производње етанола из сирка шећерца следећа [3]: а) однос понуде и потражње за биоетанолом на тржишту и б) способност сирка шећерца као алтернативне сировине и економије производње биоетанола, било у централизованој, било децентрализованој јединици, да испуни само мали део обавезних владиних захтева за комбиновано финансирање, тј. финансијску помоћ. Резултати ове анализе су корисни свим актерима укљученим у ланац коришћења сирка шећерца за добијање биоетанола.

У даљем истраживању, Басаварај и сарадници [36] анализирали су економију централизоване јединице за производњу биоетанола на бази сирка шећерца, дневног

Табела 6.1 Резултати СВОТ анализе производње биоетанола из стабљика сирка шећерца у децентрализованој производној јединици [37]

Снаге	Слабости
Смањује се запремина сировине која се транспортује на велике удаљености	Опсежни захтеви за координацију и планирање у раду и управљању јединицом за децентрализовану производњу и управљању ланцем снабдевања (на пример, постоји строг временски оквир који треба да се поштује при продуженој сетви, жетва у право време, превоз стабљика и друго)
Смањује се кашњење у цеђењу стабљика сирка шећерца	Ширење знања (путем почетне обуке и напредне едукације) је скупо
Децентрализовано цеђење сирка шећерца даје багазу као споредни производ коју локални пољопривредни произвођачи могу користити као сточну храну	Недостатак посебне опреме за цеђење стабљика сирка шећерца
Додатно запошљавање због производње сирупа током периода мањих пољопривредних радова	Недостатак вештина управљања операцијама у оквиру јединице за децентрализовану производњу без помоћи поузданих партнера
Додатно запошљавање пружа додатни приход пољопривредним домаћинствима која учествују у узгајању и преради сирка шећерца	Високи трошкови оснивања јединице за децентрализовану производњу, прераде и пословања
Пружа могућности малим пољопривредним произвођачима да постану предузетници на микро нивоу	Немогућност јединице за децентрализовану производњу да испоручи велику количину сирупа као сировине за прераду у етанол
Везе и партнерства успостављена у оквиру сарадње са јединицом за децентрализовану производњу су корисна пољопривредним произвођачима, јединици за децентрализовану производњу и индустрији	Не постоји одговарајућа подршка политике која подржава производњу и прераду сирка шећерца у сируп и етанол
Колективно деловање пољопривредника у преради сирка шећерца у сируп ојачава локалну заједницу у целини	Мала преговарачка снага пољопривредника у одређивању цене сирупа
Омогућавање додатне вредности различитим производима (багаза за сточну храну, за компостирање посебним глистама, производњу папира и друго; индустрија хране тражи сируп као заслађивач)	
Прерада сирка шећерца у сируп је прихватљива са аспекта животне средине јер не генерише никакве загађиваче	
Зрно се може брати и користити као храна пре него што се стабљике испоруче јединици за децентрализовану производњу	
Сируп се може чувати две године или дуже пре коришћења као сировине за добијање биоетанола	

Табела 6.1 Наставак

Прилике (могућности)	Претње
Пружа прилику за механизацију и стандардизацију већине производних активности	Велика зависност јединице за децентрализовану производњу од дестилерије, што доводи до несигурних тржишних и неекономских цена
Пружа могућност додатне вредности за различите споредне производе на алтернативним тржиштима	Висока цена производње сирупа делује као претња одрживости јединице за децентрализовану производњу
Циљ за промоцију јединице за децентрализовану производњу као малог агро-предузећа у руралним срединама	Неопходно је непрекидно технички надокнађивати да би се осигурала одрживост јединице за децентрализовану производњу
Вредновање користи за животну средину из економске и одрживе перспективе	Одрживост јединице за децентрализовану производњу је питање без подршке поузданих партнера
Пружа могућности малим пољопривредницима на селу да постану предузетници на микро нивоу кроз успостављање и управљање децентрализовано производњом	Неопходна је непрекидна техничка подршка да би се осигурала одрживост јединице за децентрализовану производњу
Испунити обавезан захтев владе за комбиновано финансирање	Како је већина производних активности оријентисана на људски рад, недостатак радне снаге може утицати на производњу сирупа
Истраживачке активности за развој генотипова стабљика са високим приносом шећера у слатком соку (по Бриксу)	Неновчане користи изабраних чланова удружења пољопривредника сама по себи могу утицати на функционисање удружења
	Недостатак подршке владине политике за успостављање јединице за децентрализовану производњу

капацитета 40.000 l, која ради 180 дана, користећи податке из локалне фабрике о просечном приносу биоетанола (4,5%, тј. 45 l/t стабљике) и цена сировине и биоетанола, а не узимајући у обзир капиталне трошкове. Економска анализа је указала на неповољне индикаторе економске одрживости, тј. нето садашња вредност пројекта је негативна при дисконтној стопи од 10% (банкарска стопа), однос добити и трошкова је 0,89. Јасно је да су трошкови биоетанола веома осетљиви на тржишне цене етанола, сировине и стопу повраћаја, па ће због тога бити тешко да се покрене погон за производњу биоетанола из сирка шећерца у условима важења њихових вредности коришћених у економској анализи.

Додатна анализа осетљивости је урађена да би се одредиле вредности важних фактора када нето садашња вредност пројекта достигне нулу. Пресудни фактори били су стопа опоравка и цене сировине и биоетанола. Показано је да ће мало повећање вредности ових фактора, посебно стопе опоравка, донети позитивну нето садашњу вредност пројекта. Спроведена економска и финансијска анализа није узела у обзир очекиване позитивне утицаје производње етанола из сирка шећерца на животну средину због недоступности података. Процена економске одрживости постала би привлачнија са уграђеним користима за животну средину и вероватано наишла на повољнији однос доносиоца одлука. Даљим унапређењем жетве и

прераде сирка шећерца ради производње биоетанола може се повећати укупна профитабилност његовог узгајања и прераде.

6.1.4. Техноекономска анализа интегрисане производње биодизела и биоетанола

Производња биодизела из биљних уља постепено се повећавала у последње две деценије. Међутим, због малих приноса уља по хектару из уобичајених уљарица (соје, уљане репице, уљане палме или сунцокрета), могућности за даље повећање производње биодизела су ограничене. Још једна велика препрека широкој замени дизела на бази нафте биодизелом је висока производна цена биодизела из биљних уља због високе цене основне сировине, који чини и до 80–90% укупних производних трошкова [7, 40–42]. Коришћење отпадних масти [43–45] и уља [46, 47] и нејестивих уља [48, 49] пружа могућности за смањење трошкова производње биодизела, али обим њихове производње је далеко испод потреба производње биодизела. Са ограниченим расположивим површинама плодног земљишта, велика очекивања се полажу на развој продуктивнијих усева, укључујући и сирак шећерац [50], генетским модификацијама и другим напредним биотехникама, који могу да акумулирају уље у високом садржају и када се узгајају на сиромашнијем земљишту, уз коришћења мањих количина воде, ђубриве и хемикалија и без конкуренције са главним усевима за људску исхрану и сточну храну. Тако, на пример, генетски модификовани варијетети шећерне трске са повећаном продукцијом липида (липидна шећерна трска) поседују велики потенцијал за производњу биодизела [51] или млазног биогорива [52] као алтернативе сировина због много веће њене продуктивности липида по хектару засејане површине у поређењу са сојом.

Генетски модификовани варијетети сирка шећерца (липидни сирак шећерац) и шећерна трска које продукују липиде (липидна шећерна трска) имају велики потенцијал за производњу биодизела због својих ултра високих приноса у поређењу са традиционалним уљарицама и за производњу етанола на рачун резидуалног шећера. Хуанг (Huang) и сарадници [53] предлажу вансезонску прераду липидног сирка шећерца у постројењу за прераду липидне шећерне трске, ради интегрисане производње етанола и биодизела из ових генетски модификованих усева. Ради процене техничке и економске изводљивости ове интегрисане производње, развијени су техноекономски модели у којима је претпостављен различит садржај липида у стабљикама у опсегу до 20% (рачунато на суву биомасу) на основу резултата већ извршених истраживања и предвиђања будућих побољшања садржаја липида у овим усевима. Техноекономска анализа ове интегрисане производње етанола и биодизела током 60 дана ван сезоне прераде липидне трске указала је на смањење производних трошкова етанола за 0,02 \$/l и биодизела за 0,03 \$/l, као резултат заједничких капиталних трошкова и побољшане економске ефикасности. Поред тога, вансезонска прерада липидног сирка шећерца повећала је годишњу производњу биогорива (биодизел и етанол) за 20–30% у различитим сценаријима. Интерна стопа повраћаја постројења за прераду повећала се од 24% када је као сировина коришћена само липидна шећерна трска на 29% када је она интегрисана са липидним сирком шећерцем ван сезоне због повећане годишње производње биогорива. Спроведена техноекономска анализа показује да се од интеграције липидне шећерне трске и липидног сирка може очекивати успешан пут за економичну производњу биодизела и биоетанола. Поред техноекономске анализе, извршена је анализа осетљивости да би се утврдила варијација интерне стопе

повраћаја са кључним параметрима примењеним у економској анализи. Анализа осетљивости је идентификовала утицај трошкова сировина и продајне цене горива, вишка електричне енергије и сировог глицерола, као важних техноекономских променљивих, на вредност интерне стопе повраћаја. Продајне цене биодизела (1,22 \$/l) и етанола (0,63 \$/l) имале су најзначајнији утицај на интерну стопу повраћаја. Поређење истовремене производње етанола и биодизела са самосталном производњом етанола из обичне шећерне трске и сирка шећерца указало је на бољу монетарну стабилност и одрживост биорафинерије.

Упркос неколико истраживања копродукције биоетанола и других биогорива из липидног сирка шећерца [53] и липидне шећерне трске [51, 52], не постоје студије о економском потенцијалу генетски модификованих биљака са појачаном способношћу акумулације липида. Фазати (Fasahati) и сарадници [54] су анализирали економске предности производње биодизела и биоетанола у оквиру биорафинерије из генетски модификованог липидног сирка у односу на генетски немодификовани сирак коришћењем развијеног детаљног техноекономског модела за израчунавање минималне продајне цене етанола као економског индекса за намеравање упоређивање и софтвера Aspen Plus. Поступак копродукције укључује претходну термичку обраду биомасе сирка киселином, ензимску хидролизу и ферментацију шећера до биоетанола, екстракцију липида из чврстог остатка ферментације помоћу хексана, пречишћавање липида и њихову конверзију у биодизел и глицерол трансестерификацијом и сагоревање чврстог остатка из екстракције липида заједно са биогасом ради генерисања топлоте и електричне енергије за биорафинерију. Критеријум за поређење била је минимална продајна цена етанола која достиже тачку пробоја након 30 година рада. Показало се да интегрисана производња биодизела побољшава економију процеса смањењем минималне продајне цене етанола од 0,81 \$/l за процес добијања само етанола из генетски немодификованог сирка на 0,65 \$/l за копродукциони процес добијања етанола и биодизела коришћењем генетски модификованог сирка са 10% липидног садржаја. Екстракција липида и регенерација растварача највише доприносе трошковима додатне опреме коју је потребно уградити у постројење за производњу само етанола ради производње биодизела, углавном због високих капиталних трошкова екстракционих колона и великог односа растварач/чврсти остатак (5:1) потребан за постизање степена екстракције од 95%. Додавањем производне јединице за биодизел у биорефинерију повећава се укупна капитална инвестиција за 50 милиона долара у поређењу са поступком у коме је биоетанол једини производ. Међутим, повећани приход од продаје биодизела премашује додатну енергију и капиталне трошкове. Поред тога, резултати су показали да већи садржај липида у сирку доводи до веће производње биодизела, што може додатно побољшати економију процеса. Анализа осетљивости је показала да повећање садржаја липида у сирку повећава ефикасност њихове екстракције и смањује однос растварач/чврсти остатак, који су најважнији процесни параметри за даље побољшање техноекономије процеса. При већем садржају липида у сирку добијају се веће количине биодизела, а минимална продајна цена биодизела је нижа, па се економија процеса може даље побољшати развојем сирка са већим садржајем липида. За садржај липида у сирку већи од 13% и цену биомасе мању од 65 \$/t, велепродајна цена етанола интегрисаног процеса износи 0,59 \$/l.

6.1.5. Техноекономска анализа производње млазног биогорива

Декарбонизација сектора авио-превоза је једна од најизазовнијих препрека за ублажавање климатских промена. У том смислу, последњих година постоји велико интересовање за производњу обновљивих млазних горива из лигноцелулозне биомасе базираних на молекулима C8-C16, што је у складу са међународним обавезама смањења емисија гасова са ефектом стаклене баште, с једне стране, и некомпатибилношћу етанола у постојећим млазним моторима, с друге стране. Основна предност млазног биогорива на бази лигноцелулозних сировина је у садржају нафтена (око једне трећине), док већина других врста млазног горива садржи парафине, као и у релативно малом садржају угљеника. За производњу млазног биогорива из биомасе, потребне су напредне технологије са ефикасном конверзијом биомасе у млазно биогориво.

Барал (Baral) и сарадници [55] извршили су детаљну техничко-економску анализу и анализу осетљивости различитих начина производње млазног биогорива из биомасе сирка, укључујући процену минималне продајне цене и трошкове ублажавања емисије гасова са ефектом стаклене баште током животног циклуса. Симулација узима у обзир капиталне и оперативне трошкове, као и трошкове производње млазног биогорива, сировина, енергије и директне емисије. Биорафинерија укључује интегрисани процес конверзије биомасе при високој концентрацији помоћу јонске течности. Анализирана су пет сценарија конверзије за четири молекула могућих компоненти млазног биогорива (лимонан, димер тетрахидрометилциклопентадиена, бисаболан и епи-изозизан), ради поређења са постојећом технологијом производње млазног горива. За конверзију у лимонан, бисаболан и епи-изозизан утврђена је минимална продајна цена од 0,73 до 0,91 \$/l млазног горива Јет А без копроизвода на бази лигнина, док је млазно гориво RJ-4 на бази димера тетрахидрометилциклопентадиена скупље (1,33 \$/l) због скупљег процеса конверзије и катализатора. Најмањи достижни трошкови ублажавања емисије угљеника у односу на конвенционални Јет-А, који су утврђени на основу угљеничног отиска млазних биогорива, износи 29 \$/t CO₂, што је скоро два пута мање од тренутне тржишне цене у Калифорнији. Да би се постигла циљна продајна цена од 0,66 \$/l Јет А, производи на бази лигнина требало би да се продају за најмање 1,9 \$/kg. Међутим, због веће енергетске густине млазних биогорива, која ће побољшати домет авиона, очекује се да би авиокомпаније могле бити спремне да плате премију за њих од 0,04 до 0,14 \$/l. Истражена су, такође, два алтернативна сценарија за одређивање најисплативијег и одрживог начина производње млазног биогорива уз коришћење јонских течности, и то аеробни и микроаеробни. Добијени резултати указују да би коришћење протичних јонских течности и микроаерофилних услова биоконверзије могло мало смањити трошкове производње млазног биогорива. У циљу даљег унапређења производње млазног биогорива ради постизања конкурентних цена, потребна су технолошка побољшања биосинтезе интермедијара, селекција продуктивнијих микробних продуцената, избор повољнијих метаболичких путева и биогорива са атрактивним својствима која им повећавају вредност.

6.1.6. Биорафинерије на бази сирка

Биорафинерије, које би у блиској будућности могле да замене рафинерије на бази нафте, односе се на производњу биоенергије, биогорива и корисних хемикалија,

материјала и хране за људску или животињску исхрану из биомасе применом механичких, термичких, хемијских, биохемијских или биолошких процеса. Као „системи за производњу више производа“ [56], биорафинерије имају за главни циљ максимизирање укупне економске вредности процеса повећањем ефикасности појединачних процеса и смањењем укупних трошкова и ефеката гасова стаклене баште. Компатибилност биорафинерија са конвенционалним нафтним рафинеријама, њихова инфраструктура и трошкови биомасе као полазне сировине, укључујући трошкове њеног сакупљања и транспорта, само су неки од пресудних фактора који ће им обезбедити дугорочну одрживост [56].

Свака биорефинерија представља комбинацију њене четири главне карактеристике: платформи, производа, сировина и процеса [57]. У том смислу, биорефинерија је пут конверзије сировина до производа, преко платформи и процеса. Платформе, као најважнија карактеристика, кључни су међупроизводи између сировина и финалних производа и могу се користити за повезивање различитих концепција биорафинерије. Данашње биорафинеријске платформе засноване на шећерима валоризују целулозу и хемицелулозу, док се лигнин, генерално, третира као остатак мале вредности због његове сложености и полидисперзности и тешкоће издвајања из биљне сировине [58]. Ове биорафинерије имају изузетне потенцијале за искоришћење C_4 лигноцелулозних сировина, као што су кукуруз, шећерна трска и сирак, за добијање биогорива и других производа под оптималним условима. При томе, да би била ефикасна и постигла различите циљеве, биорафинерија мора да користи различите усеве као сировине [59]. Биорафинерија на бази житарица може побољшати постојећу прераду житарица и свој економски резултат искоришћењем споредних производа и производњом нових производа с додатом вредношћу [58]. У оквиру биорафинерије, биомаса се може претворити у корисне биоматеријале или биоенергију на интегрисани начин максимизирајући економске вредности коришћене основне биљне сировине уз смањење произведених отпадних токова [60].

Сирак, посебно неке врсте попут сирка шећерца и сирка за зрно, добија све већу пажњу као основна и кумулативна сировина у одрживим биорафинеријама због његових бројних предности, као што су, на пример, брз раст, ефикасно усвајање хранљивих материја и коришћење воде, гајење уз ротацију усева и др. Ове две врсте сирка су интересантне биљне сировине за добијање биоетанола због високог садржаја шећера у стабљници сирка шећерца и скроба у зрну сирка. Међутим, последњих година акценат је стављен на биорефинерије за производњу разних производа и копроизвода, попут биоетанола, електричне енергије и хране за животиње, из целе биљке, слатког сока (сируп) и багазе сирка шећерца [61–68] и липидног сирка шећерца [53], док су могућности биорафинеријске примене сирка за зрно [66, 67] и крмног/високотонажног сирка [63] слабије анализиране. С аспекта проблема који израњају из конкуренције која постоји између производњи пољопривредних усева за храну и/или горива, сирак би могао бити део одрживог решења у областима где се не користи доминантно у исхрани. Кроз погодну интеграцију у систем ротације усева, сирак се може узгајати као алтернативни усев са добрим жетвеним резултатом у кратком вегетацијском периоду. То би могла бити још једна предност у односу на неке класичне усеве, као што су кукуруз или пшеница, чија употреба као енергетских сировина директно конкурише производњи хране. Тако, на пример, у случају сирка шећерца, који припада шећерним културама,

главни производ је слатки сок стабљике, док је багаза, тј. суви остатак који заостаје након екстракције сока, споредни производ који може да се валоризује ензимском хидролизом и/или ферментацијом после одговарајуће претходне обраде. Када је у питању сирак за зрно, главни производи могу бити скроб и биоетанол, преостала биомаса (стабљике и лишће) може се искористити као извори целулозе и хемицелулозе који се могу даље процесуирати до биоетанола, а сирково уље може бити сировина за добијање биодизела. Последњих година се јако истиче значај биорафинерија за производњу различитих производа и споредних производа из багазе, као што су биоетанол, електрична енергија, топлота и храна за животиње [69–71]. Целулоза и хемицелулоза, главне компоненте багазе, после претходне обраде и хидролизе, могу се конвертовати у шећере и даље ферментисати у биоетанол. Алтернативно, багаза се може сагорети да би се обезбедиле топлота (односно водена пара) и електрична енергија неопходне за рад самог производног постројења, док се вишак ове енергије може продати локалним предузећима која се баве продајом електричне енергије [26]. Преглед процеса и производа биорафинерија на бази целе биљке сирка шећерца, липидног сирка шећерца, сирка за зрно и крмног (високотонажног) сирка или њихових делова је дат у табели 6.2.

6.1.6.1. Биорафинеријска производња биоетанола прве и друге генерације

Вајнвурм (Weinwurm) и сарадници [66] су анализирали производне резултате четири сценарија за прераду сирка шећерца и сирка за зрно у биоетанол у оквиру биорафинерије и поредили их са конвенционалном производњом биоенергије као референтним сценаријем. Референтни сценарио се заснива на конвенционалним постројењима за добијање биогаза и биоетанола из пшенице или кукуруза. Међутим, производња биогаза није узета у обзир у техноекономској анализи свих сценарија. У првом сценарију новог концепта, основна сировина је сирак за зрно са великим садржајем скроба. Претходно, током жетве, зрно сирка се одваја од сирковине (сламе), која се одмах силира, и обе фракције се користе одвојено у конвенционалним постројењима за биогаз и биоетанол. Зрно се суши до садржаја влаге који гарантује безбедно складиштење. Сирковина се користи за добијање биогаза, а зрна сирка у ферментационом процесу за производњу биоетанола. После млевења сирковог зрна, припрема се каша, која се затим подвргава утешавању (ликвифакцији) скроба, хидролизи полисахарида у шећере и ферментацији шећера до биоетанола, који се даље концентрише континуалном дестилацијом. И други сценарио разматра ефекте прераде скроба из зрна сирка у биоетанол, с тим што укључује производњу суве цибре. После жетве, извршено је раздвајање зрна и сирковине, који су, затим, конвертовани у биоетанол и биогаз на два различита начина, као и у претходном сценарију. Мокра цибра, која заостаје после дестилације етанола из ферментационе течности, упарава се до суве цибре, која је вредан додатак сточној храни, или сировина у производњи биогаза. Следећа два сценарија анализирају могућности конверзије шећера сока сирка шећерца у биоетанол, при чему је сирковина најпре стабилизована додатком мравље киселине (1%) и уситњена, а затим даље процесуирана. Стабилизација сирковине има за циљ минимизирање губитака шећера дејством микроорганизама који конвертују шећере у непожељна једињења и индиректно смањују принос етанола у алкохолној ферментацији, па је треба извршити што је пре могуће. У трећој варијанти, уситњена биомаса је подвргнута ферментацији ради добијања биоетанола. У последњем сценарију, уситњена биомаса је гњечена, ради издвајања слатког сока, а чврсти

Табела 6.2 Преглед биорафинерија на бази биомасе сирка као основне или кумулативне сировине

Сировина	Процеси	Производи	Извор
Сирак шећерац, слатки сок	Цеђење, ферментација етанола, дестилација	Биоетанол	[68]
Багаза	Сахарификација, ферментација бутанола, дестилација	Биобутанол	
Чврсти остатак из обrade багазе, поли(L-лактиди)	Умешавање, екструдирање	Пластични композити	
Сирак за зрно, зрно	Млевање, натапање, утешавање, сахарификација, алкохолна ферментација, сепарација, дестилација, концентрисање; упаравање мокре цибре	Биоетанол, сува цибра	[66, 67]
Сирковина	Силирање, анаеробна дигестија	Биогас	
Сирак шећерац, цела биљка	Стабилизација, сецкање, алкохолна ферментација, сепарација на течну и чврсту фракцију; дестилација течне фракције, концентрисање; испирање чврсте фракције, анаеробна дигестија	Биоетанол, биогас	
Слатки сок	Алкохолна ферментација слатког сока, дестилација, концентрисање; испирање багазе, анаеробна дигестија	Биоетанол, биогас	
Сирак шећерац, багаза	Претходна обрада (делигнификација), ензимска хидролиза чврстог остатка, ферментација органских растварача; аеробна ферментација липида, стрипинг сепарација органских растварача	Органски растварачи (ацетон, бутанол, етанол), микробни липиди	[62]
Сирак шећерац, стабљика	Сецкање, цеђење, сепарација слатког сока и багазе; истовремена сахарификација чврстог остатка багазе и алкохолна ферментација слатког сока и шећера хидролизоване багазе; натапање багазе у амонијачној води, испирање, ензимска хидролиза; сепарација течног хидролизата од чврстог остатка; ферментација D- рибозе; ферментација атаксантина	Биоетанол, D- рибоза и атаксантин	[64]
Сирак шећерац, крмни/ високотонажни сирак	Мокро mleвање, сепарација екстракта од чврстог остатка; испирање чврстог остатка, алкална претходна обрада, ензимска хидролиза	Етанол, хемикалије, биополимери	[63]

Табела 6.2 Наставак

Сировина	Процеси	Производи	Референа
Сирак шећерац, стабљика	Екстракција сока, бистрење, концентрисање, алкохолна ферментација, дестилација	Биоетанол, микробно уље, биодизел	[65]
Липидни сирак шећерац	Сецање, млевање са топлотом водом, третман најпре фосфорном киселином и кречним млеком, а затим полимерним флокулантом; гравитациона сепарација сока са шећерима и липидима од муља, центрифугална сепарација слатког сока од липида; алкохолна ферментација шећера слатког сока, дестилација, концентрисање; дехидратација липида, трансестерификација, центрифугална сепарација биодизела и глицерола	Биоетанол, биодизел, глицерол	[53]
Липидни сирак шећерац	Кисело-катализована термичка претходна обрада, ензимска хидролиза, ферментација; сепарација чврстог остатка, екстракција липида из чврстог остатка, пречишћавање липида, трансестерификација; сагоревање чврстог остатка	Етанол, биодизел, глицерол, топлота, електрична енергија	[54]
Сирак шећерац (стабљике, лишће и метлица) и алгална биомаса	Истовремена екстракција слободних и хемицелулозних угљених хидрата парном експлозијом целе биљке и микроалгалне биомасе; сепарација, алкална импрегнација и парна експлозија лигноцелулозног чврстог остатка; сепарација целулозних влакана од раствореног лигнина, кисела хидролиза целулозе, неутрализација хидролизата; алкохолна ферментација; сепарација квашчеве биомасе и биоетанола; микроалгална ферментација, сепарација биомасе	Биоетанол I, II и III генерације, лигнин	[61]

остатак је испран водом. Овај сценарио је сличан претходном, с тим што је шећерни сок одвојен од преостале биљке пре алкохолне ферментације. У оба сценарија, после завршене ферментације, течни део је одвојен од чврстог остатка (неферментисани део биљне сировине), који се испира водом и подвргнут ректификацији ради издавања биоетанола. Смеша ферментационе течности (комаина) и течности од испирања подвргавају се дестилацији, што повећава принос етанола, а испран чврсти остатак и цибра из операције дестилације етанола, користе се као сировине у

производњи биогаза. За референтни поступак који користи зрно пшенице или кукуруза израчунати су приноси етанола од 1,8 t/ha и 3,1 t/ha, редом. Сценарио са сирком за зрно даје највећи принос биоетанола од 3,3 t/ha, док сценарији са сирком шећерцем имају за резултат знатно нижи принос биоетанола (0,9 и 2,1 t/ha за две сорте сирка шећерца). Резултати ове анализе показују да неке сорте сирка могу конкурисати конвенционалним енергетским културама као сировине за производњу биоетанола. Треба истаћи да су потенцијали производње енергије на бази сирка већи од добијених, јер је спроведеном анализом разматрана само производња биоетанола, а не и производња биогаза из споредних производа преосталих делова постројења, која би значајно повећала укупни енергетски потенцијал биорафинерије.

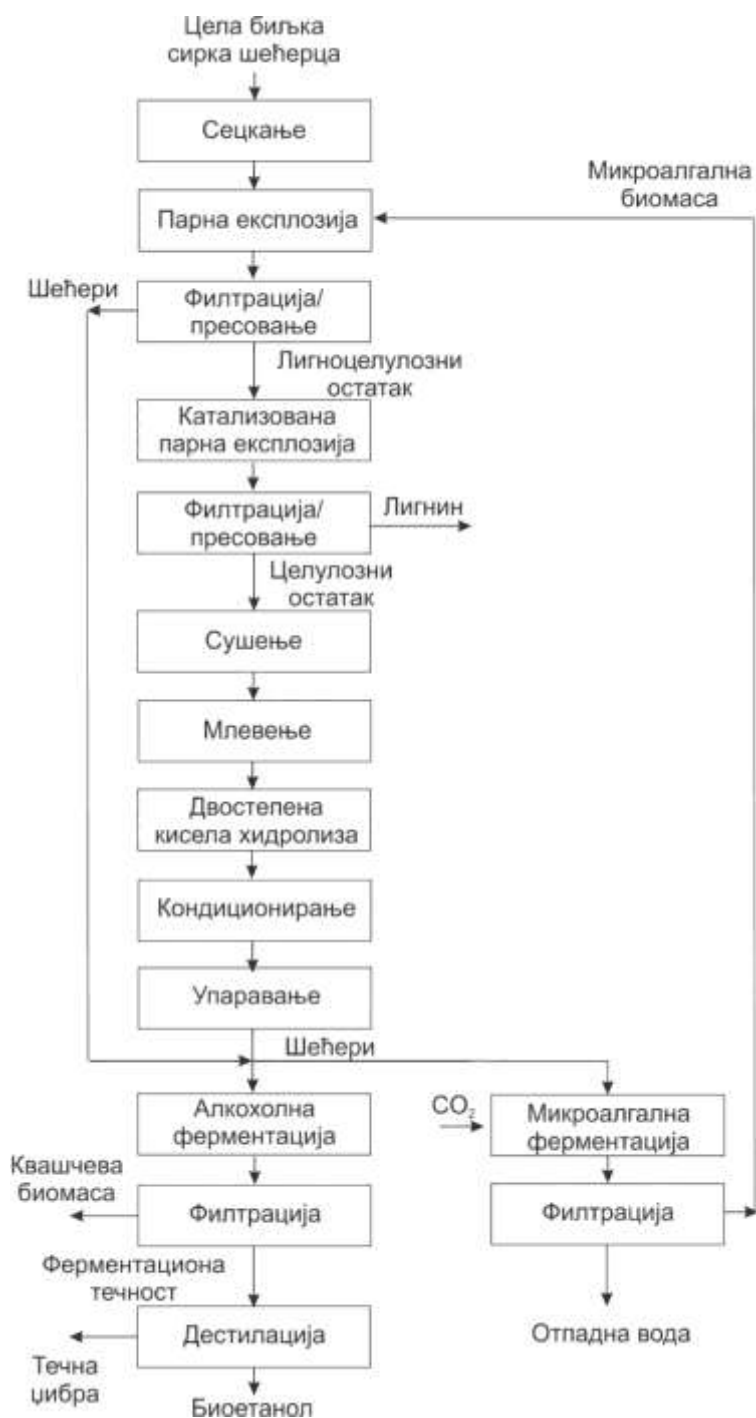
Иста група истраживача је даље анализирила биорафинерију која производи биоетанол и биогаз из сирка шећерца и сирка за зрно као основне сировине симулацијом укупног процеса у оквиру горе наведених сценарија [67]. Такође, разматране су две референтне варијанте, које су засноване на потпуно независним постројењима за биогаз и биоетанол са силажом кукурузовине и кукурузним зрном као сировинама. Ова анализа је извршена помоћу софтвера ASPEN Plus у циљу процене потенцијала копродукције биоетанола и биогаза у заједничком производном постројењу, поређења потенцијала овог постројења са конвенционалним процесима производње биогорива, као и оптимизације коришћења ових варијетета сирка за производњу биоенергије. Референтни сценарио за добијање биогаза укључује жетву кукуруза, силирање кукурузовине на лицу места и континуалну производњу биогаза током целе године, док је референтни сценарио за добијање биоетанола уобичајена технологија производње биоетанола прве генерације из зрна кукуруза са годишњим производним капацитетом од 100.000 t етанола. Анализа је показала да се интегрисаним процесом може добити 92% етанола, 80% метана и 107% суве цибре (рачунато на референтни максимум). Интегрисани процес продукције етанола и биогаза у малом децентрализованом постројењу могао би да обезбеди производњу и горива и енергије и био би одржива опција у будућности за децентрализовано снабдевање енергијом. Занимљиво је да сви предложени сценарији дају већу комбиновану енергију (и до 202%) од референтног поступка производње биоетанола, што може бити резултат изостављених података у литературним изворима коришћеним у техноекономској анализи. На крају, важан резултат спроведених истраживања и анализе је запажање да и сорта и климатски услови снажно утичу на сирак као одрживу могућност за децентрализовано снабдевање енергијом.

6.1.6.2. Интегрисана производње биоетанола прве, друге и треће генерације

Микроалгална биомаса може бити важан извор једињења с додатом вредношћу, као што су угљени хидрати, масне киселине, аминокиселине, пигменти, диоли итд. Она се могу издвојити из микроалгалне биомасе на погодан начин и користити као сировина за производњу биогорива (тржишна цена око 0,5 \$/kg), специјалних хемикалија (0,5–10 \$/kg) и производа за личну хигијену, арома, пигмената и нутрацеутикалија (> 50 \$/kg) [72]. Липиди и угљени хидрати из микроалгалне биомасе интензивно су истраживани за примену у производњи биодизела [73] и биоетанола [74, 75]. Бобеску (Boboescu) и сарадници [61] су радили на развоју интегрисаног, двостепеног процеса за производњу биоетанола прве, друге и треће генерације, који укључује алкохолну ферментацију шећера екстрахованих из целе биљке сирка шећерца и алгалне биомасе умереним парним процесом, помоћу квасца *Saccharomyces cerevisiae*, после које следи гајење микроалге хлореле (*Chlorella*

vulgaris) на течним и гасовитим (CO₂) ефлуентима из претходне ферментације. Овај интегрисани процес производње биетанола, биодизела и глицерола приказан је шематски на сл. 6.2. Цела свежа биљка сирка шећерца, са лишћем и метлицом, је исецкана на комаде дужине 2–10 cm. Ради екстракције шећера, исецкана биомаса је подвргнута парној експлозији (1 min, 160°C). После депресирања са водом, каша је филтрирана и пресована 5 min (око 0,7 МПа). На овај начин, течни екстракт слободних шећера и шећера добијених разградњом хемицелулозе је одвојен од чврстог лигноцелулозног остатка. Ради одвајања целулозног дела, лигноцелулозни остатак је импрегниран алкалним раствором (8% NaOH, однос чврсто/течно 1:10, 20 min), пресован 5 min (око 0,7 МПа) и подвргнут парној експлозији (2 min на 200°C). Целулозна влакна су најпре одвојена од раствореног лигнина филтрацијом, сушена 5 дана на 50°C, самлевена (< 1 mm) и затим подвргнута киселој хидролизи (72% H₂SO₄, однос чврсто/течно 1:4, 30°C, 60 обртаја/min, 82 min). Реакциона смеша је разблажена водом на 4% и пренета у аутоклав ради накнадне хидролизе (117°C, 131 min). Целулозни хидролизат је неутралисан баријум-хидроксидом и филтриран ради одвајања баријум сулфата. Раствори шећера су неутралисани додатком калцијум-карбоната до pH 5, концентрисани упаравањем под вакуумом (60°C) и коришћени као део хранљиве подлоге у алкохолној ферментацији помоћу квасца *S. cerevisiae* (30°C, 140 обртаја/min, 36 h). После завршене ферментације, квашчева биомаса је издвојена филтрацијом, а етанол упаравањем филтрационе течности под вакуумом. Микроалгална ферментација је извршена са вештачким хранљивим подлогама у судовима (50 ml) на ротационој мућкалици (собна температура, 6 дана) уз црвено и плаво ЛЕД осветљење у режиму 12 h мрак/12 h светлост, да би се метаболизам микроалге усмерио према миксотрофном расту, који фаворизује усвајање CO₂ фотосинтезом и биоакумулацију угљених хидрата у периоду без осветљења. У овим експериментима истраживан је утицај екстракта квасца, антибиотика и CO₂. Додавање екстракта квасца и урее екстракту шећера сирка шећерца повећана је ефикасност алкохолне ферментације и скраћено укупно време трајања процеса са 24 h на мање од 12 h. У случају хемицелулозног хидролизата, само је додатак урее благо побољшао кинетику алкохолне ферментације. Поступак микроалгалне ферментације са *C. vulgaris* је проверен у већим судовима (1000 ml) уз коришћење смеше целулозног и хемицелулозног хидролизата у односу 1,83:1 и континуално продувавање CO₂ (10%, 150 ml/min) кроз хранљиву подлогу. Према томе, иако су аутори замислили да крајња ферментациона течност из алкохолне ферментације буде коришћена као хранљива подлога у микроалгалној ферментацији, они то нису практично реализовали. Са целулозним хидролизатом и у присуству CO₂, остварена је највећа концентрација микроалгалних угљених хидрата (507 mg/l). Даље истраживање гајења микроалге на мешовитој хранљивој подлози са слободним и конститутивним угљеним хидратима сирка шећерца у присуству 10% CO₂ потврдили су овај резултат. Због тога је темељно истражен интегрисани процес производње етанола прве (слободни угљени хидрати), друге (конститутивни угљени хидрати) и треће (микроалгални угљени хидрати) генерације, што представља корак напред ка комерцијализацији технологије за добијање напредних биогорива.

Једна могућност развоја успешне биорафинерије за добијање јефтиних високо квалитетних сировина јесте коришћење целе биомасе (стабљика, лишће и зрно) изабраних сорти сирка (две сорте сирка шећерца и једна сорта сирка за зрно) за



Сл. 6.2 Интегрисани двостепени процес за производњу биоетанола прве, друге и треће генерације [61]

добиање ферментабилних шећера и биоетанола као крајњег производа [76]. За добијање биоетанола ферментацијом коришћени су шећери слатког сока издвојеног из стабљика и шећери добијени ензимским ошећеравањем (сахарификацијом) скроба

зрна сирка и целулозе из алкално третираног лигноцелулозног остатка стабљика и лишћа помоћу комерцијалних ензима амилазе и целулазе. Пре ензимске хидролизе, лигноцелулозни остатак је третиран у алкалној средини, коришћењем раствора натријум хидроксида, на собној температури. Ензимском хидролизом скроба, односно целулозе постиже се принос глукозе од 95%, односно 90%, и концентрација шећера од 23%, односно 11% (w/v). Дакле, искоришћењем целокупне биомасе сирка принос и концентрација укупних ферментабилних шећера значајно се повећавају, што доприноси побољшању укупне ефикасности производње биоетанола из сирка. Поред тога, користећи три различите сорте сирка, постигнут је максимални принос биоетанола од 4290 l/ha (сирак за зрно), 7540 l/ha и 7690 l/ha (сирак шећерац), што указује на значај избора одговарајуће сировине за биорафинерију засновану на скробу и/или шећерима сирка.

Ли (Li) и сарадници [63] су истраживали могућност примене два генотипа сирка, сирак шећерац и крмни/високотонажни сирак, за производњу биогорива и хемикалија из шећера слатког сока и биополимера ћелијских зидова у биорафинеријском процесу. Биљне сировине су најпре раздвојене у 18 фракција ручном класификацијом стабљика по основи њихових анатомских својстава и удаљености дела стабљика између два чвора од тла. Добијене фракције су се значајно разликовале по морфологији ћелијског зида, саставу и понашању при алкалној претходној обради и ензимској хидролизи. Док су стабљике сорте сирка шећерца имале готово 70% више шећера који се могу екстраховати водом (сахароза, глукоза, фруктоза, скроб) него стабљике хибридног крмног/високотонажног сирка, обе сорте су имале сличне саставе у истим ткивима и деловима стабљике регије. Фракције добијене из сржи паренхима биле су мање рекалцитрантне према алкалној претходној обради и ензимској хидролизи и садржале су мање лигнина него фракције изоловане из епидерма, спољашње и унутрашње коре, као и унутрашњих васкуларних (проводних) снопова. Ензимском хидролизом узорака сржи из најнижег дела стабљике оба хибрида сирка, који су садржали најмање лигнина од свих других фракција, добијени су приноси шећера блиски теоријском приносу и без претходне обраде. У случају крмног, високотонажног хибрида сирка примењен је, затим, поступак физичког фракционисања, сличан комерцијалном процесу издвајања сржи, који укључује влажну дезинтеграцију и просејавање. Овим поступком може се издвојити фракција богата сржи, која представља 20% од укупне масе багазе (стабљике без водом екстрактивних материја). У односу на друге фракције, она има мали садржај лигнина, велики садржај пепела, јако је хигроскопна и лако подлеже умереној алкалној претходној обради и ензимској хидролизи. Резултати ових истраживања указали су на могућност искоришћења хетерогености делова стабљика сирка да би се, физичким фракционисањем, добиле фракције жељених својстава које омогућавају њихово једноставније процесирање. Аутори су закључили да значајан део биомасе сирка који ће се користити у биорафинеријама не мора бити подвргнут претходној обради под оптималним условима, што ће поједноставити технолошки поступак и смањити капиталне трошкове.

Директну ензимску хидролизу стабљике сирка шећерца спречава комплексна инхерентна структура њене главне компоненте целулозе. Ради олакшања ензимске хидролизе ове биљне сировине, она се мора претходно обрадити на погодан начин. Тако су Суен (Sun) и сарадници [77] применили хидротермичку претходну обраду лигноцелулозе као економичну методу, која је, уз то, прихватљива са аспекта

животне средине. Због делимичног уклањања хемицелулозе и непотпуне разградње матрикса хемицелулоза-лигнин хидротермичким поступком, у припреми стабљике сирка шећерца неопходно је применити и алкалну претходну обраду. За добијање хемицелулозе растворне у алкалијама предложен је интегрисани двостепени процес који укључује најпре хидротермичку обраду на 110–230°C, а затим алкалну обраду на 90°C помоћу 2% NaOH. Утврђено је да хидротермичка обрада олакшава накнадно алкално издвајање лигнина у високом приносу од 79,3% и са високом чистоћом из чврстог остатка добијеног на високој температури (190°C) у трајању од 0,5 h. Производ добијен овим поступком има хомогенију структуру у односу на производ који се добија из сировине без икакве обраде. У својим даљим истраживањима на развоју интегрисаног биорафинеријског процеса, иста група истраживача је потврдила значај хидротермичке претходне обраде за добијање алкално растворне хемицелулозе (60,6%) у високом приносу из чврстог остатка из процеса који је изведен на 130°C у трајању од 1,0 h [78]. Алкално растворна хемицелулоза добијена на вишим температурама има линеарнију структуру док се њена молекулска маса смањује због постепеног цепања C–O веза, нарочито изнад 170°C [77]. Занимљиво је да је алкално растворна хемицелулоза добијена интегрисаним поступком хомогенија од хемицелулозе добијене из нетретираног материјала. На основу спектралних анализа, претпостављено је да је структура алкално растворне хемицелулозе L-арабино-4-O-метил-D-глукуроно-D-ксилан. Разумевање структурних трансформација лигнина и хемицелулозе током интегрисаног процеса може повећати њихову потенцијалну употребу у биорафинеријском процесу. Ови истраживачи истичу да оптимални услови делигнификације сирове биомасе треба да буду уравнотежени са трошковима и оперативношћу интегрисаног биорафинеријског процеса, како би се максимизирала потенцијална употреба издвојеног лигнина.

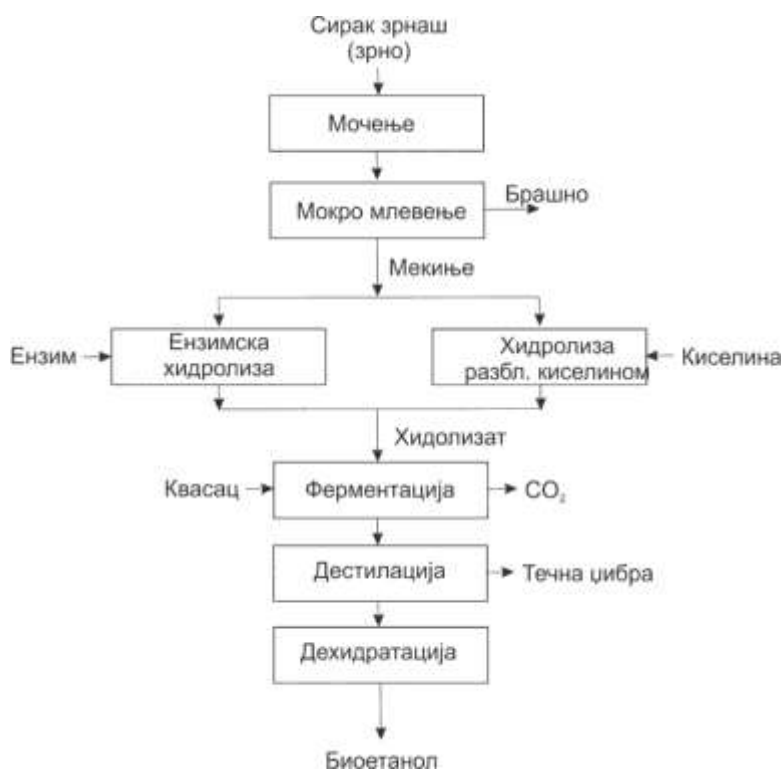
6.1.6.3. Биорафинеријска производња биоетанола и производа с додатом вредношћу

Поред директне употребе за исхрану људи и као сточна храна или сировина за производњу шећера, скроба, протеина и биогорива, сирак се може употребити и за производњу различитих производа с додатом вредношћу, као што су ензими, биоактивна једињења и fine хемикалије. У последњој деценији, у оквиру биорафинеријских процеса, развијени су микробиолошки процеси за производњу вредних хемикалија, као што је, на пример, атаксантин, који је добијен гајењем квасца *P. phodozyma* на соку сирка шећерца [79]. За производњу производа с додатом вредношћу могу да се искористе и отпадни материјали или споредни производи из примарне прераде сирове биомасе, као што су мекиње сирка за зрно из производње сировог брашна за добијање ензима глукоамилазе [80] и багаза сирка шећерца из производње биоетанола за добијање ензима α -амилазе, органских растварача, испарљивих масних киселина и једноћелијских протеина [81] или D-рибозе и атаксантина [64]. Коришћењем биомасе сирка или отпада из њене прераде као извора производа с додатом вредношћу значајно ће се повећати вредност сирка као индустријске сировине.

Мекиње сирка за зрно, које представљају отпад из сувог млевења зрна, садрже релативно велике количине скроба и протеина, те могу бити погодан супстрат за микробиолошку конверзију у производе с додатом вредношћу. На пример, мекиње сирка за зрно су коришћене за производњу глукоамилазе помоћу

гљивице *Aspergillus awamori* [80]. Глукоамилаза је важан ензим у хидролизи скроба и широко се користи у прехранбеној индустрији, производњи сточне хране и фармацеутској индустрији, при чему су главни производи глукозни и фруктозни сируп и биоетанол. У овој биорафинеријској производњи, хидролизат мекиња је супстрат за добијање глукоамилазе, а затим се сирови ензимски препарат користи за хидролизу мекиња за добијање хидролизата богатог шећерима [80]. У циљу оптимизације процеса, истражен је утицај времена гајења гљивице *A. awamori*, концентрације супстрата, рН, температуре, извора азота и минерала на продукцију глукоамилазе. Под оптималним условима овог микробиолошког процеса (12,5% мекиња, рН 6,0), постигнута је активност глукоамилазе од 37,6 U/ml. Сирови раствор глукоамилазе коришћен је за ензимску хидролизу мекиња сирка на 55°C уз мешање, при чему је при концентрацији супстрата 80 g/l остварена концентрација глукозе 11,7 g/l за 48 h, слично резултату добијеном при коришћењу комерцијалне глукоамилазе. Већа концентрација глукозе 38,7 g/l, што одговара 94,1% од теоријског приноса, постигнута је хидролизом помоћу сировог раствора глукоамилазе при концентрацији супстрата 200 g/l у биореактору већих размера. Овако добијени хидролизат може се користити као сировина за производњу биогорива и биохемикалија.

Ахмед Елимам (Ahmed El-Imam) и сарадници [82] су употребили отпадне мекиње сирка за производњу биоетанола и више производа с додатом вредношћу, као што је приказано на сл. 6.3. Након мочења и мокрог млевења зрна, скроб се издваја као главни производ од мекиња које се, као отпад, могу даље обрађивати киселом или ензимском хидролизом у циљу добијања хидролизата богатог шећерима. Ензимска хидролиза извршена је помоћу амилоглукозидазе добијене помоћу гљивице *Aspergillus niger*, а кисела хидролиза помоћу разблажене сумпорне или азотне киселине. Ензимском хидролизом мекиња добија се хидролизат са 55–61 g/l глукозе са приносом око 50–58%, док се хидролизом разблаженом киселином добија хидролизат са мањом концентрацијом шећера (26–35 g/l). У хидролизатима је детектовано присуство инхибитора у траговима и довољан садржај азота да подржи раст различитих врста квасаца. Ради даље употребе, хидролизат се најпре филтрира, стерилише и затим користи као супстрат за производњу биоетанола помоћу квасаца, док се отпадни квасац са неферментисаним чврстим остатком може користити као високо протеинска сточна храна. Од свих примењених сојева квасаца, највећа количина биоетанола (24,35 g/l, еквивалентно приносу од 0,15 g биоетанола по g мекиња) добијена је помоћу соја *Kluyveromyces marxianus*. Ахмед Елимам и сарадници [82] развили су и модел за процену потенцијалне производње биоетанола у Нигерији из сиркових мекиња са садржајем скроба око 53%. Према прихваћеном сценарију, на годишњем нивоу се из 7,56 милиона тона сирка, користећи киселу хидролизу, добија хидролизат са 2,01 милиона тона шећера, који ферментацијом дају 0,73 милиона тона биоетанола и 3,41 милиона тона суве цибре као споредног производа. Према замишљеном сценарију, који претпоставља одређена побољшања ефикасности киселе хидролизе и алкохолне ферментације, за исту почетну количину сирка и сиркових мекиња значајно би се повећала производња биоетанола (1,48 милиона тона) и суве цибре (1,94 милиона тона), што би одговарало приносу од 0,307 g биоетанола по g мекиња сирка. Ова количина произведеног биоетанола би обезбедила 17% годишњих потреба за горивом у транспорту.



Сл. 6.3 Шемтаски приказ биорафинеријског процеса у коме се мекиње сирка за зрно користе као сировина за производњу биоетанола (адаптирано према [82])

Ако би се процес са киселом хидролизом заменио интегрисаним биорафинеријским поступком у коме се користи ензимска хидролиза помоћу сирове глукоамилазе произведене у истом поступку [80], пошавши од исте количине мекиња са истом садржајем скроба (53%), онда би се могла произвести за 10% већа количина биоетанола (0,81 милиона тона). Иако се 17% мекиња сирка користи за продукцију глукоамилазе, значајно повећање ефикасности хидролизе (94,1%) има за резултат већи принос биоетанола. Према томе, примена сиркових мекиња за производњу и глукоамилазе и биоетанола има економске предности у процесу производње биоетанола. У другом сценарију, уколико би се користиле мекиње са свега 16,4% скроба, могло би се произвести свега 0,25 милиона тона биоетанола. То значи да је економски погодније употребити сву расположиву количину мекиња за производњу глукоамилазе због њене веће тржишне вредности и мањих капиталних улагања у односу на биоетанол.

Ју (Yu) и сарадници [68] су у свом прегледном раду истакли нови поступак за производњу вишеструко вредних производа, као што су етанол, бутанол и композити на бази дрвета и пластике у биорафинерији заснованој на стабљници сирка шећерца (сл. 6.4). У интегрисаној биорафинерији, слатки сок мора да буде екстрахован из свеже стабљике сирка шећерца што је пре могуће после жетве. Стабљика сирка шећерца садржи сок са високом концентрацијом растворљивих и ферментабилних шећера из којих се алкохолном ферментацијом може добити биоетанол помоћу, рецимо, квасца *Saccharomyces cerevisiae*. Да би се постигао висок

принос биоетанола, у ферментацији се користи концентрисан сок са почетном концентрацијом укупних шећера од 300 g/l. Максимална концентрација етанола након 54 h је 140 g/l са приносом етанола од 0,49 g/g утрошеног шећера, што је 97% од теоријског приноса. Багаза која заостаје после екстракције слатког сока, најпре се третира сирћетном киселином која хидролизује 80–90% хемицелулозе до моносахарида и течни хидролизат са концентрацијом укупних шећера од 55 g/l користи као супстрат у ферментацији биобутанола помоћу бактерије *Clostridium acetobutylicum* у којој се добија смеша растварача (19,21 g/l), и то: бутанола (9,34 g/l), етанола (2,5 g/l) и ацетона (7,36 g/l). Дрвено-пластичне компоненте, као заиста биоразградиви „зелени композити“, добијају се из поли(L-лактида) и чврстог остатка из претходне обраде багазе у односу 2:1 пропуштањем кроз двоструки пужни екструдер. Добијени композитни материјал има затезну чврстоћу од 49,5 МПа и флексибилну чврстоћу од 65 МПа. Овај производ има потенцијалну употребу у применама где су потребни заиста биоразградиви материјали. На овај начин, растворни (сахароза и глукоза) и нерастворни (целулоза и хемицелулоза) угљени хидрати из отпадне багазе сирка шећерца могу успешно да се употребе за повећање ефикасности укупног процеса. У овом процесу, 16 t стабљика сирка шећерца даје 1 t биоетанола, 0,35 t биобутанола и 4,5 t пластичних композита.



Сл. 6.4 Шематски приказ биорафинерије на бази стабљика сирка шећерца за производњу етанола, бутанола и дрвено-пластичних композита [68]

Ради повећања економске конкурентности микробиолошког добијања растварача ацетона, бутанола и етанола и биолипида из угљенохидратних супстрата, Цај (Cai) и сарадници [62] су спојили добијање органских растварача двостепеном континуално-доливним ферментацијом из шећера, и добијање липида шаржном ферментацијом у којој се као супстрат користи ферментациона течност узета директно из претходног процеса, без икакве модификације или пречишћавања, у хибридни биорафинеријски процес, који је шематски приказан на сл. 6.5. Током аеробне ферментације микробних липида удувава се стерилан ваздух који

истовремено „испира“ органске раствараоче из ферментационе течности и инактивира бактерију *C. acetobutylicum*, која је анаеробни микроорганизам. Другим речима, „сепаратор“ органских растварача је интегрисан у биореактор за биолипиде, чиме су смањени трошкови енергије везани за ову сепарацију (не постоји посебан гас за испирање органских растварача нити се он рециклира) док се титар органских растварача повећава. Под оптималним условима ферментације липида, уз коришћење вештачке подлоге са извором угљеника и 10%-тног инокулума, око 87,9% почетне вредности хемијске потрошње кисеоника супстрата се разгради, при чему се добија 6,4 g/l биолипида, док је око 82,1 g/l органских растварача задржано у биореактору за добијање биолипида и кондензату сепаратора гаса. Штавише, органске киселине, споредни производи биосинтезе органских растварача, које се налазе у супстрату могу се поново користити као извор угљеника за производњу микробних липида користећи квасац *Rhodotorula glutinis*. Хибридни поступак је изведен и коришћењем ензимског хидролизата багазе сирка шећерца као супстрата, без детоксикације, при чему је добијено 62,2 g/l органских растварача (око 51,8 g/l бутанола, око 3,6 g/l ацетона и око 6,8 g етанола) и око 2,7 g/l биолипида уз истовремено смањење почетне вредности хемијске потрошње кисеоника супстрата од 70,1%. У складу са тим, когенерационим процесом добијено је 0,06 g биолипида и 0,25 g органских производа из 1 g редукујућих шећера у лигноцелулозном хидролизату. Овакав хибридни биорафинеријски процес представља нови метод производње биогорива који штеди енергију, који је прихватљив начин за третман органских отпадних вода са аспекта заштите животне средине. Због тога, он би могао бити веома погодан за индустријску интегрисану производњу биодизела и биобутанола.

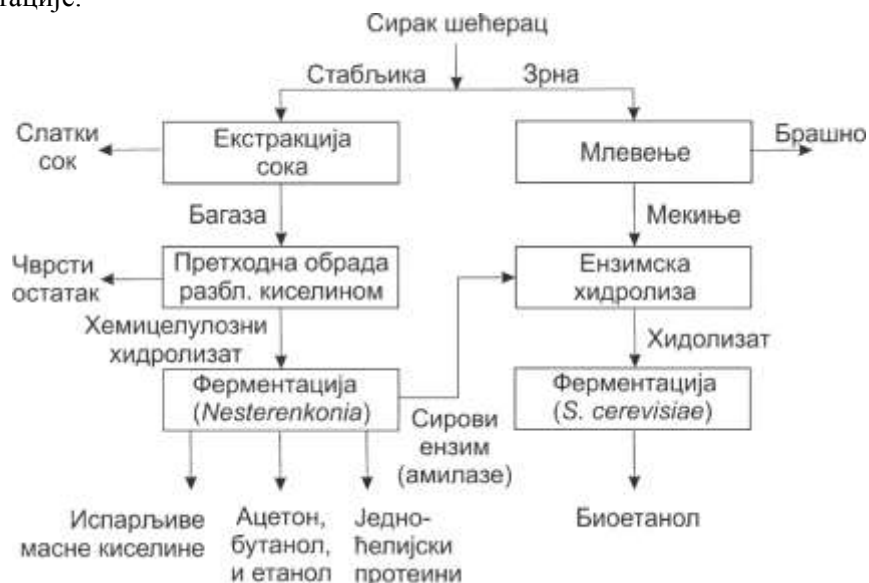


Сл. 6.5 Шематски приказ биорафинерије на бази багазе сирка шећерца за производњу органских растварача и микробних липида (АБЕ – ацетон, бутанол и етанол)

Багаза сирка шећерца може бити искоришћена за производњу ензима α -амилазе потребне за хидролизу зрна сирка применом биорафинеријског концепта, у коме се поред биоетанола као главног производа, могу добити и већи број споредних производа, као што су органски растварачи, испарљиве масне киселине и једноћелијски протеини* [81]. Хемицелулозни хидролизат, који се обично баца након киселог претретмана багазе, може бити искоришћен за производњу α -амилазе помоћу бактерије *Nesterenkonia* sp. На овај начин, биорафинеријски процес, који је

* Протеини из једноћелијских организама.

приказан шематски на сл. 6.6, обезбеђује есенцијални ензим, који се без пречишћавања користи у процесу производње етанола из зрна сирка уместо комерцијалне α -амилазе без икаквог смањења приноса у фазама хидролизе или ферментације.

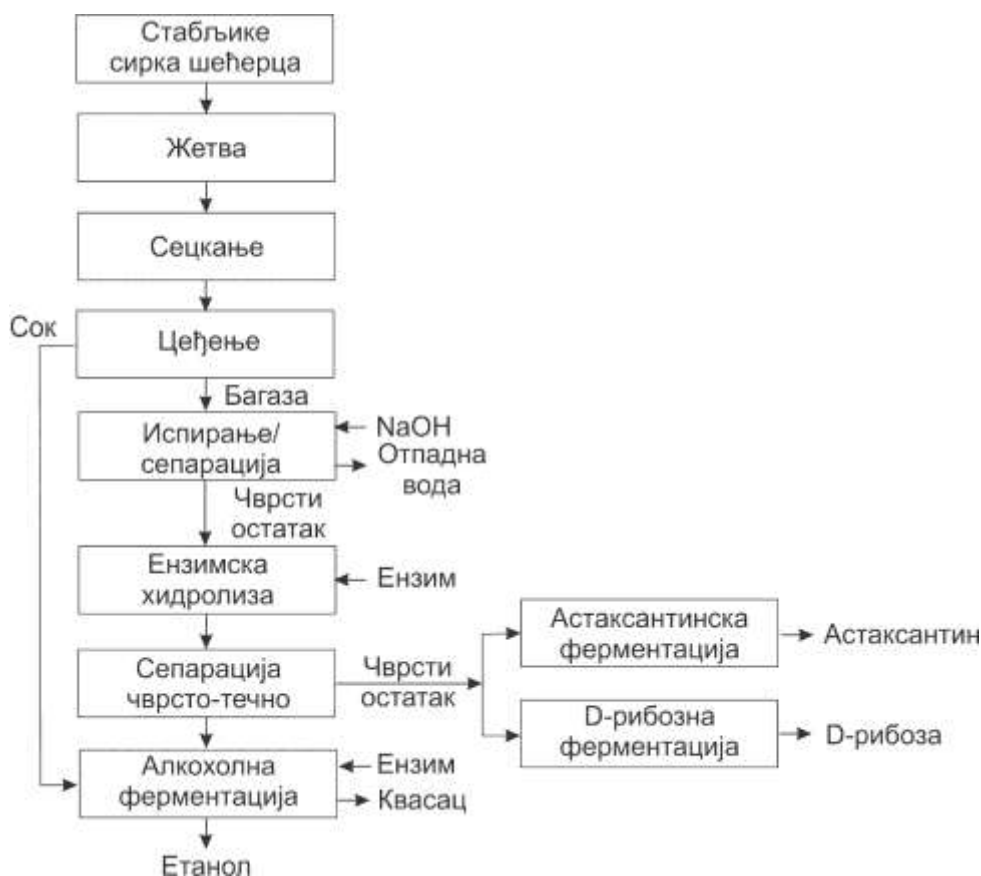


Сл. 6.6 Шематски приказ биорафинеријског процеса који производи биоетанол, испарљиве масне киселине, смешу органских растварача (ацетон, бутанол и етанол) и једноћелијске протеине из стабљике и зрна сирка шећерца (адаптирано према [81])

Зрна сирка шећерца се најпре хидролизују сировим ензимским препаратом, који је добијен микробиолошки уз коришћење хидролизата багазе сирка шећерца која заостаје после цеђења слатког сока. Хемицелулозни део багазе је хидролизован сумпорном киселином (0,5–1,0%) на 140–180°C у трајању од 30 до 60 min, а добијени хидролизат је примењен за производњу амилазе помоћу халотолерантне бактерије *Nesterenkonia* sp. Хидролизат добијен на 140°C током 60 min, уз употребу 1% киселине је коришћен за гајење бактерије *Nesterenkonia* sp. ради продукције α -амилазе, при чему је постигнута ензимска активност од 73,3 U/ml. Додатак хидролизата скроба зрна сирка хемицелулозном хидролизату повећао је производњу α -амилазе за 38–67%. Такође, додавање тензида Tween 20 и Tween 80 (0,1 g/l) повећало је продукцију α -амилазе на 93 U/ml и 97 U/ml, редом. Добијени сирови ензим коришћен је у процесу производње етанола из зрна сирка који садржи танин и зрна сирка без танина, при чему су постигнуте концентрације биоетанола од 17,7 g/l и 17,0 g/l, редом. Гајењем бактерије *Nesterenkonia* на хемицелулозном хидролизату добијени су споредни производи с додатом вредношћу: испарљиве масне киселине (5–10 g/l), смеша ацетона, бутанола и етанола (АБЕ) (0,36–0,69 g/l) и једноћелијски протеини (468–721 mg/l). Последњи производ садржи већину есенцијалних аминокиселина и релативно велике количине фенилаланина (8%), треонина (7%), метионина (6%) и лизина (6%).

Биоетанол и индустријске хемикалије, као што су D-рибоза и атаксантин могу се добити из сирка шећерца у интегрисаном процесу производње у оквиру биорафинерије [64]. Концепт ове биорафинерије слатког сирка приказан је шематски

на сл. 6.7. Конверзија свих угљенохидратних компоненти ове биљне сировине извршена је у пет корака. Прва два се односе на екстракцију сока из стабљике и претходну обраду натапањем добијене чврсте багазе у воденом раствору амонијака, која није довела до значајнијег губитка целулозе и хемицелулозе. У ова два корака издвојено је 93,4% глукана, 78,3% ксилана и 91,7% арабинана, док су садржаји лигнина и пепела значајно смањени (око 55% и 50%, редом). Пошто чврсти производ претходне обраде није испиран, смањена је потрошња воде, па су оперативни трошкови процеса били минимални. Наредна два корака била су ензимска хидролиза багазе комерцијалним ензимом, при чему је добијен раствор са високом концентрацијом ксилозе, и микробиолошка конверзија шећера у више производа с додатом вредношћу. После ензимске хидролизе одвојен је течни хидролизат, који је садржао углавном ксилозу (8,0 g/l) и мало глукозе (око 0,2 g/l), од чврстог остатка, који је садржао глукан (око 54,0%), ксилан (око 19,7%) и арабинан (1,9%) и није имао лигнин. Чврсти производ је, због високог садржаја глукана погодан као сировина за алкохолну ферментацију помоћу квасца *S. cerevisiae*, који је најефикаснији комерцијални организам за производњу етанола, али може да расте само у подлози са глукозом. У односу на почетну сировину, после прва три корака, издвојено је 88,3% глукана, 63,0% ксилана и 69,4% арабинана у облику простих



Сл. 6.7 Шематски приказ биорафинеријског процеса на бази стабљика сирка шећерца за производњу етанола, D-рибозе и астаксантина

шећера. Хидролизат багазе је коришћен као супстрат за микробиолошко добијање D-рибозе помоћу бактерије *Bacillus subtilis* и атаксантина помоћу квасца *Phaffia rhodozyma*. Концентрација D-рибозе на крају биопроcesa је била 4,3 g/l, од чега је део приписан шећерима из хидролизата (2,9 g/l), а део шећерима у базалној хранљивој подлози (1,4 g/l), што одговара теоријском приносу од 36%. Мали принос D-рибозе је приписан одсуству контроле ферментационих услова, пре свега pH-вредности. Принос атаксантина је био 1,92 mg/g утрошених укупних шећера, који је указивао да је хидролизат багазе сирка шећерца добар супстрат за ову производњу. Последњи корак укључује истовремену сахарификацију и ферментацију остатка богатог целулозом у биоетанол применом комерцијалног ензима (Accellerase 1500) и квасца *S. cerevisiae*. У ферментацији са соком сирка шећерца као супстратом, добијен је практично исти принос биоетанола са и без додатка хранљивих састојака (око 58,5 g/l) за 45 h, што указује да коришћени супстрат има довољно све потребне хранљиве састојке. Када је као супстрат коришћена смеша сока сирка шећерца и чврсти остатак обогаћен целулозом, постигнут је значајно већи принос биоетанола (око 72,2 g/l), док додаток других хранљивих састојака није имао утицај на принос биоетанола. Повећање приноса етанола у односу на биопроцес са соком сирка шећерца одговара 79,4% од теоријског приноса етанола рачунато на садржај глукана у чврстом остатку. Оптимални услови овог биорафинеријског процеса треба да се утврде даљим истраживањима. Поред оптимизације биорафинеријског процеса, потребна је анализа његове техноекономске изводљивости пре него што се процес може даље развијати на полуиндустријском нивоу и применити комерцијално. Посебно значајна унапређења биорафинеријског процеса се могу постићи (1) развојем поступка претходне обраде багазе сирка шећерца гасовитим амонијаком, који ће елиминисати испирања чврстог производа и смањити потрошњу воде и оперативне трошкове, (2) побољшањем ензимског фракционисања претходно обрађене багазе сирка шећерца, да би се постигла већа конверзија хемицелулозе и добио хидролизат са знатно већом концентрацијом ксилозе за производњу копроизвода с додатом вредношћу, (3) развојем ферментационих процеса за производњу копроизвода с додатом вредношћу поред D-рибозе и атаксантина и (4) развојем доливног процеса ферментације ради повећања крајње концентрације, приноса и продуктивности етанола.

У новијим истраживањима биорафинеријског добијања атаксантина помоћу квасца *P. rhodozyma* на соку сирка шећерца, након издвајања багазе, која се користи за даљу биохемијску конверзију у биогорива или копроизводе, слатки сок се подвргава аеробној ферментацији помоћу овог квасца [79]. Комбинација екстракта квасца и урее обезбеђује комплетан метаболизам шећера и адекватан раст соја квасца у 50% разблаженом соку сирка шећерца. Овим биопроцесом су постигнути концентрација и принос атаксантина од 65,4 mg/l и 2,49 mg/g суве биомасе за 168 h, са продуктивношћу 0,389 mg/l/h, који су много већи од концентрације и приноса атаксантина остварених коришћењем хидролизата багазе сирка шећерца као супстрата [64].

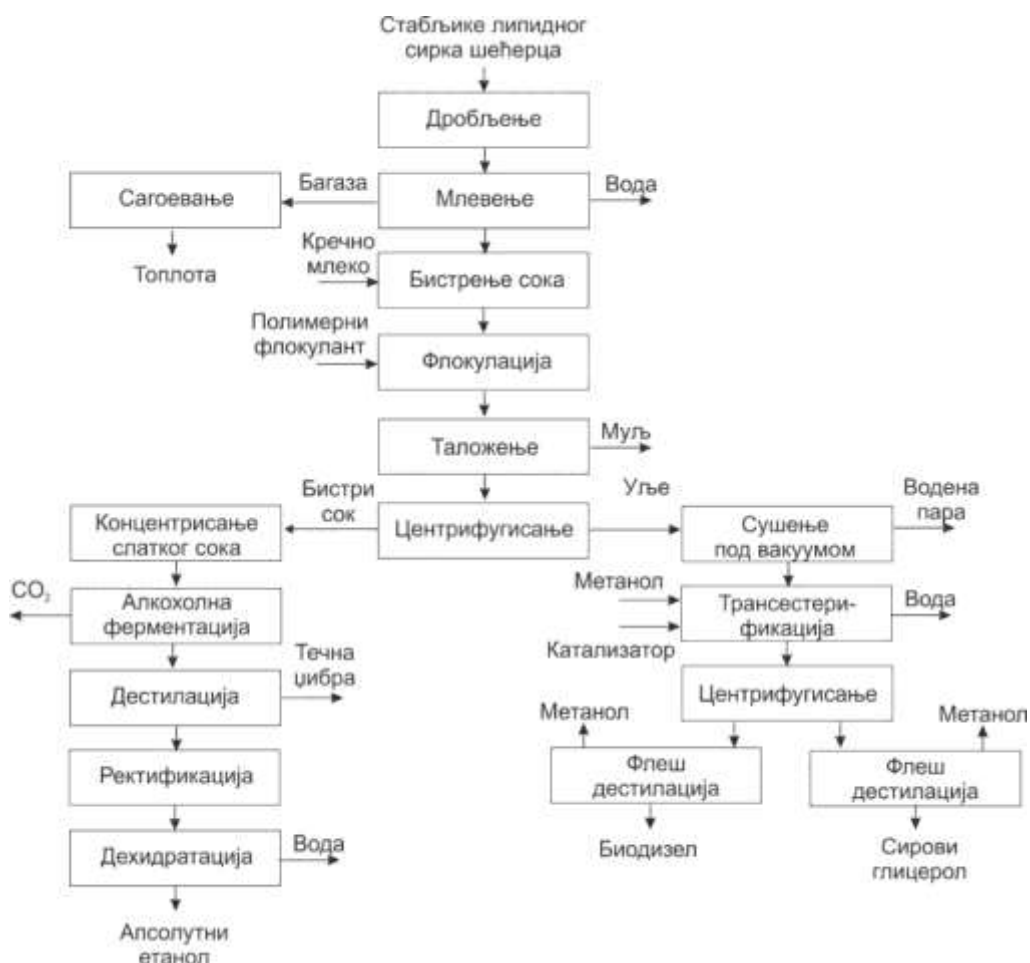
6.1.6.4. Биорафинеријска производња биоетанола и биодизела

За биорафинеријску копродукцију биоетанола и биодизела коришћена су, до сада, два приступа. Према првом, основна сировина је липидни сирак, који је истовремено извор и угљених хидрата и уља. У једном случају, шећери и уље се

раздвајају после екстракције из сиркове биомасе и онда подвргавају алкохолној ферментацији и трансестерификацији [53], док се у другом случају најпре искоришћавају шећери у процесу алкохолне ферментације, а затим уље, издвојено после ферментације, у реакцији трансестерификације [54]. Други приступ, подразумева да се остаци шећера из алкохолне ферментације користе као хранљива подлога за гајење квасца које продукује уље [65].

Због јако високог приноса по хектару засејане површине и веома велике акумулације липида у односу на традиционалне уљарице, генетски модификовани сирак шећерац и шећерна трска који продукују липиде (тзв. липидни сирак шећерац и липидна шећерна трска) могу се користити као најпродуктивнији усеви двоструке намене за производњу биоетанола и биодизела [53]. Биорафинеријски процес производње биоетанола, биодизела и глицерола из стабљика липидног сирка шећерца приказан је шематски на сл. 6.8. После жетве, стабљике се најпре уситне, а затим мељу у топлој води (60°C), при чему се добијају сирови сок који садржи шећере и липиде и багаза. Добијени сок се загрева на 70°C, па му се додају фосфорна киселина и калцијум-хидроксид ради уклањања нечистоћа. У следећем кораку, додаје се полимерни флокулант ради одвајања фрагмената влакана и чврстих честица из сока. Сок се раздваја у таложнику у три фазе: липиди на врху, раствор шећера и талог на дну. Центрифугисањем се раздваја сок са шећерима од липида. Избистрени сок шећера се концентрише, а затим ферментише до биоетанола, који се затим одваја дестилацијом и концентрише молекулским системом. Липидна фаза се суши под вакуумом и подвргава трансестерификацији, при чему се добијају биодизел и глицерол. Липидни сирак шећерац се интегрише у постројење за прераду липидне шећерне трске у њеној мртвој сезони. Тиме се повећавају профитабилност укупног процеса и производња биогорива у постројењу. Техноекономска симулација интегрисаног процеса показује да састав обе липидне сировине одређује приносе биогорива. На пример, повећање приноса биодизела од 0 до 55 l/t липидног сирка шећерца и смањење приноса етанола од 79,7 до 0 l/t липидног сирка шећерца се постижу када је концентрација липида у липидном сирку шећерцу повећана од 0 на 18%. Вредност споредних производа може повећати приходе постројења, јер његова опрема може користити произведену електричну енергију. Вишак електричне енергије може бити продат на тржишту, а произведени сирови глицерол добијен као споредни производ у производњи биодизела може се користити као сировина у другим процесима за добијање различитих производа за додатом вредношћу или у исхрани животиња.

Фазати и сарадници [54] су, међутим, развили биорафинеријски процес копроизводње биоетанола и биодизела из липидног сирка шећерца који служи истовремено као извор угљених хидрата и уља, који је приказан шематски на сл. 6.9.



Сл. 6.8 Шематски приказ биорафинеријског процеса производње биоетанола, биодизела и глицерола из стабљика липидног сирка шећерца

Претходном обрадом сировине парном експлозијом (165°C, 5 min) у присуству разблажене сумпорне киселине постиже се потпуна конверзија сахарозе и скоро потпуна (>90%) конверзија ксилана и арабинана у одговарајуће просте шећере (глукоза, фруктоза, ксилоза и арабиноза), док се глукан хидролизује само делимично (9,9%). При томе, фруктоза се потпуно разграђује до 5-ХМФ-а, који је инхибитор квашчеве активности. Добијени хидролизат се неутралише амонијаком до pH 5. Чврсти целулозни остатак се затим подвргава ензимској хидролизи (48°C, 3,5 дана), при чему се целулоза хидролизује до глукозе (90%). Спојени хемицелулозни и целулозни хидролизати из термичке обраде и ензимске хидролизе подвргавају се ферментацији помоћу бактерије *Zymomonas mobilis*, која ферментише и ксилозу и глукозу у биоетанол. Биоетанол се издваја из ферментационе течности дестилацијом и ректификацијом до концентрације 96%, а затим дехидратацијом помоћу молекулских сита до концентрације 99,5%. Из охлађеног производа са дна дестилационе колоне (течна цибра) екстрахује се сирово уље органским растварачем (*n*-хексан/чврсто 5:1), које се, после одвајања растварача и пречишћавања, подвргава реакцији базно катализоване трансестерификације са

метанолом. На крају реакције, сирови биодизел се одваја од глицеролно-метанолне фазе из које се дестилацијом издваја метанол. Добијени сирови биодизел се испира водом како би се отклонили остаци глицерола, метанола и катализатора, а затим се дестилацијом одваја од заосталог уља које се са дна колоне враћа у реактор за трансестерификацију.



Сл. 6.9 Шематски приказ биорафинеријског процеса производње биоетанола, биодизела и глицерола из целе биљке липидног сирка

Ролц (Rolz) и сарадници [65] су разматрали копроизводњу етанола и биодизела из сока сирка шећерца у два узастопна ферментациона корака. Биорафинеријски процес за производњу етанола и квашчеве биомасе из стабљика сирка шећерца приказан је шематски на сл. 6.10. Након пречишћавања и концентровања сока сирка, извршена је најпре алкохолна ферментација, а затим, после одвајања етанола, производња уља применом погодних квасаца који користе угљеник и азот из преостале течне фазе.



Сл. 6.10 Шематски приказ копроизводње етанола и биодизела из сирка шећерца

Микробно уље може бити сировина за добијање биодизела. Алкохолна ферментација подлоге са високим садржајем шећера је изведена коришћењем концентрованог сока сирка шећерца са концентрацијом укупних шећера од 237 g/l и без додавања других хранљивих састојака. Ова концентрација укупних шећери била је 2,5 пута већа од концентрације шећера у оригиналном прочишћеном соку. Са најбољим од три тестирана соја квасца остварена је релативно висока продуктивност етанола, 1,44 g етанола/l/h и 90%-тна потрошња шећера. Са свим тестираним квасцима постигнути су много бољи резултати вођењем ферментације у судовима учвршћеним на тресилици (аерисање уз мешање) него у статичким културама. За производњу микробног уља коришћена је заостала течност (цибра) из процеса одвајања етанола дестилацијом, са 7,08 g/ml укупних угљених хидрата богатих редукујућим шећерима. Од четири тестирана олеогинозна квасца, два, *Trichosporon oleaginosus* и *Lipomyces starkeyi*, су погоднија за биосинтезу уља због веће продукције суве биомасе (25 g/l), веће продуктивности уља (0,55 g/l/h) и веће потрошње укупних шећера (80%). Међутим, удео уља у биомаси у свим квасцима био је релативно низак у опсегу 14–16%. Овај двостепени процес, због своје одрживости, треба да се разматра као интегрални део биорафинерије на бази сирка.

6.1.6.5. Биорафинеријска производња фитохемикалија

Добро је познато да биљке могу да продукују заштитне фитохемикалије, као, на пример, фитоалексине као одговор на напад микроорганизама. Тако, сирак продукује полифеноле са антимикробним дејством међу којима су 3-деоксиантоцијанидини, главни и јединствени фитоалексини [28, 83–85]. Фитоалексини су дефинисани као антимикробна једињења мале молекулске масе

које биљке синтетишу као одговор на инфекцију или стрес [86]. При томе, овај одговор је активан процес, који доводи до брзе акумулације 3-деоксиантоцијанидина у великој концентрацији у инфицираним ткивима [85]. Доказано је да су неке сорте сирка отпорне на гљивични патоген *Colletotrichum sublineolum*, који изазива антракнозну болест, због веће и брже акумулације фитоалексина [83]. Поред тога, сапонин сирка, пречишћен *n*-бутанолом, има инхибиторско дејство на грам-позитивне организме, али не и на грам-негативне организме и гљивице [87], док танин изолован из сирка може инхибирати раст грам-позитивних бактерија [88]. Такође, тестом инхибиције потврђено је да споредни производи производње етанола из зрна сирка, упарена течна и сува цибра, садрже фитохемикалије које делују инхибиторно на патогене гљивице *Colletotrichum gloeosporioides* и *Lasiodiplodia theobromae*, које нападају манго после бербе [89]. Поред тога, показано је да упарена течна цибра у концентрацији 50% v/v смањује губитке проузроковане антракнозном болешћу манга након бербе за најмање 75% у односу на контролу. Ово указује на могућност да се споредни производи из биорафинерије на бази сирка искористе као извори фитохемикалија које се онда могу употребити за заштиту хортикултурног воћа од болести после бербе. Потребно је проширити ово истраживање на већи број гљивичних изолата после бербе других врста воћа, попут авокада, како би се додатно проценио потенцијал ових споредних производа у хортикултурној производњи.

За употребу споредних производа прераде сирка, као потенцијалних извора биоактивних једињења, у биорафинеријама треба развити ефикасне „зелене“ методе екстракције. Конвенционалне методе уз употребу рефлука, топле воде, мацерације и Сокслетове екстракције су дуготрајне, слабо ефикасне и нису прихватљиве са аспекта утицаја на животну средину [90], па уместо њих треба користити у скорије време развијене високоефикасне методе, као што су екстракције потпомогнуте ултразвуком, микроталасима, пулсним електричним пољем и водом под притиском [91–93].

6.1.6.6. Сирак као кумулативна сировина у биорафинеријском процесу

Један од начина да се повећа употребна вредност сирка је његово укључивање као кумулативне сировине у биорафинерије засноване на другим усевима. Тако су Сантос (Santos) и сарадници [9] укључили сок и багазу сирка шећерца у биорафинерију на бази шећерне трске као основне сировине за производњу млазног биогорива. Они су извршили техноекономску анализу и процену утицаја на животну средину за целокупни производни процес (гајење, екстракција шећера, претходна обрада биомасе, ферментација шећера, издавајање и пречишћавање производа) у оквиру ове потпуно самоодрживе биорафинерије. Сви размотрени сценарији одговарају интегрисаним биорафинеријама прве и друге генерације, чији годишњи производни капацитет износи 208.000 t млазног биогорива, које истовремено користе сок шећерне трске и лигноцелулозне фракције. У овом поређењу укључено је више опција (81 сценарио) за најважније фазе процеса у оквиру биорафинерије, и то: а) осам једно- (разблажена киселина, парна експлозија, органосолв, алкална влажна оксидација, топла вода) и двостепених (кисело-алкални, парна експлозија + алкална обрада и топла вода + алкална обрада) поступака претходне обраде багазе шећерне трске, б) два поступка за производњу млазног биогорива из шећера (директна ферментација преко фарнесена и етанола), в) један поступак за производњу млазног биогорива из биомасе (брза пиролиза), г) два

поступка за производњу млазног биогорива из лигнина, споредног производа претходне обраде биомасе (брза пиролиза и Фишер-Тропшова синтеза после гасификације) и д) једна алтернативна употреба лигнина (когенерација). Поред тога, анализирана су три потенцијална технолошка побољшања за одабране сценарије, и то: а) издвајање сирћетне киселине и фурфурала (за случајеве са претходном обрадом багазе); б) производња јантарне киселине из дела концентрованог сока и в) продужење времена рада са 200 на 320 дана годишње коришћењем сирка шећерца као кумулативне сировине. Поређење различитих сценарија је извршено најпре на основу минималне продајне цене млазног биогорива, а затим на основу њихових утицаја на животну средину проценом емисије гасова стаклене баште и потрошње необновљиве енергије. Међу сценаријима који разматрају утицај методе претходне обраде биомасе, нижа минимална цена млазног биогорива се добија када се шећери прве и друге генерације конвертују алкохолном ферментацијом, и то су сценарији који укључују парну експлозију (3409 \$/t) и влажну оксидацију (3230 \$/t). У случају сценарија који користи багазу шећерне трске, препоручују се влажна оксидација и парна експлозија за њену претходну обраду и издвајање сирћетне киселине и фурфурала. Даље смањење цене млазног биогорива је могуће постићи производњом јантарне киселине (око 2%) и продужењем производног времена (30%) на основу укључења сирка шећерца као комплементарне сировине која потиче из исте области из које је основна сировина (транспортни пут око 22 km). У биорафинеријску производњу млазног горива, коришћени су концентрован слатки сок (до 65%) и багаза сирка шећерца. Од технологија за производњу биогорива, директна ферментација шећера прве генерације у биоетанол је знатно економичнија, коришћење лигнина усложњава поступак без значајнијег смањења минималне продајне цене млазног горива и багазу треба користити као сировину у поступку брзе пиролизе. Најнижа минимална продајна цена млазног биогорива (1725 \$/t) се остварује по сценарију којим се шећери прве генерације конвертују у млазно биогориво преко етанола, као и у случају конверзије багазе, брзом пиролизом и даљом обрадом био-уља. У првом случају, мала продајна цена млазног биогорива постиже се комбинованим ефектом већег укупног приноса млазног биогорива и с њим повезаних мањих капиталних улагања. За све разматране сценарије, емисија гасова са ефектом стаклене баште је мања од од 42,5 kg CO₂eq/GJ, док је потрошња необновљиве енергије 700 MJ/GJ (осим за сценарије са брзом пиролизом багазе, где су ове бројке мање за 50% и 80%, редом). Иако је минимална продајна цена млазног биогорива за све сценарије већа од цене референтног фосилног млазног горива, чак и са урачунатим субвенцијама, значајан потенцијал за смањење утицаја на животну средину (у смислу емисије гасова са ефектом стаклене баште и употребе необновљиве енергије) пружа реалну основу за даље истраживање у циљу смањења трошкова и унапређења технологија укључених у биорафинерију. С аспекта сирка шећерца, значајно је да се његовим увођењем, као нове сировине, у ово биорафинеријско постројење могу постићи два важна технолошка побољшања, и то: продужење трајања активног производног процеса у току године са 200 на 320 радних дана.

6.2. Аспекти производње и примене биогорива од важности за заштиту животне средине

Будући да биогорива служе као енергетски извор, њихови главни технолошки параметри су енергетска ефикасност и енергетска равнотежа производње и потрошње. На глобалном нивоу, енергетску ефикасност треба схватити као смањење потрошње горива фосилног порекла и повећање коришћења биогорива, као и заштиту животне средине смањењем загађења емисијама које се генеришу сагоревањем горива. Замена фосилних горива биогоривима има значајан утицај на климатске промене због генерисања нижих нивоа емисија гасова са ефектом стаклене баште који доприносе глобалном загревању. Енергетска равнотежа транспортних биогорива се одређује односом количина енергије која се утроши у њиховој производњи и енергије која се добије њиховим сагоревањем у моторима транспортних возила. Најчешће примењивана техника за одређивање енергетског биланса и повезаних енвиронменталних утицаја биогорива је процена животног циклуса (ЛЦА*) [8]. Ова методологија оцењује утицаје производа и/или процеса у свим фазама животног циклуса тј. „од колевке до гроба“, почев од набавке или стварања сировина, преко производње, дистрибуције и примене, до бриге о производу на крају животног века (нова употреба, ликвидација или рециклажа). ЛЦА методологија се изводи у четири фазе кроз дефинисање циља, предмета и подручја примене, анализу инвентара животног циклуса, оцену утицаја животног циклуса и интерпретацију резултата. Фаза анализе инвентара животног циклуса обухвата прикупљање података (врсте и количине) и процедуре израчунавања улаза и излаза сировина, енергије, копроизвода, отпада и емисија у животну средину (ваздух, воду и земљиште). У оквиру треће фазе, оцењују се утицаји анализираних система на животну средину помоћу адекватних метода. Шематски приказ примене ЛЦА методологије у процени утицаја производње биогорива на животну средину је дат на сл. 6.11. Она систематски анализира сваку фазу у ланцу од узгајања сировине до употребе биогорива с аспекта емисија гасова са ефектом стаклене баште и пореди их са свим емисијама гасова са ефектом стаклене баште током производње и коришћења еквивалентне количине енергије одговарајућег фосилног горива. Однос емисија гасова са ефектом стаклене баште биогорива и фосилног горива знатно се разликује међу усејима, а зависи и од локације, технологија производње сировина и биогорива и употребе биогорива. Уноси попут азотног ђубрива и врсте електричне енергије (из угља, нафте или нуклеарне енергије) потребне за претварање сировина у биогорива могу генерисати различите нивое емисија гасова са ефектом стаклене баште и разликовати се од једног до другог региона. Производња биогорива прве и друге генерације смањује емисије гасова са ефектом стаклене баште 20–60%, односно 70–90% у односу на фосилна горива. Биоенергетски усеји могу смањити емисије гасова са ефектом стаклене баште директним уклањањем CO₂ из ваздуха током њиховог узгајања, а поред тога могу се искористити за добијање копроизвода (нпр. протеини за храну животиња), чиме се штеди на енергији у припреми хране [1].

Смањење емисија гасова са ефектом стаклене баште је једно од главних подстицаја свих који подржавају широку употребу биогорива и стављају акценат на њиховом доприносу одрживом развоју. Сматра се да друга генерација биогорива из

* ЛЦА –пресловљени акроним LCA од енглеских речи: Life Cycle Analysis – analiza životnog ciklusa)

целулозне биомасе, у односу на прву генерацију из шећера и јестивих биљних уља, може обезбедити веће смањење емисија угљеника и гасова са ефектом стаклене баште, без угрожавања потреба за храном [8]. Поред ових, водећих питања у вези заштите животне средине, постоји и низ других важних проблема у вези животне средине, као што су прелазак са постојећих култура на оне које могу бити сировине за производњу биогорива и повећања ерозије земљишта, крчења шума и загађења ваздуха која прате пренамену земљишта [8]. Важан енвиронментални проблем може представљати, такође, загађење вода током узгајања сировина за производњу биогорива, као и њихове прераде, али и већа потражња за водом услед повећане потражње за биогоривима [8].



Сл. 6.11 Анализа животног циклуса равнотеже емисије гасова са ефектом стаклене баште (адаптирано према [8])

Биоетанол, биодизел и млазно биогориво на бази сирове биомасе, као транспортна горива, имају велики потенцијал за смањење потрошње фосилне енергије и ублажавање емисија гасова са ефектом стаклене баште [94]. Као обновљива горива, биоетанол и биодизел су добра алтернатива фосилним горивима бензину и дизелу без обзира на њихов нижи енергетски еквивалент, јер је њихово сагоревање потпуније због садржаја кисеоника, а емисија токсичних супстанци мања. Енергетски еквивалент биоетанола је нижи 68–70% у односу на бензин, а биодизела 92% у односу на дизел [95]. Поред тога, коришћење биоетанола и биодизела као транспортних горива доприноси смањењу емисије CO_2 смањеном употребом фосилних горива и рециклисањем CO_2 који се ослобађа када они сагоревају. Коришћење етанола уместо бензина смањује емисију угљеника за више од 80%, без ослобађања SO_2 који изазива киселе кише [96], док биодизел добијен из сојиног уља производи 78% мање од дизел горива [97]. У последње време, све већи значај и пажња посвећује се млазним биогоривима добијеним из лигноцелулозног дела сирове биомасе [9]. Може се очекивати да ће његова употреба допринети смањењу емисија гасова са ефектом стаклене баште у односу на конвенционално млазно гориво које се добија из нафте, као што је потврђено за млазно гориво на

бази шећерне трске (смањење 90%) [98]. Друге процене указују да млазна биогорива добијена хидрообработом (хидротритингом) биљних уља смањују емисије гасова са ефектом стаклене баште за 30–70% у поређењу са конвенционалним млазним горивима [99]. Такође, додатак хидротретираних биљних уља млазном гориву мало побољшава његову топлотну моћ [100]. Отуда, коришћење сирка, а пре свега сирка шећерца и сирка за зрно, у производњи биогорива и њихова употреба као транспортних горива има не само економски него и значај за заштиту животне средине. С аспекта утицаја сирка током целог животног циклуса, значајно је размотрити утицај култивације и свих фаза прераде сирове биомасе у биогорива, при чему различите технологије конверзије сирове биомасе могу генерисати различите количине и врсте гасова са ефектом стаклене баште због разноликости сировина, агро-техничких пракси и процесних реакција [101]. На пример, узгајање сирка шећерца у енергетске сврхе, као усева са високим потенцијалом секвестрације угљеника, представља скоро затворени циклус CO₂ [102]. Треба истаћи да познавање података о емисијама гасова са ефектом стаклене баште из процеса конверзије помаже у избору оптималних платформи за производњу биогорива.

6.2.1. Енвиронментални утицаји узгајања и прераде сирка

Различити фактори спољне средине имају утицај на узгајање сирка могу се класификовати у три групе зависно од тога да ли су значајни пре, током или после узгајања [103]. Фактори прве групе су резултат интензивирања пољопривредне делатности и укључују деградацију и ерозију земљишта, губитак генетске различитости, климатске промене, као и избор локације њива и метода обрађивања и припрема њива за сетву. У групу фактора који делују током узгајања спадају деплеција (осиромашавање) хранљивих састојака у земљишту, деплеција (исцрпљивање) воде, загађивање земљишта и воде, стратегије сузбијања штеточина, механизација, као и управљање инпутима (ђубрива, вода и агро-хемикалије). Фактори спољне средине од значаја после жетве су утицаји одлагања остатака и других отпада, транспорта, складиштења и прераде сирове биомасе. Јасно је да ови фактори спољне средине, као резултат интеракције узгајања сирка и животне средине, имају иста или слична дејства као код других усева сличних својстава и намена, при чему сваки од њих може озбиљно ограничити принос и квалитет сирове биомасе [104].

Одрживи пољопривредни систем за узгајање сирка треба не само да осигура сировине за људску и сточну храну, хемикалије и биогорива на економски профитабилан начин, него и да заштити и побољша екосистем [105]. Међу кључним питањима одрживе пољопривредне производње сирка шећерца, али и других сорти сирка, за храну, хемикалије и биогорива су емисије гасова стаклене баште и њихов утицај на климу, као и начин управљања земљиштем [106]. Одговор на ова питања је развој и примена ефикасних метода које ће смањити емисије угљеника у пољопривреди, као што су „прецизна“ пољопривреда, побољшано управљање фертилизацијом; узгајање C₄ култура са већим потенцијалом за секвестрацију угљеника, међу којима је и сирак шећерац, и примена органских ђубрива и алтернативних измена земљишта уместо минералних ђубрива [102, 107]. С обзиром на то да је у данашње време пољопривредни сектор завистан углавном од необновљивих извора енергије, гледано с аспекта целог животног циклуса, један од

изазова за одрживу производњу сирка је и смањење потрошње екстерне енергије [108].

Још увек није добро познато како системи за узгајање сирка генеришу емисије гасова стаклене баште као резултат досадашњих ограничених истраживања [106]. Истраживања ефеката азотног ђубрива, ротације усева и начина коришћења биљних остатака на емисије гасова стаклене баште из производње сирка као енергетског усева указала су да додатак азотног ђубрива значајно повећава емисију азотових оксида, док враћање половине биљних остатака на њиву повећава емисију CO₂, вероватно због повећане хетеротрофне активности микроба [109]. Употреба азотног ђубрива је одговорна за 54% емисије гасова стаклене баште из производње сирка [106]. Коришћењем муља и дигестата, споредних производа обраде комуналних отпадних вода и анаеробне дигестије, уместо азотног ђубрива, постигнут је принос биомасе сирка шећерца сличан приносу добијеном приликом коришћења конвенционалног азотног ђубрива. Међутим, комбиноване директне и индиректне емисије CO₂ еквивалената, рачунатих и по јединици површине и по јединици количине биомасе, ниже су за 14%, односно 11%, у случају употребе муља, односно дигестата у поређењу са применом урее.

Пошто примена сирка у производњи биогорива обично користи необновљиву енергију за рад машина у претходној обради сиркове биомасе, екстракцији шећера и структурних угљених хидрата, хидролизи полисахарида, екстракцији уља, производњи и пречишћавању биогорива и транспорту сировина и дистрибуцији биогорива, њена потрошња се мора узети у обзир приликом процене утицаја сирка на животну средину. Поред тога, енергија утрошена у производњи хемикалија (метанол, агрохемикалије, ђубрива и слично) мора бити укључена у процену утицаја производње сиркове биомасе и њене прераде у биогорива. Такође, неопходно је дефинисати политику, циљеве, задатке, упутства за употребу, одговорне раднике и крајње рокове за сваку фазу узгајања сирка и сваки део постројења за прераду његове биомасе у храну, хемикалије или биогорива. С аспекта прераде сиркове биомасе, потребна је одговарајућа политика која ће имати за циљ смањење или елиминацију сваке емисије у ваздух и водотокове из производног процеса доследним поштовањем оперативних упутстава и захтева добре произвођачке праксе. Тако, на пример, главни циљеви у производњи биодизела су: спречити цурење сирковог уља из постројења за екстракцију, смањити ризик од емисије растварача за екстракцију (*n*-хексан) у ваздух или његово истицање у водоток, елиминисати загађење отпадних вода чврстим отпадом и повећати ефикасност примарних таложника биоаугментацијом, тј. додавањем концентроване и специјализоване популације микроорганизама. Поред тога, важни задаци су превентивно одржавање и хитне поправке на цевима, вентилима, сепараторима и резервоарима, редовна калибрација детектора *n*-хексана, прикупљање и одлагање чврстог отпада компостирањем и смањење садржаја уља у излазној отпадној води.

6.2.2. Анализа животног циклуса биогорива на бази сирка

Да би утврдили користи од производње биогорива из зрна, сока стабљике или багазе сирка са аспекта утицаја на животну средину, истраживачи су анализирали интеракције техничко-технолошких аспеката ове производње и животне средине у току целог животног циклуса биогорива („од колевке до гроба“)

применом ЛЦА методологије, често у комбинацији са тзв. ГРЕЕТ (GREET)* моделом, који подразумева емисију гасова са ефектом стаклене баште, регуларну емисију и примену енергије у транспорту [110] или БЕСС (BESS)** симулационим моделом [111]. Она је, дакле, методолошко средство које се користи за квантитативну анализу животног циклуса производа или активности. По правилу, у анализе применом ЛЦА методологије су укључене све фазе производње и прераде сирка, тј. од гајења сировине до коначне употребе биогорива. Највећи број истраживања уз примену LCA методологије се односи на сирак шећерац као врло перспективну енергетску културу [3, 94, 110–119]. У више истраживања извршено је поређење енвиронменталних утицаја узгајања сирка и других усева, попут кукуруза, пшенице, касаве и шећерних култура или њихових делова, на производњу биоетанола [111, 114, 119]. Треба истаћи да резултати LCA показују велику зависност од избора границе система и методе алокације [94].

Дар (Dar) и сарадници [3] су дали детаљан преглед технологија за производњу биоетанола из сирка шећерца, са посебним освртом на његове предности као сировине у односу на друге усеве, недавна технолошка унапређења у претходној обради и ферментацији, која су довела до повећања приноса биоетанола и веће економске ефикасности укупног процеса, као и аспекте њихове енвиронменталне и социо-економске одрживости. Такође је размотрен напредак заједно са новим поступком производње етанола из стабљика слатког сирка, производње биогаса из сирка шећерца и друштвено-економским аспектима животне средине. Они су закључили да, без икакве сумње, постоје нерешена питања која се односе на узгајање сирка шећерца и његову прераду у биогорива, али да овај усев може прогресивно допринети замени значајног дела фосилних горива потребних да се задовоље растуће глобалне потребе за енергијом. Сирак шећерац има много већи нето енергетски биланс (3,63) него сирак за зрно (1,50) и кукуруз (1,53) [119], а око 1–22 t CO₂eq се може сачувати на основу приноса, метода производње и својстава земљишта [120]. LCA анализом утврђено је да производња и сагоревање горива на бази сирка шећерца, у поређењу са конвенционалним бензином, показују смањење око 50% глобалног загревања (kg CO₂eq), 54% потрошње фосилних горива, 62% еутрофикације, 34% карциногености и 11% екотоксичности [115]. Међутим, потребно је више истраживања у вези са врстом и ефикасношћу технологије производње биоетанола из сирка шећерца, употребом споредних производа попут багазе, приносом усева и променом намене земљишта [11]. Биоетанол на бази сирка шећерца доноси значајно смањење емисија гасова са ефектом стаклене баште у границама од „извора до точкова“ од око 71–72% [3].

У свом свеобухватном прегледу радова који су се бавили проценом животног циклуса биоетанола и биодизела у Кини, користећи ЛЦА анализу, Љу (Liu) и сарадници [94] су квантитативно упоредили утицаје производње биоетанола из сирка шећерца, кукуруза, пшенице и шећерних култура, као и биодизела из нејестивих и отпадних уља на животну средину. У случају производње биоетанола из сирка шећерца, потрошња необновљиве (фосилне) енергије варира у широком опсегу од око 0,5–5 MJ/MJ, али је у већини истраживања мања од 1 MJ/MJ, односно

* ГРЕЕТ – пресловљени акроним GREET од Greenhouse gases, Regulated Emissions and Energy use in Transportation.

** БЕСС – пресловљени акроним BESS од the Biofuel Energy Systems Simulator.

мања од вредности за конвенционални бензин. Процењује се да је удео узгајања сирка шећерца у потрошњи необновљиве енергије око 46% [116]. Током узгајања анализираних усева, азотно ђубриво највише доприноси потрошњи необновљиве енергије, с том разликом што је у случају сирка шећерца потрошња необновљиве енергије (дизела) за рад пољопривредних машина и до 4,7 пута већа од дела који припада азотном ђубриву, вероватно због плодног земљишта [113]. Вредно је указати да биоетанол на бази целулозне сировине има најмању потрошњу необновљиве енергије од свега 0,11–0,63 MJ/MJ. Што се тиче емисија гасова са ефектом стаклене баште, већина истраживања је потврдила да производња биоетанола на бази сирка шећерца генерише мање ових гасова од конвенционалног бензина (око 104 g CO₂eq/MJ) [94]. Фаза производње биоетанола из сирка шећерца генерише само 8 g CO₂eq/MJ [118]. При томе, биоетанол из сирка шећерца и касаве има релативно високе потенцијале ацидификације и фотохемијске оксидације [114]. Ванг (Wang) и сарадници [117, 118] су идентификовали еутрофикацију, ацидификацију и токсичност за људе као три најзначајније категорије фактора спољне средине, осим глобалног загревања, за биоетанол произведен из сирка шећерца и слатког кромпира. Према Љу и сарадницима [94], будући развој индустрије биоетанола у Кини зависиће од употребе непрехрамбених сировина међу којима су сирак шећерац, касава и јатрофа. Ови аутори наглашавају да је за вредновање енвиронменталних утицаја биогорива неопходна процена комплетнијег скупа категорија утицаја, а не само потрошња необновљиве енергије и емисије гасова са ефектом стаклене баште, као и да посебну пажњу заслужују одрживо узгајање и жетва усева.

Ванг и сарадници [118] су користили LCA методологију да би проценили енергетску ефикасност и енвиронменталне утицаје производње биоетанола из стабљика сирка шећерца у Кини, при чему су разматрали узгајање биљке, транспорт биомасе и производњу биоетанола из слатког сока и багазе. Анализа производње биоетанола из сока сирка шећерца је указала на позитиван нето однос енергије од 1,56 и нето добитак енергије од 8,37 MJ/l. Ако се произведени биоетанол употреби као додатак фосилним горивима или их у потпуности замени, уштеди се на емисијама гасова са ефектом стаклене баште око 10 t CO₂eq/ha. Овој уштеди доприносе првенствено примена високоприносних сорти и хибрида и бољих начина узгајања, као и висок принос биомасе. Најзначајнији негативни енвиронментални утицаји били су токсичност по људе, еутрофикација и ацидификација. На резултате анализе значајно су утицале методе расподеле инвентара, начини поновне употребе џибре и приноси сировина. Поновна употреба џибре као горива за производњу паре и боље методе узгајања уз контролу губитка ђубрива могу значајно допринети повећању енергетске ефикасности и смањењу енвиронменталних утицаја производње биоетанола из стабљике сирка шећерца. Џај и сарадници [2] су анализирали више сценарија за производњу биоетанола из сока стабљике сирка шећерца уз коришћење багазе као чврстог горива или извора целулозе за додатну производњу биоетанола. Ова анализа је показала различито коришћење енергије и емисије гасова стаклене баште „од извора до точка“ због разлика у коришћеним изворима енергије и интензитету употребе ђубрива у узгајању сирка и разлика у процесима производње биоетанола. Сви сценарији су постигли значајне уштеде фосилне енергије. У поређењу са емисијом гасова стаклене баште из бензина, биоетанол добијен из сирка за зрно смањио је емисију гасова стаклене баште „од

извора до точкова“ када је влажна или сува цибра била споредни производ, а природни гас коришћен као гориво у процесу. Међутим, појачане иницијативе да се сирак користи за производњу горива могу повећати тржишну потражњу за овим усеом. Због могућих дужих суша и врућина удружених са климатским променама, сирак шећерац ће, као усев који ефикасно користи воду, вероватно у наредним годинама бити популарнији као сировина за производњу биогорива. Кафри (Caffrey) и сарадници [14] су у анализи производње биоетанола од сирка шећерца „од колевке до гроба“ варирали производ од комплетне производње биоетанола до биомасе која је коришћена као целулозна сировина. Сви примењени сценарији показали су висок ниво еутрофикације и оштећења озонског омотача због велике потрошње дизела у гајењу сирка и производњи ђубрива и агрохемикалија, али у свима њима, биоетанол има мањи степен потрошње фосилних горива и ствара мању количину чврстог отпада у односу на бензин. Због тога се производња биоетанола из сока сирка шећерца може третирати као изводљив процес. Сличан резултат је добијен на основу функције вероватноће енвиронменталних преференција за 18 различитих сировина, која је развијена стохастичком вишекритеријумском анализом и ЛЦА методологијом [121]. Узимајући у обзир пет критеријума, и то: цену биомасе, удаљеност испоруке, принос шећера, време жетве и јединствену оцену енвиронменталне преференције, ова анализа је показала да је у САД-у биомаса сирка најпожељнија сировина за биорафинерије.

Агуилар-Санчез (Aguilar-Sanchez) и сарадници [112] су применили ЛЦА методологију ради процене потенцијалних утицаја на животну средину и енергетску ефикасност производње биоетанола из сирка шећерца. Оцењена су четири сценарија, при чему се први односио на производњу биоетанола из сока стабљике, други и трећи су укључили когенерацију енергије и топлоте из багазе у једном или комбинованом циклусу, док је четврти базиран на производњи биоетанола из сока и биомасе суве стабљике. Четврти сценарио се показао најмање прихватљивим због највеће потрошње енергије и хемикалија у припремној фази багазе и лоших енвиронменталних показатеља. Први сценарио је захтевао више енергије фосилних горива од оне која је створена, док су други и трећи сценарио били независни од фосилне енергије. Најбоље опције, и енергетски и енвиронментално, јесу други и трећи сценарио, који су спојили производњу биоетанола са конегерацијом енергије и топлоте. Једино ова два сценарија генеришу више енергије него што потроше, а највећи нето енергетски однос од 1,9 има трећи сценарио са когенерацијом у комбинованом циклусу. У погледу глобалног загревања, трећи сценарио ублажава емисије гасова са ефектом стаклене баште за 16% у односу на референтно фосилно гориво. У прва три сценарија, узгајање сирка шећерца генерише највеће емисије због производње и употребе агрономских инпута као што су ђубрива и хербициди. У свим сценаријима, енергетски најзахтевније фазе су узгајање сирка шећерца и дестилација биоетанола.

Вортман (Wortmann) и сарадници [111] су упоредили потенцијални принос биоетанола, ефикасност коришћења енергије и емисију гасова са ефектом стаклене баште за сирак шећерац, сирак за зрно и кукуруз за седам година гајења на сушним локацијама у Небраски, при чему су оцењени утицаји сорте сирка, сетвене норме и количине азотног ђубрива. Принос шећера сирка шећерца није зависио од сетвене норме и количине азотног ђубрива у шест од седам сезона узгајања, с тим што је принос шећера повећан за 19% у једној години. У поређењу са житним усевама,

израчунати принос етанола и нето принос енергије су били мањи за 33% и 21%, с тим што су средњи нето приноси енергије сорте сирка шећерца која рано сазрева и житних усева били међусобно упоређиви. Такође, средњи однос произведене енергије у биоетанолу према укупној уложеној енергији био је 23% мањи за сирак шећерац у односу на житне усеве. Просечне емисије гасова са ефектом стаклене баште у животном циклусу сва три усева биле су значајно мање (53–69%) у поређењу са бензином. За израчунавање емисија гасова са ефектом стаклене баште (рачунате као CO₂eq) коришћена је ЛЦА метода комбинована са БЕСС симулационим моделом. У овој анализи, претпостављене су ефикасне примене споредних производа производње биоетанола из житних усева и враћање багазе сирка шећерца на оранице, али са занемарљивим утицајем на органски угљеник у земљишту и без икаквих енергетских кредита. Ова истраживања су показала да сирак шећерац није конкурентан житним усевима у производњи биоетанола због мањег и укупног и нето приноса биоетанола по хектару. Да би се побољшао статус сирка шећерца као сировине за биоетанол у односу на сирак за зрно и кукуруз, потребне су сорте са већим приносом шећера и ефикасна употреба багазе. Оцена одрживости производње биогорива (биоетанол, биодизел) из девет усева, која укључује девет индикатора одрживости једнаког значаја, показала је да сирак шећерац, шећерна трска и палмино уље најефикасније користе земљу, воду, азот и енергетске ресурсе, док је употреба пестицида била релативно мала у поређењу са произведеном нето енергијом [122]. У поређењу са фосилним горивима, смањење емисије гасова стаклене баште за сва добијена биогорива значајно је и без промене начина коришћења земљишта.

Трговина биогоривима између САД-а и Кине је, до пре пар година, имала експоненцијални раст. Имајући у виду значај ове трговинске размене за обе државе, Ванг и Ченг (Cheng) [110] су спровели ЛЦА ове трговине, комбинованим са тзв. ГРЕЕТ моделом у границама „од извора до пумпе“, у циљу поређења емисија гасова са ефектом стаклене баште из биоетанола произведеног у Кини на бази пет различитих сировина, укључујући и сирак шећерац, са емисијама из етанола из САД-а. Биоетанол произведен од сирка шећерца захтева много већу потрошњу фосилне енергије него биоетанол произведен из других сировина, јер поступак цеђења сока сирка шећерца помоћу екструдера троши пуно електричне енергије. Емисија гасова са ефектом стаклене баште се процењује на 54–234 g CO₂eq/MJ. Емисија гасова са ефектом стаклене баште етанола који се увози из САД-а мања је за 34% од емисија ових гасова при сагоревању биоетанола произведеног у Кини из сирка шећерца, кукуруза и касаве. Биоетанол произведен из сирка шећерца има енергетски однос мањи од један и највеће емисије гасова са ефектом стаклене баште процењене у границама „извор-пумпа“. Закључено је да ће коришћење етанола увезеног из САД-а смањити емисију гасова са ефектом стаклене баште у просеку за 34,21 g CO₂eq/MJ.

Осим производње биоетанола, нема радова који се баве проценом животног циклуса других биогорива добијених из сирове биомасе, као што су биодизел или млазно биогориво, применом ЛЦА методологије, и само један рад за биоводоник из сирка шећерца [123]. Љу и сарадници [94] дали су детаљну анализу утицаја производње биодизела на животну средину у Кини, али се она не базира на сировој биомаси, већ на отпадним уљима. Већина анализираних студија није отишла даље од процена емисија гасова са ефектом стаклене баште и енергије. С аспекта ових утицаја, међу различитим биогоривима која се користе у друмском саобраћају у

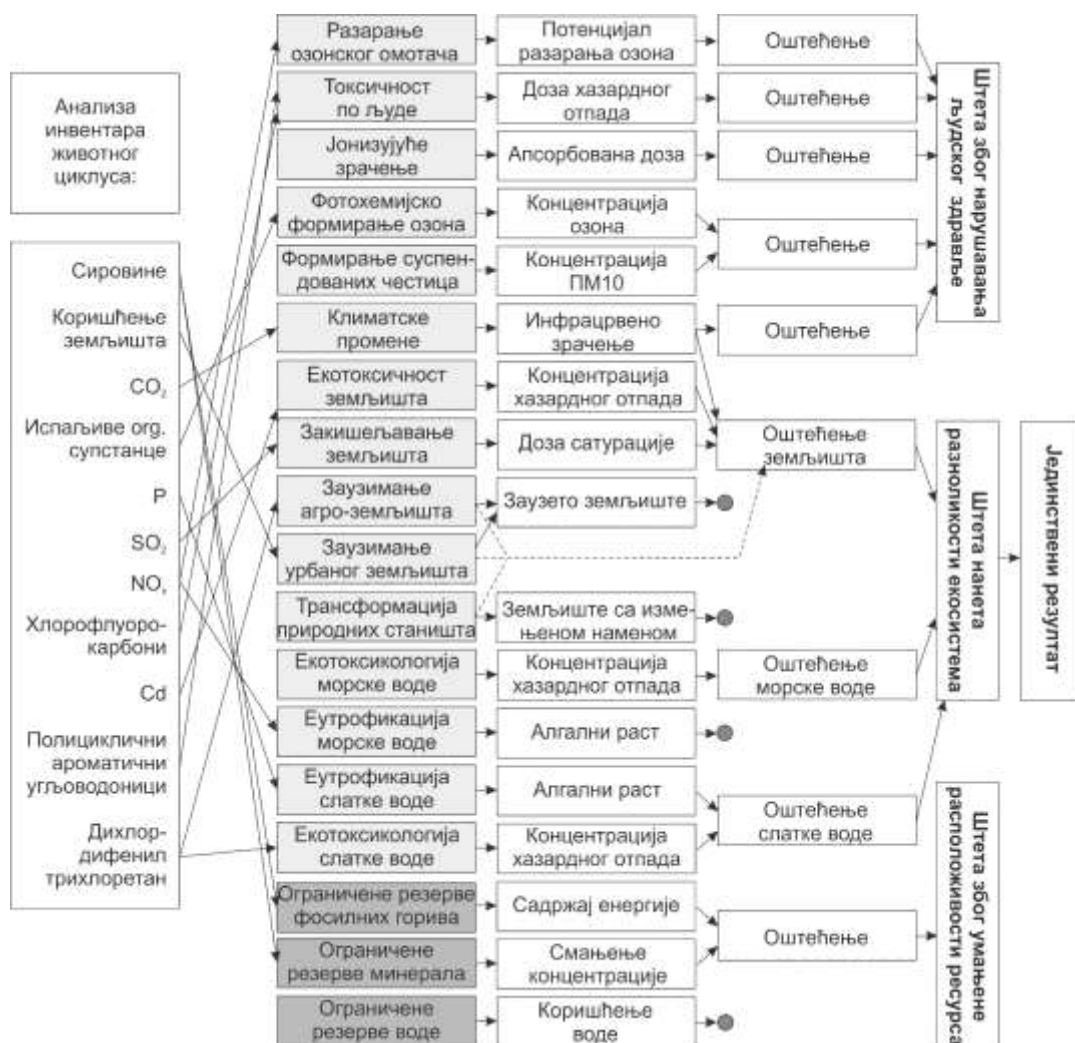
Кини, најбољи избор је биодизел добијен из уљане репице или соје, а затим биоетанол добијен из касаве или шећерне трске [124]. Доња топлотна моћ биодизела (38 MJ/kg) већа је од вредности за биоетанол (27 MJ/kg) [124]. Сиркова биомаса (лигноцелулозни део) је већ коришћена за добијање млазног биогорива [9], али још увек нема процене животног циклуса ове врсте биогорива. Истраживања енвиронменталних утицаја млазног биогорива из других сировина показала су да, у поређењу са фосилним млазним горивом, оно има нешто већу вредност топлотне моћи и значајно мању емисију гасова са ефектом стаклене баште [98–100]. Америчка агенција за заштиту животне средине је нагласила да биодизел, било као гориво за дизел моторе или као лож уље за грејање, произведен трансестерификацијом сирковог уља, као и друга горива (на пример, обновљиви дизел и млазно биогориво) произведена хидротритингом, испуњавају захтев за напредна биогорива и дизела на бази биомасе о смањењу гасова стаклене баште од 50%, као и захтеве Стандарда за обновљива горива [125]. ЛЦА методологија примењена за процену енвиронменталних утицаја и енергетских перформанси биоводоника добијеног из стабљике сирка шећерца, пшеничне сламе и куване коре кромпира показала је смањење емисије гасова стаклене баште изнад 52% у поређењу са дизел горивом и производњом водоника из парног реформинга метана [123]. Ако се копроизводи не узму у обзир, односи емисије гасова са ефектом стаклене баште и енергије су упоредиви за тестиране сировине. Спроведена анализа ЛЦА методологијом показује, међутим, да приноси копроизвода морају да буду укључени у избор сировина за добијање биоводоника.

6.2.3. Индикатори категорија утицаја на животни циклус

Током квантитативне анализе животног циклуса производа ЛЦА методологијом израчунава се резултат инвентара, при чему је попис инвентара обично веома дугачак списак емисија, потрошених ресурса и слично, што отежава тумачење ове листе. Као помоћ у тумачењу резултата анализе животног циклуса производа, осмишљена је РеЦиПе (ReCiPe)* методологија, која трансформише дугачку листу резултата инвентара животног циклуса у ограничени број резултата индикатора који изражавају релативну јачину једне категорије утицаја на животну средину. РеЦиПе метод је настао комбинацијом и усавршавањем две популарне методе оцене утицаја животног циклуса: СМЛ2000 (CML2000)[#] и Еко-индикатор (Еco-indicator), а од осталих метода разликује га могућност вредновања утицаја како на међупозицијама, тако и на крајњим позицијама механизма животне средине. У већини категорија на међупозицијама, укупан утицај елементарног тока се исказује у односу на еквивалентан утицај референтног елементарног тока. На пример, у оквиру утицаја „глобално загревање“ утицај сваког гаса са ефектом стаклене баште се исказује збирно кроз еквивалентан утицај референтне супстанце, која је у овом случају CO₂ [126]. Индикатори се одређују на нивоу средњих – на међупозицијама (18 индикатора) и крајњих (3 индикатора, тј. штете по људско здравље, екосистеми и расположивост минералних ресурса) тачака (сл. 6.12). Као основу за моделовање, РеЦиПе користи механизам заштите животне средине који се посматра као низ

* РеЦиПе – пресловљени акроним од ReCiPe, који представља иницијале институција који су дали главни допринос развоју методологије: RIVM and Radboud University, CML и PRÉ Consultants.

[#] ЦМЛ - пресловљени акроним CML од Centrum voor Milieuwetenschappen in Leiden.



Сл. 6.12 Однос између параметара индикатора животног циклуса (лево), средњег показивача (средња) и индикатора крајње тачке (десно) у ReCiPe 2008 (адаптирано према [129])

утицаја који заједно могу генерисати одређени ниво штетног утицаја на поједине аспекте енвиронменталног система у крајњим тачкама. Следствено томе, овај модел може претворити категорије утицаја на међупозицијама у крајње категорије. Међутим, од 18 индикатора на међупозицијама, само два од њих, еутрофикацију морске воде и коришћење воде, није могуће мерити на нивоу индикатора на крајњим позицијама механизма животне средине. То показује да метод није усавршен до те мере да омогући вредновање свих утицаја животног циклуса на крајњим позицијама. Међународни институт за одрживи развој препоручио је ReCiPe модел за израчунавање индикатора категорије утицаја на животни циклус и утврђивање штете или добробити по животну средину као последице примене политике Европске уније у вези биогорива [127]. Једна од категорија, смањење резерви воде, посебно је важна због огромних количина воде потребних за производњу сировина, као што је сирак шећерац, и рад биорафинерија, при чему је укупна потрошња воде у

биорафинеријама много мања него при узгајању усева. Осим производње сировина и рада биорафинерија, ђубрива која се користе за узгајање биљне сировине могу, такође, допринети исцрпљивању воде [127]. Биорафинерије биодизела углавном су мање интензивне по потрошњи воде од биорафинерија етанола [128].

6.3. Друштвено-економске предности

Поред својих потенцијалних енвиронменталних предности у поређењу са класичним горивима, биогорива могу донети и друге друштвено-економске користи. Процена њихових друштвених и економских утицаја је, међутим, посебно сложена због чињенице да њихова производња служи само као индиректан начин постизања примарних циљева смањења зависности од фосилних горива и ублажавања климатских промена. Такође, сложеност ових утицаја огледа се и у повезаности тржишта биогорива са тржиштима хране и енергената, мада производња биогорива из усева која се користе у производњи хране има већи утицај на цену хране него на цену енергије [8]. Негативан утицај производње биогорива на људску заједницу може се појавити због недовољног финансирања, мале запослености или здравствених последица. Ипак, одговоран и одржив развој биогорива може допринети смањењу сиромаштва у многим земљама у развоју и побољшању руралног развоја широм света [8]. Тако, маргинално или деградирано земљиште може побољшати услове за живот сиромашним деловима становништва у руралним подручјима, укључујући многе пољопривредне активности које могу да обављају особе женског пола. На маргиналном земљишту, у условима недостатка воде, високих температура, ограничавања раста, доступности хранљивих састојака и ниског приноса, прехранбени усеви могу пропасти док се усеви, као што је сирак шећерац, могу узгајати као сировина за производњу биогорива [1].

Без обзира на њихов значај, друштвено-економски аспекти производње и прераде сирове биомасе су ретко анализирани [5, 7, 130]. У принципу, не очекује се да ће узгајање и прерада сирка шећерца имати веће негативне ефекте по здравље људи и радне услове у поређењу са гајењем и прерадом других усева. Генерално, резултати досадашњих истраживања утицаја производње биогорива на људско здравље, као што су цитотоксичност, упале, хистопатолошка запажања, биохемијски ефекти и општа токсичност, прилично су супротстављени и неуверљиви [3]. Токсичност биодизела и његових емисија се креће од мање токсичне до токсичности дизела [131, 132]. До сада су мало истраживани еко-токсиколошки ефекти биогорива, а доступне студије не пружају довољно доказа о потенцијалним штетним ефектима биогорива на здравље људи и животну средину [133, 134].

Користећи анализу улаза и излаза, Лечон (Lechón) и сарадници [130] су размотрили друштвено-економске утицаје повезане са циљевима производње и употребе биоетанола из шећерне трске и сирка за зрно и биодизела из смеше биљних и отпадних уља и животињских масти, који су утврђени у Уругвају, тако што су проценили повезане бруто и нето ефекте производње роба и услуга, додату вредност, отварање нових радних места у руралним и не-руралним областима, национални платни биланс, енергетску сигурност и пореске приходе. Када је у питању додата вредност, прво место међу разматраним биогоривима заузима биоетанол из шећерне трске (431 милион америчких долара у 2018. години), а следи биоетанол из сирка за зрно (683 милиона) и биодизел (544 милиона). Што се тиче отварања нових радних

места, око 13% нових радних места настаје као резултат производње биоетанола од шећерне трске, а 9% у производњи биоетанола од сирка за зрно и само 7% у производњи биодизела, од чега на рурална подручја отпада 13%, односно 6% у случају биоетанола од шећерне трске, односно биодизела. Према томе, иако су трошкови производње биогорива већи од трошкова производње фосилног горива, када се економским ефектима на пореске приходе и платни биланс додају претходни друштвено-економски утицаји, укупна корист од биогорива надокнађује додатне трошкове. Међутим, ова ситуација се може изменити у будућности као резултат промена трошкова производње биогорива, фискалне политике, као и разлика у ценама увоз/извоз. Доносиоци одлука не би требало да занемаре енвиронменталне предности које произилазе из употребе биогорива, али и потенцијалне негативне утицаје на безбедност хране. Студија случаја социо-економских импликација на развој биогорива у Уругвају показала је да биоетанол и биодизел добијени из шећерне трске и сирка имају значајне социјалне користи, као што су запошљавање, децентрализација, порески приходи, платни биланс и енергетска сигурност.

Сринавас Рао и сарадници [5] анализирали су више важних социјалних аспеката производње биогорива из сирка, попут закупа земљишта за производњу биоенергије, послова у биоенергетском сектору, промене утицаја на запосленост и приступа савременим енергетским услугама. Генерално, употреба биоенергетских усева за производњу биогорива у будућности зависиће од правилног планирања политике закупа земљишта и политике посредовања. Надметање око плодног земљишта и захтеви за већом продуктивношћу сировина за биогорива биће велики проблем у будућности због могуће жеље пољопривредника и малих власника имања за већим накнадама. До сада, друштвени утицај велике производње биогорива није озбиљно проучаван. Развој специјализованих технологија и сеобе малих пољопривредника уз напуштање бављења пољопривредом и чувања стоке или изнајмљивање своје плодне земље за гајање сирка и шећерне трске ради производње биогорива могу проузроковати пораст цене земљишта. Рурална економија се може побољшати запошљавањем људи у пољопривредном сектору, јер слично као код осталих усева, гајање сирка ће вероватно утицати на запосленост на фармама. На овај начин би се остварио локални развој и индустријска конкурентност. Такође, биоенергија на бази сирка може пружити велике могућности за развој модерних енергетских услуга у оквиру пољопривредних активности, прераде производа и производње биогорива. Посебно је значајна употреба багазе сирка као агроиндустријског отпада у облику брикета или пелета као чврстог горива, што јој додаје комерцијалну, енвиронменталну и друштвену вредност [135].

Као и у случају шећерних или скробних усева, примена сирка као сировине за производњу биогорива довешће до сукоба са његовом употребом као хране у регионима у којима он служи као вишенаменска сировина која се истовремено користи за производњу хране за људе, сточне хране и горива. Овај проблем се може ублажити или потпуно решити спровођењем одговарајуће политике која ће увести најбољу праксу управљања, стандарде и критеријуме одрживости. Међутим, треба нагласити да он није у потпуности решен чак ни у случају биогорива друге генерације произведеним из непрехрамбених сировина због индиректних промена у коришћењу земљишта и могућих огромних захтева међународног тржишта за енергијом у поређењу са пољопривредом [5].

У случају производње и употребе сирка, као и за друге усеве, велики значај има политика влада. Због важности биогорива не само на националном нивоу, владе многих земаља дефинисале су циљеве њихове производње у складу са климатским променама и обезбеђивањем енергетске сигурности. Политика Европске уније у области трговине утиче на поспешивање производње биогорива уз смањење подстицаја и могућности извоза у земље ван ЕУ. Подршка производњи биогорива укључена је и у оквиру заједничке пољопривредне политике, која се огледа у предвиђеним премијама за узгајање енергетских усева. Политика САД о биогоривима слична је оној у ЕУ и мотивисана бројним интересима, као што је смањење зависности од увоза фосилних горива, смањење емисија гасова са ефектом стаклене баште и повећање захтева за узгајањем енергетских усева [8]. Три главна инструмента ове политике о биогоривима у САД односе се на мере извоза, унутрашњу подршку и субвенције за потрошњу, а уведена су ослобађања од пореза и субвенције за мешање етанола са бензином. Сматра се да политика о биогоривима, са напретком у пољопривредним технологијама, може да утиче на задовољење растућих светских потреба за храном и енергијом, уз очување квалитета животне средине [21]. Пошто цена произведеног биогорива јако зависи од цене усева, креатори политике о биогоривима, који имају главни утицај на формирање цене већине пољопривредних култура, морају о томе водити рачуна.

6.4. Могућности побољшања производње биогорива на бази сирка

Потреба за смањењем емисија угљеника и многе неизвесности везане за фосилна горива (нестабилна цена, ограничене резерве) довели су до пораста производње биогорива из различитих сировина. Сирак је једна од водећих потенцијалних сировина за производњу биогорива, која се може произвести на маргиналним земљиштима у условима ограничења воде у свету [136]. Поред доступности маргиналног земљишта, на одрживост велике производње биоенергетских усева, па и сирка шећерца, значајно утичу климатски услови и локални водени ресурси [137]. Сирак, а посебно енергетски сирак и сирак шећерац, има значајно већу биолошку продуктивност уз велику прилагодљивост и мале потребе за ђубривима, агрохемикалијама и енергијом, што омогућава његову широку дистрибуцију и чини га перспективним енергетским усевом [138, 139]. Постојеће технологије производње обновљивих извора енергије које користе растворне шећере, скроб, целулозу и хемицелулозу из биомасе сирка имају добре резултате у производњи етанола прве и друге генерације [140]. С друге стране, производи и резултати иновативних истраживања и изградња производних капацитета допринеће даљем порасту значаја сирка. Један иновативни приступ је производња биоетанола и микробног уља у две узастопне ферментације, при чему се угушћени сок сирка шећерца користи као почетна хранљива подлога, док се течна цибра, која заостаје после дестилације етанола, користи као хранљива подлога за олеагинозне микроорганизме у другој ферментацији. [65, 141]. Добијено уље може, затим, да се употреби за производњу биодизела. Преглед могућности за унапређење производње биоетанола из сирове биомасе дат је у табели 6.3. Јасно је да ове могућности постоје у свим фазама укупног процеса, укључујући побољшања сорти, производног соја микроорганизма, претходне припреме, хидролизе и ферментације.

Табела 6.3 Могућности унапређења производње биоетанола из сирка

Фаза производње	Процес	Напомена	Извор
Претходна обрада	Ситњење (дробљење, сецкање, млевење)	Величина честица утиче на њихову специфичну површину; ситније честице обезбеђују већу ефикасност алкохолне ферментације за 5% од крупнијих	[142, 143]
	Сецкање и сортирање делова	Значајан део биомасе сирка не мора бити подвргнут претходној обради, што ће поједноставити технолошки поступак и смањити капиталне трошкове	[63]
	Љуштење (декортикација)	Одстрањивање спољних делова зрна (10–30%), што смањује садржај влакана, масти и фенолних једињења, а повећава садржај скроба, доприносећи већем приносу биоетанола	[144, 145]
	Клијање	Проклијала зрна дају већи принос биоетанола и скраћује ферментацију због деловања ензима из зрна на скроб, протеине и ћелијске зидове	[146]
	Флекичење паром	Повећава осетљивост пахуљица током утечњавања и даје 40% више биоетанола од целих зрна	[147]
	Наткритично CO ₂ екструдирање	Ефекат екструдирања зрна, које побољшава доступност и брзину конверзије скроба, још више се појачава убризгавањем наткритичног CO ₂	[148]
	Микробиолошки третман на чврстој сировини	Фунгални третман повећава принос лигнолитичких ензима, што повећава степен разградње лигнина, са високом селективношћу, смањује губитак целулозе и повећава принос шећера у каснијој ензимској хидролизи	[149]
	Детоксификација	Уклањање инхибитора из хидролизата адсорпцијом	[150]
Ферментација	Ферментација на чврстим подлогама	Омогућава доступност слободних шећера и неструктуралних угљених хидрата лигноцелулозног дела биомасе и багазе сирка шећерца; анаеробни процес је исплатив, троши мање енергије за претходну припрему стабљика, комбинује дестилацију и алкални третман и генерише мање количине отпадних вода Примена нових типова биореактора	[151–153]
	Употреба реактора од специјалних материјала у претходној обради	Коришћење реактора од нерђајућег челика у претходној обради сирове биомасе сумпорном или фосфорном киселином	[154, 155]

Табела 6.3 Наставак

Фаза производње	Процес	Напомена	Извор
Ферментација	Употреба екзогенних ензима	Третман ољуштеног или целог зрна протеазама пре утечњавања повећава принос биоетанола и скраћује време ферментације	[145, 156]
		Производња слободног аминокиселиног азота из зрна сирка	[157]
	Толерантност према производима хидролизе који инхибирају микроорганизме	Развој и примена сојева који су отпорни на инхибирујуће дејство фурфурала, 5-ХМФ, сирћетне киселине и заосталих разблажених киселина из хидролизата	[158, 159]
	Побољшано ошећеравање (сахарификација)	Истовремено коришћење више ензима	[160, 161]
		Истовремена продукција целулаза и ферментација	[162, 163]
		Коришћење сурфактаната који побољшавају целулитичку активност	[164]
		Развој миркобних сојева који продукују ензиме и етанол (рекомбинантни сој <i>S. cerevisiae</i>)	[165]
	Алкохолна ферментација при врло високој концентрацији шећера ^a	Захтева побољшане сојеве квасаца који продукују биоетанол при високој концентрацији шећера (250 g/l)	[166, 167]
		Повећава се концентрација биоетанола (15-18%), што смањује капиталне (због мањих размера опреме), оперативне (мања запремина течности која се обрађује, лакша дестилација) и трошкове енергије	[168, 169]
Модификације сирка	Генетски модификовани сирак	Упрошћавање процеса	[3]
		Елиминисање потребе за детоксикацијом хидролизата, креирање потентнијих сојева који ферментишу пентозе и хексозе у исто време и на повишеној температури, смањење потрошње воде, повећање приноса и концентрације биоетанола и избегавање употребе целулаза	
		Развој хибридних сорти са високим приносом, отпорних на сушу и штеточине	[170]
		Сорте са мањим садржајем амилозно-липидних комплекса, да би се олакшала желатинизација и хидролиза скроба	[171]
		Нови фенотип сирка "смеђи мидриб" са малим садржајем лигнина, из којег се хидролизом не продукују инхибитори квашчеве ферментативне активности	[172, 173]

Табела 6.3 Наставак

Фаза производње	Процес	Напомена	Извор
Модификације микробних сојева	Генетски модификовани сојеви квасаца и бактерија	Развој мутаната толерантних на вишеструке стресне факторе (високе концентрације шећера и етанола) уз високу ефикасност ферментације Мутагенеза и еволутивни инжењеринг квасаца <i>S. cerevisiae</i> Кондиционирање квасаца на инхибиторе који настају током силирања сирка шећерца Развој мутаната толерантних према фурфуралу, 5-ХМФ и другим инхибиторима микробног раста Примена сојева квасаца са способношћу флокулације, који се брзо таложе из ферментационог медијума	[174-176] [177] [178] [179] [180–182]

^a Very high gravity (VHG) fermentation.

Сирак шећерац, као цела биљка, показује велики потенцијал као сировина за производњу биоетанола [183]. Калеђари (Callegari) и сарадници [184] сматрају биоетанол на бази сирка шећерца врло интересантним производом због високог приноса шећера по јединици површине земљишта и малих трошкова обраде. Да би сирак шећерац добио још више на значају треба решити неке његове недостатке, као што су природна сезонска доступност, ограничен рок искоришћавања, велика потреба за радном снагом и брзо смањење садржаја шећера у стабљини уколико се касни са цеђењем, разградња шећера током складиштења, значајни трошкови превоза сировине до места прераде, могућа контаминација током алкохолне ферментације и друго [3]. Даља истраживања би требало усмерити на повећање приноса биоетанола (рачунато на јединицу површине коришћеног земљишта) кроз побољшање агрономских мера, примену ефикаснијих техника екстракције сока и искоришћење осталих делова биљке (лишћа, метлице и багазе) за добијање биоетанола прве, друге и треће генерације, што захтева примену побољшаних постојећих и развој нових технологија претходне обраде сирове биомасе и производње биоетанола [183]. Од агрономских мера, посебно значајне су: оптимизација размака између редова [185], време сетве и жетве [186, 187], метода жетве, временски интервал између жетве и процесирања [187], закидање метлица (topping) [186] и примењене количине азота [188–191]. Побољшање се може постићи и узгајањем нових сорти и хибрида сирка шећерца намењених одређеним регионима [192–194].

Иновативна истраживања ће помоћи унапређењу производње биогорива из биомасе сирка по свим расположивим путевима или допринети развоју нових процеса. У случају производње биодизела, потребна су даља истраживања како би се разјаснила кинетика трансестерификације сировог уља и оптимизовала ова реакција у односу на врсту и концентрацију алкохола и катализатора, тип реактора и температуру реакције. Нарочито је важно тестирати јефтине, активне и стабилне чврсте катализаторе добијене из природних или отпадних извора у континуалним условима извођења реакције. Унапређење производње млазног биогорива, која ће

смањити трошкове његове производње и уштедети енергију, зависи од синергијских напора у свим областима, укључујући узгајање сирка, екстракцију уља или шећера, сам процес синтезе биогорива и синтезе копроизвода с додатом вредношћу [101]. Да би потенцијал сирка за продукцију биогаса (метана) био боље искоришћен, потребно је побољшати технологије за узгајање и жетву биомасе и методе биоразградње лигноцелулозне биомасе развојем једноставнијих, приступачнијих и економичнијих технологија [195]. Комерцијално коришћење биомасе сирка за производњу био-уља, био-угља и сингаса у будућности суочаваће се са значајним изазовима у појединим производним фазама, као што су ликвефакција, гасификација и пиролиза. Притом, производња сингаса често није технички погодна, због сложених поступака његове надоградње у вредније производе [184]. Због тога је потребно стално побољшавати њихову ефикасност, уз држање под сталном пажњом могућности добијања високо вредних споредних производа из биомасе сирка. На пример, постоји потреба за дубљим истраживањем поступка прераде биомасе сирка технологијом хидротермичке ликвефакције, да би се у потпуности разумели њени механизми, проценили њена енергетска ефикасност и бенефити и одабрали најбољи критични услови рада, као што су температура, притисак и почетни однос биомаса/воде који обезбеђују бољи принос производа. Пошто производи течно гориво које има сличне хемијске компоненте као конвенционално дизел гориво, брза пиролиза биомасе сирка уз додатну обраду добијеног био-уља повољнија је од трансестерификације сирковог уља. Међутим, потребан је важан помак који ће подржати широку комерцијалну примену течних производа пиролизе као алтернативу нафти. Поред тога, иако ова метода ефикасно разбија биомасу сирка, производи добијени из целе биомасе имају мали потенцијал да буду економски интегрисани у тренутне ланце снабдевања горивом и хемикалијама [196]. Напредак се може постићи коришћењем фракција биомасе сирка, као што су целулоза и лигнин или интегрисањем нових хемикалија у процес пиролизе. Због тога су потребне иновације у погледу хемијског раздвајања и сужавања расподеле производа прераде биомасе сирка у циљу добијања специфичнијих, чистијих и вреднијих производа. Гасификација биомасе сирка има велики потенцијал за производњу не само енергије, већ и разних биогорива и биохемикалија. Технички изазови за велику производњу биогорива овим процесом укључују повећање енергетске ефикасности система и развој ефикасних технологија за пречишћавање произведеног гаса и његово претварање у друга вредна биогорива и биохемикалије. Спора пиролиза и торефакција биомасе сирка имају, такође, значајан потенцијал за ревитализацију руралне економије, јер биомаса, генерално, може бити значајан извор топлоте за руралне регионе. Ове технологије су примамљиве због њихове способности раста и смањеног интензитета процеса, што их чини бољим за мање производње. Вишеструке користи од торефакције ће постати очигледне када се испуне сви потребни услови за широку комерцијалну употребу био-угља. Међутим, да би се постигла успешна комерцијализација, процеси торефакције и пелетирања треба да буду оптимизовани.

Без обзира на врсту биогорива, његов високи принос је одлучујући за смањење трошкова производње. Наиме, како су биогорива роба, за одржавање профитабилности производног процеса сви трошкови морају бити мали. Стога је важно минимизирати употребу хемикалија за претходну обраду, као и нутриената који се додају хранљивој подлози. Високи приноси биогорива из лигноцелулозне биомасе биолошком конверзијом захтевају значајан трошак за ензиме, као и велике

капиталне и оперативне трошкове за претходну обраду и ензимску хидролизу [197]. Будуће истраживачке активности требало би да открију нове методе које ће смањити трошкове производних ензима, елиминисање или уклањање инхибитора ферментације, сужавање дистрибуције производа и микробне сојеве који истовремено ферментишу шећере или хидролизују целулозу док ферментишу шећере [198]. Стога, главне шансе су у смањењу потребе за ензимима побољшањем претходне обраде биомасе сирка и употребом јефтиног рециклисања и јако ефикасних ензима. Поред тога, за превазилажење проблема везаних за лигноцелулозну биомасу и снижење цене биогорива треба користити производне микроорганизме који продукују јако активне ензиме у анаеробним условима и ефикасно ферментишу шећер, обезбеђујући велике приносе и концентрације биогорива.

На основу тренутног стања технологије, ни термохемијски ни биолошки процес конверзије нема јасну предност у погледу трошкова [199]. Међутим, термохемијска метода има мањи број фаза и краће време обраде од биолошке конверзије [200]. Поред тога, биогорива добијена термохемијском методом су компатибилна са конвенционалним фосилним горивима и могу се увести у исти систем дистрибуције. Стога се чини да је комерцијализација термохемијских процеса конверзије поузданија од процеса биолошке конверзије упркос неким нерешеним питањима која би требало решити даљим истраживањима, као што су правилан избор реактора, оптимизација услова реакције, развој ефикаснијих катализатора процеса сепарације производа и вредних споредних производа, које су изводљиве и одрживе у индустријској производњи.

Очекује се да ће се нове технологије које синергистички комбинују различите процесе конверзије и пружају више производа, зване биорафинерије, бавити техничким и економским препрекама постојећих процеса конверзије биомасе. Ови нови процеси потребни су за систематску надоградњу биогорива у транспортна горива пожељног квалитета, истовремено производећи друге вредне споредне производе који побољшавају економичност биорафинерије. Биорафинеријама ће бити потребан развој или унапређење саставних процеса, да би се оптимизовао интегрисани систем, а они ће обезбедити топлоту и електричну енергију, бар, за енергетску самодовољност.

Кључ успешне примене биогорива је доступност сировина у великом и одрживом обиму и са ниском ценом. Побољшани приноси и смањени трошкови засада или превоза промовисали би комерцијализацију процеса производње биогорива. Због тога, посебна улога припада биолозима и пољопривредним инжењерима који би требало да оптимизују пожељна својства биомасе, а да не угрозе способност биљке сирка да расте у различитим окружењима. Изазови који се односе на сировине на бази сирка укључују узгајање нових сорти, побољшање технике сетве и жетве и смањење непожељних компоненти које утичу на индустријску прераду [201]. Природна генетска варијација је могућност побољшања биоенергетских својстава (и ензимских и термохемијских) сирка. Напредак у разумевању и манипулисању генетских путева који утичу на различита значајна својства сирка несумњиво ће допринети повољним изменама с аспекта трошкова производње биогорива. Поред тога, управљање пољопривредним активностима, као што су избор врсте ђубрива, времена жетве или складиштење биомасе, критично

утиче на својства биомасе и, на крају, на животни циклус целокупног система. Конзервацијска пољопривреда је могући одрживи систем производње сирка шећерца као сировине за производњу биогорива нарочито на маргиналним земљиштима у полусушним регионима, јер она побољшава квалитет земљишта, смањује емисију CO₂ и повећава принос сирка [202]. Погодност је могућност успешног коришћења пречишћене урбане отпадне воде у гајењу биоенергетског сирка у сушним регионима [203]. Ово ће имати значајне импликације у диверзификацији метода узгајања у овим регионима и уштедеће залихе свеже воде.

Осмишљавање националне стратегије за производњу сирка, посебно у контексту климатских промена, од посебног је значаја за унапређење на њој засноване производње биогорива и хемикалија. Поузданост овог приступа се повећава коришћењем модела који помажу разумевању утицаја абиотских стресора, као што су јаке суше и екстремне температуре, на производњу сирка, предвиђају принос његове биомасе и процењују, краткорочно или дугорочно, начине за повећање производње биогорива и хемикалија на бази биомасе сирка. Један такав модел производње сирка на нивоу САД-а, развијен коришћењем методологије машинског учења и четири сценарија емисије гасова са ефектом стаклене баште и два режима наводњавања, предвиђа опадање приноса сирка (просечно 2,7%) у периоду 2018–2099. године [204]. Потребна су даља истраживања у циљу развоја робустнијег модела коришћењем статистичких и процесно заснованих метода.

Закључак

Засновано на јасним предностима, које су резултат његове толеранције према неповољним условима узгајања и његове способности да се може користити као сировина за производњу хране, енергије и биохемикалија, сирак, а поготово његови варијетети сирак шећерац и сирак за зрно, нашли су се у фокусу пажње широм света, а нарочито у земљама са растућом популацијом и великим површинама маргиналног земљишта и ограниченим водним ресурсима. Могући сукоб „храна или гориво“, који је карактеристичан за данас главне енергетске сировине, попут кукуруза, као резултат преусмеравања пољопривредног земљишта са узгајања усева ради хране на њихово узгајање ради биогорива, у случају сирка шећерца је ублажен, јер овај варијетет може задовољити различите потребе, као што су људска и сточна исхрана, биоенергија и производи с додатом вредношћу. С аспекта примене за производњу биогорива, свестраност сирка омогућава његово добро уклапање у све три технологије за производњу биоенергије, тј. биогорива на бази скроба (сирак за зрно), шећера (сирак шећерац), лигноцелулозе (све сорте сирка и багаза сирка шећерца) и уља (сирак за зрно и хибридни липидни сирак шећерац). Због тога ће улагања у ширењу знања у области биологије и технологије производње сирка, као и у његово генетско унапређење бити корисна у свим фазама преласка са производње биогорива прве генерације из шећера, скроба и уља на производњу биогорива друге генерације из лигноцелулозног дела сиркове биомасе. Коришћење слободних шећера сирка шећерца и производа хидролизе лигноцелулозне биомасе и багазе обичног сирка шећерца за производњу алгалних угљених хидрата и уља и генетски модификованих сорти које производе и шећер и уље са великим приносима, попут липидног сирка шећерца, омогућиће развој технологија за производњу биоетанола и биодизела као биогорива не само друге, већ и треће генерације у оквиру биорафинерија. Истовремено, напредне технологије за производњу биоетанола, употреба генетског

инжењеринга или биотехнологије за развој ефикасних сорти и развој ефикасних сојева квасца и бактерија толерантних на етанол, убудуће ће се борити против потражње биоенергије. Од посебног значаја је издвајање високо вредних биоактивних једињења из зрна или биомасе сирка или отпада њихове прераде у оквиру биорафинерија помоћу ефикасних „зелених“ метода екстракције.

Литература

1. FAO. 2008. The state of food and agriculture. Biofuels 2008: Prospect, risks and opportunities. Part 5. Environmental impacts of biofuels. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, pp. 55–71.
2. Cai H., Dunn J., Wang Z., Han J., Wang, M. 2013. Life-cycle energy use and greenhouse gas emissions of production of bioethanol from sorghum in the United States. *Biotechnology for Biofuels* 6, 141.
3. Dar P. A., Dar E. A., Kaur A., Phutela U. G. 2018. Sweet sorghum-a promising alternative feedstock for biofuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82, 4070–4090.
4. Demirbas A. 2008. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. *Energy Conversion and Management* 49, 2106–2116.
5. Srinivas Rao P., Vinutha K. S., Kumar G. S. A., Chiranjeevi T., Uma A., Lal P., Prakasham R. S., Singh H.P., Sreenivasa Rao R., Chopra S., Jose S. 2016. Sorghum: a multipurpose bioenergy crop. In: *Sorghum: State of the Art and Future Perspectives*. Ciampitti I., Prasad V., eds. ASA and CSSA, Madison, USA.
6. 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.
7. 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. 2017. 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.
8. Janda K., Kristoufek L., Zilberman D. 2012. Biofuels: policies and impacts, *Agricultural Economics-Czech* 58(8), 372–386.
9. Santos C. I., Silva C. C., Mussatto S. I., Osseweijer P., van der Wielen L. A. M., Posada J.A. 2018. Integrated 1st and 2nd generation sugarcane biorefinery for jet fuel production in Brazil: Technoeconomic and greenhouse gas emissions assessment, *Renewable Energy* 129, 733–747.
10. Reinhardt G., Cornelius C. 2014. Environmental assessment of energy sorghum. The SWEETFUEL Regional Stakeholder Workshop, Hamburg, Germany. http://www.sweetfuel-project.eu/sweetfuel_events/sweetfuel_at_the_22nd_european_biomass_conference_exhibition (приступљено 1.7.2018).

11. FAO. 2013. FAO Statistics Division. Food and Agriculture Organization of the United Nations. <http://www.fao.org/economic/ess/en/> (приступљено 6. 2. 2014).
12. Amaducci S., Assirelli A., Trevisan M., Fracasso A., Santangelo E., Suardi A., Del Giudice A., Scarfone A, Pari L. 2018. Effects of stem length and storage duration on sugar losses in sweet sorghum. *Applied Engineering in Agriculture* 34, 251–259.
13. Liu H., Ren L., Spiertz H., Zhu Y., Xie G. H. 2015. An economic analysis of sweet sorghum cultivation for ethanol production in North China. *GCB Bioenergy* 7, 1176–1184.
14. Caffrey K. R., Veal M. W., Chinn M. S. 2014. The farm to biorefinery continuum: a techno-economic and LCA analysis of ethanol production from sweet sorghum juice. *Agricultural Systems* 130, 55–66.
15. Jonker J. G. G., van der Hils F., Junginger H.M., Cavalett O., Chagas M. F., Faaij A. P. C. 2015. Outlook for ethanol production costs in Brazil up to 2030, for different biomass crops and industrial technologies. *Applied Energy* 147, 593–610.
16. Monge J. J., Ribera L. A., Jifon J. L., da Silva J. A., Richardson J. W. 2014. Economics and uncertainty of lignocellulosic biofuel production from energy cane and sweet sorghum in South Texas. *Journal of Agricultural and Applied Economics* 46, 457–485.
17. Sanwal T. 2016. Economic analysis of biofuel production from switchgrass (*Panicum virgatum*) and sweet sorghum (*Sorghum bicolor*) in the United States. Master thesis, Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University.
18. Griffith A. P., Haque M., Epplin F. M. 2014. Cost to produce and deliver cellulosic feedstock to a biorefinery: Switchgrass and forage sorghum. *Applied Energy* 127, 44–54.
19. Hartley F., van Seventer D., Samboko P. C., Arndt C. 2019. Economywide implications of biofuel production in Zambia. *Development Southern Africa* 36(2), 213–232.
20. Cabrera-Ariza A., Tozzini C., Espinoza-Meza S. E., Santelices-Moya R. E., Magni-Díaz C. R., Alonso-Valdés M. F. 2019. Effect of crop management intensity on energy and carbon dioxide balance of two bioenergy *Sorghum bicolor* hybrids. *Italian Journal of Agronomy* 14, 1316.
21. Kapilakanchana M., McCarl B. A. 2020. The effect of technological progress, demand, and energy policy on agricultural and bioenergy markets. *Atmosphere* 11, 31.
22. Bennett A. S., Anex R.P. 2008. Farm-gate production costs of sweet sorghum as a bioethanol feedstock. *Transactions of the ASABE* 51, 603–613.
23. Bennett A. S., Anex R. P. 2009. Production, transportation and milling costs of sweet sorghum as a feedstock for centralized bioethanol production in the upper Midwest. *Applied Microbiology and Biotechnology* 100, 1595–1607.
24. Daystar J., Gonzalez R., Reeb C., Venditti R.A., Treasure T., Abt R., Kelley S. 2014. Economics, environmental impacts, and supply chain analysis of cellulosic biomass

- for biofuels in the southern US: pine, eucalyptus, unmanaged hardwoods, forest residues, switchgrass, and sweet sorghum. *Bioresources* 9, 393-444.
25. Linton J. A., Miller J. C., Little R. D., Petrolia D. R., Coble K. H. 2011. Economic feasibility of producing sweet sorghum as an ethanol feedstock in the southeastern United States, *Biomass Bioenergy* 35, 3050–3057.
 26. Gnansounou E., Dauriat A., Wyman C. E. 2005. Refining sweet sorghum to ethanol and sugar: economic trade-offs in the context of North China. *Applied Microbiology and Biotechnology* 96, 985–1002.
 27. Guo Y., Hu S.Y., Li Y. R., Chen D. J., Zhu B., Smith K. M. 2010. Optimization and analysis of a bioethanol agro-industrial system from sweet sorghum. *Renewable Energy* 35, 2902–2909.
 28. Liu H., Du Y., Chu H., Shih C. H., Wong Y. W., Wang M., Chu I. K., Tao Y., Lo C. 2010. Molecular dissection of the pathogen-inducible 3-deoxyanthocyanidin biosynthesis pathway in sorghum. *Plant and Cell Physiology* 51(7), 1173–1185.
 29. Rañola R. F., Layaoen H. L., Costales C., Halos A. L., Baracol L. A. 2007. Feasibility study for an integrated anhydrous alcohol production plant using sweet sorghum as feedstock. Final Report. International Society for Southeast Asian Agricultural Sciences (ISSAAS), Department of Agriculture Bureau of Agricultural Research, Los Baños, Laguna, Philippine.
 30. O'Hara I. M. 2013. Techno-economic assessment of sweet sorghum opportunities in Australia. In: *Sweet Sorghum: opportunities for a new, renewable fuel and food industry in Australia*. O'Hara I. M., Kent G., Albertson P., Harrison M. D., Hobson P., McKenzie N., Moghaddam L., Moller D., Rainey T. J., Stolz W., Wong H., Ellett B., eds. Publication No. 13/087 Rural Industries Research and Development Corporation, Kingston ACT, pp. 78–103.
 31. Appiah-Nkansah N. B., Li J., Rooney W., Wang D. 2019. A review of sweet sorghum as a viable renewable bioenergy crop and its technoeconomic analysis. *Renewable Energy* 143, 11211132.
 32. Barcelos C. A., Maeda R. N., Santa Anna L. M. M., Pereira Jr. N. 2016. Sweet sorghum as a whole-crop feedstock for ethanol production. *Biomass Bioenergy* 94, 46–56.
 33. Mussato S. I., Dragone G., Guimarães P. M. R., Silva J. P. A., Carneiro L. M., Roberto I. C., Vicente A., Domingues L., Teixeira, J.A. 2010. Technological trends, global market, and challenges of bio-ethanol production. *Biotechnology Advances* 28, 817–830.
 34. Taherzadeh M. J., Niklasson C. 2004. Ethanol from lignocellulosic materials: pretreatment, acid and enzymatic hydrolysis, and fermentation. *ACS Symp. Ser.* 889, 49–68.
 35. Basavaraj G., Rao P. P., Basu K., Reddy C. R., Kumar A. A., Rao P. S., Reddy B. V. S. 2013c. Assessing viability of bio-ethanol production from sweet sorghum in India. *Energy Policy* 56, 501–508.

36. Basavaraj G., Rao P. P., Basu K., Reddy C. R., Reddy B. V. S., Kumar A. A. 2013. Sweet sorghum ethanol production — an economic assessment. In: Developing a sweet sorghum ethanol value chain. Reddy B.V.S., Kumar A.A., Reddy C. H. R., Rao P. P., Patil J., eds. ICRISAT, Hyderabad, India, pp. 110–132.
37. Basavaraj G., Parthasarathy R., Reddy C. R. 2013. SWOT analysis of sweet sorghum ethanol value chain. In: Developing a sweet sorghum ethanol value chain. Reddy B. V. S., Kumar A. A., Reddy C. H. R., Rao P. P., Patil J.V., eds. ICRISAT, Hyderabad, India.
38. Yang X., Li M., Liu H., Ren L., Xie G. 2018. Technical feasibility and comprehensive sustainability assessment of sweet sorghum for bioethanol production in China. *Sustainability* 10, 731.
39. van Rijn R., Nieves I. U., Shanmugam K. T., Ingram L. O., Vermerris W. 2018. Technoeconomic evaluation of cellulosic ethanol production based on pilot biorefinery data: a case study of sweet sorghum bagasse processed via L+SScF. *Bioenergy Research* 11, 14–425.
40. Apostolakou A., Kookos I., Marazioti C., Angelopoulos K. 2009. Techno-economic analysis of a biodiesel production process from vegetable oils. *Fuel Processing Technology* 90, 1023–1031.
41. Haas M. J., McAloon A. J., Yee W.C., Foglia T. A. 2006. A process model to estimate biodiesel production costs. *Applied Microbiology and Biotechnology* 97, 671–678.
42. You Y. D., Shie J. L., Chang C. Y., Huang S. H., Pai C. Y., Yu Y. H., Chang C. H., 2007. Economic cost analysis of biodiesel production: case in soybean oil. *Energy and Fuels*. 22,182–189.
43. Stojković I. J., Banković-Ilić I. B., Veličković A. V., Avramović J. M., Stamenković O. S., Povrenović D. S., Veljković V. B. 2016a. Waste lard methanolysis catalyzed by potassium hydroxide at moderate temperatures, *Chemical Engineering and Technology* 39, 741–750.
44. Stojković I. J., Miladinović M. R., Stamenković O. S., Banković-Ilić I. B., Povrenović D. S., Veljković V. B. 2016b. Biodiesel production by methanolysis of waste lard from piglet roasting over quicklime. *Fuel* 182, 454–466.
45. Miladinović M. R., Stojković I. J., Veličković A. V., Stamenković O. S., Banković-Ilić I. B., Veljković V. B. 2019. Optimization and kinetic modeling of waste lard methanolysis in a continuous reciprocating plate reactor. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 27, 2481–2490.
46. Zhang Y., Dube M., McLean D., Kates M. 2003a. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Applied Microbiology and Biotechnology* 89, 1–16.
47. Zhang Y., Dube M., McLean D., Kates M. 2003b. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Applied Microbiology and Biotechnology* 90, 229–240.

48. Banković-Ilić I., Stamenković O., Veljković V. 2011. Eco-friendly processes for biodiesel production from non-edible oils. *Safety of Technical Systems in Living and Working Environment – STS. Safety of Technical Systems.* 27–28. 10. 2011. Niš, Serbia, pp. 155–159.
49. 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.
50. EPA. 2018. Renewable fuel standard program: grain sorghum oil pathway. Fed. Reg. 83(149), 37735. [EPA–HQ–OAR–2017–0655; FRL–9981–57–OAR].
51. Huang H., Long S. P., Vijay C. 2016. Techno-economic analysis of biodiesel and ethanol co-production from lipid-producing sugarcane. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 10, 299–315.
52. Kumar D., Long S.P., Singh V. 2018. Biorefinery for combined production of jet fuel and ethanol from lipid-producing sugarcane: a techno-economic evaluation. *GCB Bioenergy* 10, 92–107.
53. Huang H., Long S. P., Clemente T. E., Vijay C. 2016. Technoeconomic analysis of biodiesel and ethanol production from lipid-producing sugarcane and sweet sorghum. *Industrial Biotechnology* 12, 357–365.
54. Fasahati P., Jay Liu J., Ohlrogge J. B., Saffron C.M. 2019. Process design and economics for production of advanced biofuels from genetically modified lipid-producing sorghum. *Applied Energy* 239, 1459–1470.
55. Baral N. R., Kavvada O., Mendez-Perez D. M., Mukhopadhyay A., Lee T. S., Simmons B. A., Scown C. D. 2019. Technoeconomic analysis and lifecycle greenhouse gas mitigation cost of five routes to bio-jet fuel blendstocks. *Energy and Environmental Science* 00, 1–3.
56. Sikarwar V. S., Zhao M., Fennell P. S., Shah N., Anthony E. J. 2017. Progress in biofuel production from gasification. *Progress in Energy and Combustion Science* 61, 189–248.
57. Cherubini F., Jungmeier G., Wellisch M., Willke T., Skiadas I., Van Ree R., de Jong E. 2009. Toward a common classification approach for biorefinery systems. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 3, 534–546.
58. El Mekawy A., Diels L., De Wever H., Pant D. 2013. Valorization of cereal based biorefinery byproducts: reality and expectations. *Environmental Science and Technology* 47, 9014–9027.
59. Weijde T. V., Kamei C. L. A., Torres A. F., Vermerris W., Dolstra O., Visser R. G. F., Trindade L.M. 2013. The potential of C4 grasses for cellulosic biofuel production. *Frontiers in Plant Science* 4, Article 107.
60. Thomsen M. 2005. Complex media from processing of agricultural crops for microbial fermentation. *Applied Microbiology and Biotechnology* 68(5), 598–606.
61. Boboescu I. Z., Beigbeder J. B., Damay J., Duret X., Lalonde O., Lavoie J. M. 2019. Transitioning towards a circular economy in Quebec: An integrated process for first,

- second and third generation ethanol from sweet sorghum and *Chlorella vulgaris* biomass. *Industrial Biotechnology* 15(3) 169–173.
62. Cai D., Dong Z., Han J., Yu X., Wang Y., Qin P., Wang Z., Tan T. 2016. Co-generation of bio-butanol and bio-lipids under a hybrid process. *Green Chemistry* 18, 1377–1386.
 63. Li M., Yan G., Bhalla A., Maldonado Pereira L., Russell P. R., Ding S. Y., Mullet J. E., Hodge D. B. 2018. Physical fractionation of sweet sorghum and forage/energy sorghum for optimal processing in a biorefinery. *Industrial Crops and Products* 124, 607–616.
 64. Nghiem N. P., Nguyen C. M., Drapcho C. M., Walker T. H. 2013. Sweet sorghum biorefinery for production of fuel ethanol and value-added co-products. *Biological Engineering Transactions* 6, 143–55.
 65. Rolz C., de León R., de Montenegro A. L. M. 2019. Co-production of ethanol and biodiesel from sweet sorghum juice in two consecutive fermentation steps. *Electronic Journal of Biotechnology* 41, 13–21.
 66. Weinwurm F., Drljo A., Theuretzbacher F., Bauer A., Friedl A. 2013. Evaluation of sorghum biorefinery concepts for bioethanol production. *Chemical Engineering Transactions* 35, 1039–1044.
 67. Weinwurm F., Theuretzbacher F., Drljo A., Leidinger D., Wannasek L., Bauer A., Friedl A. 2014. Assessment of sweet sorghum as a feedstock for a dual fuel biorefinery concept. *Chemical Engineering Transactions* 39, 973–978.
 68. Yu J., Zhang T., Zhong J., Zhang X., Tan T. 2012. Biorefinery of sweet sorghum stem. *Biotechnology Advances* 30, 811–816.
 69. Cherubini F., Ulgiati S. 2010. Crop residues as raw materials for biorefinery systems — A LCA case study. *Applied Energy* 87(1), 47–57.
 70. Luo L., van der Voeta E., Huppesa G. 2010. Biorefining of lignocellulosic feedstock — technical, economic and environmental considerations. *Applied Microbiology and Biotechnology* 101(13), 5023–5032.
 71. Wang F., Liu C. Z. 2009. Development of an economic refining strategy of sweet sorghum in the inner Mongolia region of China. *Energy and Fuels* 23, 4137–4142.
 72. Wijffels R. H., Barbosa M. J., Eppink M. H. 2010. Microalgae for the production of bulk chemicals and biofuels. *Biofuel, Bioproducts and Biorefining*, 4(3), 287–295.
 73. Sialve B., Bernet N., Bernard O. 2009. Anaerobic digestion of microalgae as a necessary step to make microalgal biodiesel sustainable. *Biotechnology Advances* 27(4), 409–416.
 74. Behera S., Singh R., Arora R., Sharma N. K., Shukla M., Kumar S. 2015. Scope of algae as third generation biofuels. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* 2, 90.

75. Saïdane-Bchir F., El Falleh A., Ghabbarou E., Hamdi M. 2006. 3rd generation bioethanol production from microalgae isolated from slaughterhouse wastewater. *Waste and Biomass Valorization*, 7, 1041–1046.
76. Wu L., Gau M., Takai T., Kasuga S., Yun M.-S., Tokuyasu K. 2013. Sorghum as whole-crop feedstock for integrated production of fermentable sugars. *Industrial Crops and Products* 49, 645–647.
77. Sun S.-L., Wen J.-L., Ma M.-G., Sun R.-C. 2014. Structural elucidation of sorghum lignins from an integrated biorefinery process based on hydrothermal and alkaline treatments. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 62, 8120–8128.
78. Sun S.-L., Wen J.-L., Ma M.-G., Song X.-L., Sun R.-C. 2014. Integrated biorefinery based on hydrothermal and alkaline treatments: Investigation of sorghum hemicelluloses. *Carbohydrate Polymers* 111, 663–669.
79. Stoklosa R. J., Johnston D. B., Nghiem N. P. 2018. Utilization of sweet sorghum juice for the production of astaxanthin as a biorefinery co-product by *Phaffia rhodozyma*. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 6, 3124–3134.
80. Makanjuola O., Greetham D., Zou X., Du C. 2019. The development of a sorghum bran-based biorefining process to convert sorghum bran into value added products. *Foods* 8, 279.
81. Lolasi F., Amiri H., Asadollahi M. A., Karimi K. 2018. Using sweet sorghum bagasse for production of amylases required for its grain hydrolysis via a biorefinery platform. *Industrial Crops and Products* 125, 473–481.
82. Ahmed El-Imam A.M., Greetham D., Du C., Dyer, P.S. 2019. The development of a biorefining strategy for the production of biofuel from sorghum milling waste. *Biochemical Engineering Journal* 150, 107288.
83. Lo S. Z. E. C. C., Deverdier K., Nicholson R. L. 1999. Accumulation of 3-deoxyanthocyanidin phytoalexins and resistance to *Colletotrichum sublineolum* in sorghum. *Physiological and Molecular Plant Pathology* 55(5), 263–273.
84. Kayodé A. P., Nout M. R., Linnemann A. R., Hounhouigan J. D., Berghofer E., Siebenhandl-Ehn S. 2011. Uncommonly high levels of 3-deoxyanthocyanidins and antioxidant capacity in the leaf sheaths of dye sorghum. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59, 1178–1184.
85. Snyder B. A., Nicholson R. L. 1990. Synthesis of phytoalexins in sorghum as a site-specific response to fungal ingress. *Science* 248(4963), 1637–1639.
86. Nicholson R. L., Hammerschmidt R. 1992. Phenolic compounds and their role in disease resistance. *Annual Review of Phytopathology* 20, 369–389.
87. Soetan K., Oyekunle M., Aiyelaagbe O., Fafunso M. 2006. Evaluation of the antimicrobial activity of saponins extract of *Sorghum bicolor* L Moench. *African Journal of Biotechnology* 5, 2405–2407.
88. Khadambi T. N. 2007. Antimicrobial properties of phenolic compounds from sorghum. Doctoral thesis, University of Pretoria.

89. Do T. K., Dann E. K., Stanley R. 2016. Screening of sorghum grain biorefinery by-products for growth inhibition of two common postharvest pathogens of mango. *Acta Horticulturae* 1120, 219–224. (XXIX International Horticultural Congress on Horticulture: Sustaining Lives, Livelihoods and Landscapes (IHC2014): International Symposia on Postharvest Knowledge for the Future and Consumer and Sensory Driven Improvements to Fruits and Nuts).
90. Azmir J., Zaidul I. S. M., Rahman M. M., Sharif K. M., Mohamed A., Sahena F., Jahurul M. H. A., Ghafoor K., Norulaini N. A. N., Omar A. K. M. 2013 Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: a review. *Journal of Food Engineering* 117, 426–436.
91. Luo X., Cui J., Zhang H. et al. 2018. Ultrasound assisted extraction of polyphenolic compounds from red sorghum (*Sorghum bicolor* L.) bran and their biological activities and polyphenolic compositions. *Industrial Crops and Products* 112, 296–304.
92. Hou F., Su D., Xu J. et al. 2016. Enhanced extraction of phenolics and antioxidant capacity from sorghum (*Sorghum bicolor* L. Moench) shell using ultrasonic-assisted ethanol-water binary solvent. *Journal of Food Processing Preservation* 40, 1171–1179.
93. Pasrija D., Anandharamakrishnan C. 2015. Techniques for extraction of green tea polyphenols: a review. *Food and Bioprocess Technology* 8, 935–950.
94. Liu H., Huang Y., Yuan H., Yin X., Wu C. 2018. Life cycle assessment of biofuels in China: Status and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 97, 301–322.
95. AFDC (2014) Alternative Fuels Data Center - Fuel Properties Comparison, Alternative Fuels Data Center, U. S. Department of Energy, Washington DC. https://afdc.energy.gov/fuels/fuel_comparison_chart.pdf (приступљено 19. 5. 2020.)
96. Lashinky A., Schwartz N. D. 2006. How to beat the high cost of gasoline. Forever!; http://money.cnn.com/magazines/fortune/fortune_archive/2006/02/06/8367959/index.htm?cnn=yes (приступљено 6. 5. 2020).
97. Huang D., Zhou H., Lin L. 2012. Biodiesel: an alternative to conventional fuel. *Energy Procedia* 16, 1874–1885.
98. Moreira M., Gurgel A. C., Seabra J. E. A. 2014. Life cycle greenhouse gas emissions of sugar cane renewable jet fuel. *Environmental Science and Technology* 48, 14756–14763.
99. Bailis R. E., Baka J.E. 2010. Greenhouse gas emissions and land use change from *Jatropha curcas*-based jet fuel in Brazil. *Environmental Sciences and Technology* 44, 8684–8691.
100. Gawron B., Bialecki T., Janicka A., Suchocki T. 2020. Combustion and emissions characteristics of the turbine engine fueled with HEFA blends from different feedstocks. *Energies* 13, 1277.

101. Wang W.-C., Tao L., Markham J., Zhang Y., Tan E., Batan L., Warner E., Biddy M. 2016. Review of biojet fuel conversion technologies. Technical Report NREL/TP-5100-66291, Contract No. DE-AC36-08GO28308, National Renewable Energy Laboratory, Denver, USA.
102. Sosulski T., Rutkowska B., Szczepaniak J. Szulc W., Skowrońska M. 2018. Impact of reduced tillage on CO₂ emission from soil under maize cultivation. *Soil and Tillage Research* 180, 21–28.
103. Gómez M. I., Barrett C. B., Buck L. E., De Groote H., Ferris S., Gao H. O., and Yang R. Y. 2011. Research principles for developing country food value chains. *Science* 332(6034), 1154–1155.
104. Reynolds T. W., Waddington S. R., Leigh Anderson C., Chew A., True Z., Cullen A. 2015. Environmental impacts and constraints associated with the production of major food crops in Sub-Saharan Africa and South Asia. *Food Security* 7, 795–822.
105. Usman M., Ibrahim F., Oyetola S. O. 2018. Sustainable agriculture in relation to problems of soil degradation and how to amend such soils for optimum crop production in Nigeria. *International Journal of Research in Agriculture and Food Sciences* 4, 1–17.
106. Głab L., Sowiński J. 2019. Sustainable production of sweet sorghum as a bioenergy crop using biosolids taking into account greenhouse gas emissions. *Sustainability*, 11, 3033.
107. Frank S., Havlík P., Soussana J. F., Levesque A., Valin H., Wollenberg E., Kleinwechter U., Fricko O., Gusti M., Herrero M., Smith P., Hasegawa T., Kraxner F., Obersteiner M. 2017. Reducing greenhouse gas emissions in agriculture without compromising food security? *Environmental Research Letters* 12, 105004.
108. Brodt S., Six, J., Feenstra, G., Ingels, C., Campbell, D. 2011. Sustainable Agriculture, *Nature Education Knowledge* 3(10) 1.
109. Storlien J. O., Hons F.M., Wight J. P., Heilman J. L. 2014. Carbon dioxide and nitrous oxide emissions impacted by bioenergy sorghum management. *Soil Science Society of America Journal* 78, 1694–1706.
110. Wang Y., Cheng M. H. 2018. Greenhouse gas emissions embedded in US-China fuel ethanol trade: A comparative well-to-wheel estimate. *Journal of Cleaner Production* 183, 653–661.
111. Wortmann C., Liska A., Ferguson R., Lyon D., Klein R., Dweikat I. 2010. Dryland performance of sweet sorghum and grain crops for biofuel in Nebraska. *Agronomy Journal* 102, 319–326.
112. Aguilar-Sanchez P., Navarro-Pineda F. S., Sacramento-Rivero J. C., Barahona-Perez L. F. 2018. Life-cycle assessment of bioethanol production from sweet sorghum stalks cultivated in the state of Yucatan, Mexico. *Clean Technologies and Environmental Policy* 20, 1685–1696.

113. Gao H., Hu S., Li Y., Chen D., Zhu B. 2010. Life-cycle energy and economic analysis of sweet sorghum ethanol in China. *Journal of Tsinghua University (Science and Technology)* 50, 1858–1863.
114. Liang S., Xu M., Zhang T. Z. 2012. Unintended consequences of bioethanol feedstock choice in China. *Applied Microbiology and Biotechnology* 125, 312–317.
115. Morrissey K. 2017. Life cycle assessment of sweet sorghum as feedstock for second-generation biofuel production. *Chemical Engineering Undergraduate Honors Theses*. University of Arkansas, Fayetteville, USA.
116. Ou X. M., Zhang X. L., Chang S. Y., Guo Q. F. 2009. Energy consumption and GHG emissions of six biofuel pathways by LCA in People's Republic of China. *Applied Energy* 86, S197–208.
117. Wang M. X., Shi Y., Xia X. F., Li D. L., Chen Q. 2013. Life-cycle energy efficiency and environmental impacts of bioethanol production from sweet potato. *Applied Microbiology and Biotechnology* 133, 285–292.
118. Wang M., Chen Y., Xia X., Li J., Liu J. 2014. Energy efficiency and environmental performance of bioethanol production from sweet sorghum stem based on life cycle analysis. *Applied Microbiology and Biotechnology* 163, 74–81.
119. Wortmann C., Ferguson R., Lyon D. 2008. Sweet sorghum as a biofuel crop in Nebraska. *Proceedings of the celebrating the international year of planet earth*, Houston, USA. <http://crops.confex.com/crops/2008am/techprogram/P44581.html> (приступљено 4. 2. 2014).
120. Koppen S., Reinhardt G., Gartner S. 2009. Assessment of energy and greenhouse gas inventories of sweet sorghum for first and second generation bioethanol. *FAO Environmental and Natural Resources Service Series*. No. 30. FAO, Rome. <http://foris.fao.org/static/data/nrc/SweetSorghumGHGIFEU2009.pdf> (приступљено 10. 5. 2020).
121. Reeb C. W., Venditti R., Gonzales R., Kelley S. 2016. Environmental LCA and financial analysis to evaluate the feasibility of bio-based sugar feedstock biomass supply globally: Part 2. Application of multi-criteria decision-making analysis as a method for biomass feedstock comparisons. *Bioresources* 11, 6062–6084.
122. de Vries S. C., van de Ven G. W. J., van Ittersum M. K., Giller K. E. 2010. Resource use efficiency and environmental performance of nine major biofuel crops, processed by first-generation conversion techniques. *Biomass and Bioenergy* 4, 588–601.
123. Djomo S. N., Blumberga D. 2011. Comparative life cycle assessment of three biohydrogen pathways. *Applied Microbiology and Biotechnology* 102, 2684–2694.
124. Yan X., Crookes R. J. 2009. Life cycle analysis of energy use and greenhouse gas emissions for road transportation fuels in China. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13, 2505–2514.
125. EPA. 2017. Proposed rule; Renewable fuel standard program; Grain sorghum oil pathway. *Fed. Reg.* 82(247), 61205. [EPA-HQ-OAR-2017-0655].

126. Kiš F. E., Bošković G. C. 2013. Ocenjivanje uticaja životnog ciklusa biodizela ReCiPe metodom. *Hemijaska industrija* 67(4), 601–613.
127. Charles C., Gerasimchuk I., Bridle B., Moerenhout T., Asmelash E., Laan T. 2013. *Biofuels-At what cost? A review of costs and benefits of EU biofuel policies. Research report. The International Institute for Sustainable Development. Geneva, Switzerland.*
128. National Research Council. 2008. *Water Implications of Biofuels Production in the United States. National Research Council, Division on Earth and Life Studies, Water Science and Technology Board, Committee on Water Implications of Biofuels Production in the United States. National Academies Press, Washington D. C., USA.*
129. Goedkoop M., Heijungs P., Huijbregts M., De Schryver A., Struijs J., van Zelm P. 2009. *ReCiPe 2008 – A life cycle impact assessment method which comprises harmonised category indicators at the midpoint and the endpoint level. First edition, Report I: Characterisation.*
130. Lechón Y., de la Rúa C., Rodríguez I., Caldés N. 2019. Socioeconomic implications of biofuels deployment through an Input-Output approach. A case study in Uruguay. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 104, 178–191.
131. Hollebone B. P., Fieldhouse B., Landriault M., Doe K., Jackman P. 2008. Aqueous solubility, dispersibility and toxicity of biodiesels. *International Oil Spill Conference Proceedings 2008* (1), 929–936.
132. Reece D. L., Zhang X., Peterson C. L. 1996. Environmental and health effects of biodiesel. *Proceeding of the 3rd Liquid Fuel Conference, ASAE, St. Joseph, M/49085-9659*, pp. 166–176.
133. Bluhm K., Heger S., Seiler T. B., Hallare A. V., Schafferb A., Hollert H. 2012. Toxicological and ecotoxicological potencies of biofuels used for the transport sector—a literature review. *Energy and Environmental Science* 5, 7381–7392.
134. Poon R., Chu I., Valli V. E., Graham L., Yagminas A., Hollebone B., Rideout G., Fingas M. 2007. Effects of three biodiesels and a low sulfur diesel in male rats-A pilot 4-week oral study. *Food and Chemical Toxicology* 45, 1830–1837.
135. Caraschi J. C., Viana R. da S., Moreira B.R. de A., Prates G. A. 2019. Chemical and energetic characteristics of African sweet sorghum as a source of bioenergy. *Engenharia Agrícola* 39, 426–433.
136. Ameen A., Yang X., Chen F., Tang, C., Du F., Fahad S., Xie G.H. 2017. Biomass yield and nutrient uptake of energy sorghum in response to nitrogen fertilizer rate on marginal land in a semi-arid region. *Bioenergy Research* 10, 363–376.
137. Fu H. M., Chen Y. H., Yang X. M., Di J. Y., Xu M. G., Zhang B.G. 2019. Water resource potential for large-scale sweet sorghum production as bioenergy feedstock in Northern China. *Science of the Total Environment* 653, 758–764.
138. Tew T. L., Cobill R. M., Richard E. P. 2008. Evaluation of sweet sorghum and sorghum × sudangrass hybrids as feedstocks for ethanol production. *Bioenergy Research* 1, 147–152.

139. Regassa T. H., Wortmann, C. S. 2014. Sweet sorghum as a bioenergy crop: Literature review. *Biomass Bioenergy* 64, 348–355.
140. Cotton J., Burow G., Acosta-Martinez V., Moore-Kucera J. 2013. Biomass and cellulosic ethanol production of forage sorghum under limited water conditions. *Bioenergy Research* 6, 711–718.
141. Rolz C. 2016. Two consecutive step process for ethanol and microbial oil production from sweet sorghum juice. *Biochemical Engineering Journal* 112, 186–192.
142. Wang F. Z., Shen W., Rao Z. M., Fang H. Y., Zhan X.B., Zhuge J. 2008. Construction of a flocculating yeast for fuel ethanol production. *Biotechnology Letters* 30, 97–102.
143. Mahasukhonthachat K., Sopade P. A., Gidley M.J. 2010. Kinetics of starch digestion in sorghum as affected by particle size. *Journal of Food Engineering*, 96 18–28.
144. Serna-Saldivar S. 2010. Cereal grains: properties, processing, and nutritional attributes. CRC Press, Boca Raton, London, New York.
145. Alvarez M., Perez-Carrillo E., Serna-Saldivar S. O. 2010. Effect of decortication and protease treatment on the kinetics of liquefaction, saccharification, and ethanol production from sorghum. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 885, 1122–1129.
146. Yan S., Wu X, Dahlberg J., Bean S. R., MacRitchie F., Wilson J. D., Wang D. 2010. Properties of field-sprouted sorghum and its performance in ethanol production. *Journal of Cereal Science* 51, 374–380.
147. Chuck-Hernandez C., Perez-Carrillo E., Serna-Saldivar S. O. 2009. Production of bioethanol from steam-flaked sorghum and maize. *Journal of Cereal Science* 50(1), 131–137.
148. Zhan X., Wang D., Bean S. R., Mo X., Sun X. S., Boyle D. 2006. Ethanol production from supercritical-fluid-extrusion cooked sorghum. *Industrial Crops and Products*, 23(3), 304–310.
149. Mishra V., Jana A. K. 2019. Sweet sorghum bagasse pretreatment by *Coriolus versicolor* in mesh tray bioreactor for selective delignification and improved saccharification. *Waste and Biomass Valorization* 10, 2689–2702.
150. Lee J.-E., Guragain Y. N., Bastola K. P., Vadlani P. V. 2017. Innovative methods to generate clean sugar stream from biomass feedstocks for efficient fermentation. *Bioprocess and Biosystems Engineering* 40, 4633–4641.
151. Li B., Balan V., Yuan Y., Dale B.E. 2009. Process optimization to convert forage and sweet sorghum bagasse to ethanol based on ammonia fibre expansion (AFEX) pretreatment. *Applied Microbiology and Biotechnology* 101, 1285–1292.
152. Li S. Z., Li G. M., Zhang L., Zhou Z., Han B., Hou W., Wang J., Li T. 2013. A demonstration study of ethanol production from sweet sorghum stems with advanced solid state fermentation technology. *Applied Energy* 102, 260–265.

153. Guan X., Zhou Z., Li J., Li S. 2020. Establishment and verification of a model for the movement of pulverized sweet sorghum stalks in a rotary drum bioreactor by discrete element method. *Particuology* 51, 53–63.
154. Geddes C. C., Peterson J. J., Roslander C., Zacchi G., Mullinnix M. T., Shanmugam K. T., Ingram L.O. 2005. Optimizing the saccharification of sugar cane bagasse using dilute phosphoric acid followed by fungal cellulases. *Applied Microbiology and Biotechnology* 101, 1851–1857.
155. Nieves I. U., Geddes C. C., Mullinnix M. T., Hoffman R. W., Tong X., Shanmugam K. T., Ingram L. O. 2011. Injection of air into the headspace improves fermentation of phosphoric acid pretreated sugarcane bagasse by *Escherichia coli* MM170. *Applied Microbiology and Biotechnology* 102, 6959–6965.
156. Pérez-Carrillo E., Serna-Saldívar S. O., Alvarez M. M., Cortes-Callejas M. L. 2008. Effect of sorghum decortication and use of protease before liquefaction with thermoresistant alpha-amylase on efficiency of bioethanol production. *Cereal Chemistry* 85, 792–798.
157. Dlamini B. C., Buys E. M., Taylor, J. R. N. 2015. Effect of sorghum type and malting on production of free amino nitrogen in conjunction with exogenous protease enzymes. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 95, 417–422.
158. Turner P. C., Elliot N. M., Jarboe L. R., Baggett C. L., Shanmugam K. T., Ingram L. O. 2011. YqhC regulates transcription of the adjacent *Escherichia coli* genes yqhD and dkgA that are involved in furfural tolerance. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 38, 431–439.
159. Miller E. N., Jarboe L. R., Turner P. C., Pharkya P., Yomano L. P., York S. W., Nunn D., Shanmugam K. T., Ingram L. O. 2009. Furfural inhibits growth by limiting sulfur assimilation in ethanologenic *Escherichia coli* Strain LY180. *Applied and Environmental Microbiology* 75, 6132–6141.
160. Barta Z., Kovacs K., Reczey K., Zacchi G. 2010. Process design and economics of on-site cellulase production on various carbon sources in a softwood-based ethanol plant. 2010. *Enzyme Research*, 734182.
161. dos Santos B. V., Rodrigues P. O., Albuquerque C. J. B., Pasquini D., Baff, M. A. 2019. Use of an (hemi) cellulolytic enzymatic extract produced by *Aspergilli* species consortium in the saccharification of biomass sorghum. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 189, 37–48.
162. Maki M., Leung K. T., Qin W. 2009. The prospects of cellulase-producing bacteria for the bioconversion of lignocellulosic biomass. *International Journal of Biological Sciences* 5, 500–516.
163. Hemme C. L., Mouttaki H., Lee Y. J., Zhang G., Goodwin L., Lucas S., Copeland A., Lapidus A., Glavina del Rio T., Tice H. 2010. Sequencing of multiple clostridial genomes related to biomass conversion and biofuel production. *Journal of Bacteriology* 192, 6494–6496.

164. Tu M., Zhang X., Paice M., McFarlane P., Saddler J. N. 2009. Effect of surfactants on separate hydrolysis fermentation and simultaneous saccharification fermentation of pretreated lodgepole pine. *Biotechnology Progress* 25, 1122–1129.
165. Wen F., Sun J., Zhao H. 2010. Yeast surface display of trifunctional minicellulosomes for simultaneous saccharification and fermentation of cellulose to ethanol. *Applied and Environmental Microbiology* 76, 1251–1260.
166. Bai F. W., Anderson W. A., Moo-Young M. 2008. Ethanol fermentation technologies from sugar and starch feedstocks. *Biotechnology Advances* 26, 89–105.
167. Blicek L., Toye G., Dumortier F., Verstrepen K. J., Delvaux F. R., Thevelein J. M., Van Dijck P. 2007. Isolation and characterization of brewer's yeast variants with improved fermentation performance under high gravity conditions. *Applied and Environmental Microbiology* 73, 815–824.
168. Pradeep P., Goud G. K., Reddy O. V. S. 2010. Optimization of very high gravity (VHG) finger millet (ragi) medium for ethanolic fermentation by yeast. *Chiang Mai Journal of Science* 37, 116–123.
169. Sumari D., Hosea K. M. M., Magingo F. S. S. 2010. Genetic characterization of osmotolerant fermentative *Saccharomyces* yeasts from Tanzania suitable for industrial very high gravity fermentation. *African Journal of Microbiology Research* 4, 1064–1070.
170. Rooney W., Blumenthal J., Bean B., Mullet J. E. 2007. Designing sorghum as a dedicated bioenergy feedstock. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 1, 147–157.
171. Wu X., Zhao R., Wang D., Bean S. R., Seib P. A., Tuinstra M. R., Campbell M., O'Brien A. 2006. Effects of amylose, corn protein, and corn fiber contents on production of ethanol from starch-rich media. *Cereal Chemistry* 83, 569–575.
172. Deshavath N. N., Mohan M., Veeranki V. D., Goud V. V., Pinnamaneni S. R., Benarjee T. 2017. Dilute acid pretreatment of sorghum biomass to maximize the hemicellulose hydrolysis with minimized levels of fermentative inhibitors for bioethanol production. *3 Biotech* 7, 139.
173. Deshavath N. N., Mahanta S., Goud V. V., Dasu V. V., Rao P. S. 2018. Chemical composition analysis of various genetically modified sorghum traits: Pretreatment process optimization and bioethanol production from hemicellulosic hydrolyzates without detoxification. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6, 5625–5634.
174. Nevoigt E. 2008. Progress in metabolic engineering of *Saccharomyces cerevisiae*. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 72, 379–412.
175. Rogers P. L., Jeon Y. J., Lee K. J., Lawford H. G. 2007. *Zymomonas mobilis* for fuel ethanol and higher value products. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology* 108, 263–288.
176. Shi D. J., Wang C. L., Wang K. M. 2009. Genome shuffling to improve thermotolerance, ethanol tolerance and ethanol productivity of *Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 36, 139–147.

177. Smith J., van Rensburg E., Görgens J. F. 2014. Simultaneously improving xylose fermentation and tolerance to lignocellulosic inhibitors through evolutionary engineering of recombinant *Saccharomyces cerevisiae* harbouring xylose isomerase. *BMC Biotechnology* 14, 41.
178. Zhang K., Wells P., Liang Y., Love J., Parker D. A., Botella, C. 2019 Effect of diluted hydrolysate as yeast propagation medium on ethanol production. *Applied Microbiology and Biotechnology* 271, 1–8.
179. Endo A., Nakamura T., Shima J. 2009. Involvement of ergosterol in tolerance to vanillin, a potential inhibitor of bio-ethanol fermentation, in *Saccharomyces cerevisiae*. *FEMS Microbiology Letters* 299, 95–99.
180. Andrietta S. R., Steckelberg C., Andrietta Mda G. 2008. Study of flocculent yeast performance in tower reactors for bio-ethanol production in a continuous fermentation process with no cell recycling. *Applied Microbiology and Biotechnology* 99, 3002–3008.
181. Domingues L., Vicente A. A., Lima N., Teixeira J.A. 2000. Applications of yeast flocculation in biotechnological processes. *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 5, 288–305.
182. Zhao X. Q., Bai F. W. 2009. Yeast flocculation: new story in fuel ethanol production. *Biotechnology Advances* 27, 849–856.
183. Briand C. H., Geleta S. B., Kratochvil R. J. 2018. Sweet sorghum (*Sorghum bicolor* [L.] Moench) a potential biofuel feedstock: Analysis of cultivar performance in the Mid-Atlantic. *Renewable Energy* 129, 328–333.
184. Callegari A., Bolognesi S., Cecconet D., Capodaglio A. G. 2020. Production technologies, current role, and future prospects of biofuels feedstocks: A state-of-the-art review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 50, 384–436.
185. Zegada-Lizarazu W., Monti A. 2012. Are we ready to cultivate sweet sorghum as a bioenergy feedstock? A review on field management practices. *Biomass and Bioenergy* 40, 1–12.
186. Breman J. W., Taylor S., Dinkins D. A., Redden E., Gevens A. J., Saballos A., Vermerris W. 2009. Sorghum for biofuel instead of vegetable cover crop: hasting's partnership update. *Proceedings of the Florida State Horticultural Society* 122, 286–288.
187. Costa G. H. G., Ciaramello S., Giachini J. W., Gazzola W. C. B., Giachini L. E., Uribe R.A.M. 2018. Effects of sweet sorghum harvest systems on raw material quality. *Sugar Tech* 20, 730–733.
188. Erickson J. E., Woodard K. R., Sollenberger L. E. 2012. Optimizing sweet sorghum production for biofuel in the Southeastern USA through nitrogen fertilization and top removal. *Bioenergy Research* 5, 86–94.
189. Hagan A. K., Bowen K. L., Pegues M., Jones J. 2014. Nitrogen rate and variety impact diseases and yield of sorghum for biofuel. *Agronomy Journal* 106, 1205–1211.

190. Holou R., Stevens G. 2012. Juice, sugar, and bagasse response of sweet sorghum (*Sorghum bicolor* (L.) Moench cv. M81E) to N fertilization and soil type. *GCB Bioenergy* 4, 302–310.
191. Thivierge M.-N., Chantigny M. H., Bélanger G., Seguin P., Bertrand A., Vanasse A. 2015. Response to nitrogen of sweet pearl millet and sweet sorghum grown for ethanol in eastern Canada. *Bioenergy Research* 8, 807–820.
192. Audilakshmi S., Mall A. K., Swarnalatha M., Seetharama N. 2010. Inheritance of sugar concentration in stalk (brix), sucrose content, stalk and juice yield in sorghum, *Biomass Bioenergy* 34, 813–820.
193. Bunphan D., Jaisil P., Sanitchon J., Knoll J. E., Anderson W. F. 2013. Heterosis and combining ability of F1 hybrid sweet sorghum in Thailand. *Crop Science* 55, 178–187.
194. Godoy J. G. V., Tesso T. T. 2013. Analysis of juice yield, sugar content, and biomass accumulation in sorghum, *Crop Science* 53, 1288–1297.
195. Martínez-Gutiérrez E. 2018. Biogas production from different lignocellulosic biomass sources: advances and perspectives. *3 Biotech*, 8, 233.
196. BETO. 2017. The Bioenergy Technologies Office (BETO). U.S. Department of Energy. Project Peer Review — Thermochemical Conversion. https://www.energy.gov/sites/prod/files/2018/02/f48/2017_peer_review_thermochemical_conversion.pdf (приступљено 15. 3. 2019.).
197. Wyman C. E., Dale B. E. 2015. Producing biofuels via the sugar platform. *CEP* 111, 45–57.
198. Stephanopoulos G. 2007. Challenges in engineering microbes for biofuels production. *Science* 315, 801–804.
199. Foust T. D., Aden A., Dutta A., Phillips S. 2009. An economic and environmental comparison of a biochemical and a thermochemical lignocellulosic ethanol conversion processes. *Cellulose* 16, 547–565.
200. Chen Y. 2012. Biomass to fuels: thermo-chemical or bio-chemical conversion? *Fermentation Technology* 1(2) 1000e104.
201. Amorim H. V., Lopes M. L., de Castro Oliveira J. V., Buckeridge M. S., Goldman G. H. 2011. Scientific challenges of bioethanol production in Brazil. *Applied Microbiology and Biotechnology* 91, 1267–1275.
202. Malobane M. E., Nciizah A. D., Wakindiki I. I. C., Mudau F. N. 2018. Sustainable production of sweet sorghum for biofuel production through conservation agriculture in South Africa. *Food and Energy Security* 7, 1–14.
203. Chaganti V. N., Ganjegunte G., Niu G., Ulery A., Flynn R., Encisoc J. M., Meki M. N., Kiniry J. R. 2020. Effects of treated urban wastewater irrigation on bioenergy sorghum and soil quality. *Agricultural Water Management* 228, 105894.

204. Huntington T., Cui X., Mishra U., Scown C. D. 2020. Machine learning to predict biomass sorghum yields under future climate scenarios. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 14, 566–577.

Кратак преглед

Ова монографија има за циљ да представи свеобухватно: 1) методе претходне обраде биомасе сирка (*Sorghum bicolor* L.) укључујући стабљике са лишћем (сирковина), стабљике, зрна, багазу и друге остатке биомасе за добијање биогорива и 2) методе производње биогорива различитим процесима конверзије.

Претходна обрада биомасе сирка укључују физичке, физичкохемијске, хемијске и биолошке процесе. Производња биогорива из биомасе сирка користи различите хемијске, термохемијске, биохемијске и биолошке процесе, као што су: сахарификација, ферментација, трансестерификација, хидротермичко утешавање, пиролиза и гасификација, који следе после одговарајућих припрема сиркове биомасе. При томе, биогорива, као крајњи производи, могу бити чврсти (биогаз), течни (биоетанол, биодизел и био-уље) или гасовити (биоводоник, биогаз и сингаз). Свака од ових метода има своје предности и недостатке у погледу потенцијалне употребе биомасе сирка и врсте биогорива која се производи. Најбољи начин претходне обраде биомасе и производње биогорива зависи од својстава и расположивости биомасе, расположивости финансијских ресурса и са њима повезаних негативних утицаја на животну средину. Због тога је потребно спровести даља истраживања да би се утврдио најбољи начин претходне обраде биомасе сирка и производње биогорива. Подаци из поступака претходне обраде биомасе сирка и производње биогорива у лабораторијским условима су важни, јер омогућавају разумевање промена у структури биомасе, механизма реакција и повећања капацитета процеса. Све недостатке уочене на овом нивоу треба решити да би се утврдиле одређене методе претходне обраде биомасе сирка и производње биогорива, које се могу применити на индустријском нивоу. Због тога је кључно да се настави са технолошким развојем укупног процеса, ради побољшања и оптимизације утврђених метода претходне обраде биомасе сирка и производње биогорива, да би се оне учиниле поузданим у индустријској примени. У складу с тим, не треба занемарити кључна питања, попут економске одрживости, техничке изводљивости и енергетских потреба процеса.

Сирково уље се до сада није сматрало вредном сировином за добијање биодизела, иако споредни производи индустријске прераде сирка, клице и сува цибра, имају потенцијал за примену у производњи биодизела трансестерификацијом, после екстракције уља из њих. Од процеса производње биогорива из биомасе сирка, термохемијска конверзија нуди неколико предности, као што су променљивост производа, већа продуктивност, брзина и ефикасност, као и компатибилност с постојећим инфраструктурним објектима, иако постоје изазови комерцијализације. За конверзију лигноцелулозне биомасе, биолошки процеси имају недостатке у односу на термохемијске процесе, јер им требају различите методе претходне обраде, дуже време и већа улагања. Концепт биорафинерије нуди значајан простор за оптимизацију коришћења биомасе сирка за производњу биогорива и биохемикалија. Посебно је занимљива добра комбинација две или више метода претходне обраде која омогућава ефикасније процесуирање биомасе, селективно издвајање и смањено стварање инхибитора. Такође, потребна је одговарајућа стратегија интеграције претходне обраде и производње биогорива ради ефикасније сахарификације биомасе и конверзије шећера у биогорива.

Summary

This monograph aims to present comprehensively: 1) the methods of pretreatment of sorghum biomass (*Sorghum bicolor* L.), including stems with leaves, stems, grains, baggage, and other biomass residues for biofuel production and 2) the methods of biofuel production by various conversion processes.

Pretreatment of sorghum biomass includes physical, physicochemical, chemical, and biological processes. The production of biofuels from sorghum biomass uses various chemical, thermochemical, and biochemical and biological processes, such as saccharification, fermentation, transesterification, hydrothermal liquefaction, pyrolysis, and gasification, which follow the appropriate pretreatment of sorghum biomass. In this case, biofuels, as end products, can be solid (biogas), liquid (bioethanol, biodiesel, and bio-oil), or gaseous (biohydrogen, biogas, and syngas). Each of these methods has its advantages and disadvantages in terms of the potential use of sorghum biomass and the type of biofuel produced. The best way to pretreat biomass and produce biofuels depends on the properties and availability of biomass, the availability of financial resources, and the associated negative environmental impacts. Therefore, further research is needed to determine the best sorghum biomass pretreatment and biofuel production. Data from the procedures of sorghum biomass pretreatment and biofuel production in laboratory conditions are important because they enable understanding of changes in the structure of biomass and the reaction mechanism, as well as increasing the processing capacity. All shortcomings identified at this level should be addressed in order to determine certain methods of sorghum biomass pretreatment and biofuel production, which can be applied at the industrial level. Therefore, it is crucial to continue with the technological development of the overall process, in order to improve and optimize the established methods of sorghum biomass pretreatment and biofuel production, in order to make them reliable in industrial applications. Accordingly, key issues such as economic viability, technical feasibility, and energy needs of the process should not be neglected.

So far, sorghum oil has not been considered a valuable raw material for biodiesel production, although by-products of industrial processing of sorghum, germ and dried distillers grains with solubles, have the potential for use in biodiesel production by transesterification, after oil extraction from them. From the process of producing biofuels from sorghum biomass, thermochemical conversion offers several advantages, such as product variability, higher productivity, speed, and efficiency, as well as compatibility with existing infrastructure facilities although there are challenges of commercialization. For the conversion of lignocellulosic biomass, biological processes have disadvantages compared to thermochemical processes because they need different pretreatment methods, longer time, and higher investment. The biorefinery concept offers a significant possibility for optimizing the use of sorghum biomass for the production of biofuels and biochemicals. Of particular interest is the good combination of two or more pretreatment methods that allow for more efficient biomass processing, selective isolation, and reduced inhibitor production. Also, an appropriate strategy for the integration of biomass pretreatment and production of biofuels is needed in order to more efficiently saccharify biomass and convert sugar into biofuels.

СПИСАК ТАБЕЛА

Табела 1.1 Површина гајења, производња и принос одабраних житних усева [1]

Табела 2.1 Биохемијски садржај зрна сирка [131]

Табела 2.2 Садржај целулозе, пентозана и лигнина у биљци различитих агрономских типова сирка [163]

Табела 2.3 Нутритивна вредност зрна житарица као сточне хране [186]

Табела 3.1 Различите физичке, хемијске, физичкохемијске и биолошке методе за претходну обраду лигноцелулозне биомасе

Табела 3.2 Поређење различитих сушара [7]

Табела 3.3 Хемијска претходна обрада сиркове биомасе

Табела 3.4 Физичкохемијска претходна обрада сиркове биомасе

Табела 3.5 Биолошка претходна обрада сиркове биомасе

Табела 3.6 Поређење различитих метода претходне обраде биомасе

Табела 4.1 Поређење одабраних сировина које се користе за производњу биодизела

Табела 4.2 Преглед хомогене базно-катализоване трансестерификације уља сирка [6]

Табела 4.3 Карактеристике биодизела из уља сирка [6]

Табела 4.4 Преглед производње био-уља, воденог производа и био-угља из сировина на бази биомасе сирка применом термохемијских процеса конверзије (адаптирано према [6])

Табела 4.5 Својства биомаса сирка и главних производа њихове термохемијске конверзије

Табела 4.6 Кинетичко моделовање пиролизе сировина на бази сирка

Табела 4.7 Преглед процеса производње биоетанола из различитих делова биомасе сирка (адаптирано према [6])

Табела 4.8 Преглед процеса производње водоника из различитих делова биомасе сирка (адаптирано према [6])

Табела 4.9 Преглед процеса продукције биогаса из различитих делова биомасе сирка (адаптирано према [6])

Табела 4.10 Поређење различитих метода производње биогорива (адаптирано према [168])

Табела 5.1 Укупна фенолна једињења и антиоксидативна активност делова сирка за зрно и сирка шећерца

Табела 5.2 Концентрације фенолних киселина присутне у деловима сирка

Табела 5.3 Концентрације флавоноиди присутних у деловима сирка

Табела 6.1 Резултати СВОТ анализе производње биоетанола из стабљика сирка шећерца у децентрализованој производној јединици [37]

Табела 6.2 Преглед биорафинерија на бази биомасе сирка као основне или кумулативне сировине

Табела 6.3 Могућности унапређења производње биоетанола из сирка

СПИСАК СЛИКА

Сл. 2.1 Најстарије илустрације сирка: а) Фукс (Fuchs) [13], б) Додунс (Dodoens) [14] и в) Матиоли (Mattioli) [15] (преузето од Бола (Ball) [16])

Сл. 2.2 Варијетети сирка према Ардуино (Arduinu) [17]: а) *saccharatus*, б) *niger* и в) *cernuus* (преузето од Бола [16])

Сл. 2.3 Касификација рода *Sorghum* [36]

Сл. 2.4 Основне расе *Sorghum bicolor ssp. bicolor*: а) *bicolor*, б) *caudatum*, в) *durra*, г) *guinea* и д) *kafir* [65]

Сл. 2.5 Дистрибуција кореновог система сирка у земљишном профилу [84]

Сл. 2.6 Компоненте висине биљке сирка: висина биљке (а), висина стабла (г), дужина метлице (а-г), дужина петелки (а-б), дужина дршке метлице (б-г) и дужина рукавца листа заставичара (в-г) [86]

Сл. 2.7 Компактност и облик метлице сирка: (1) Веома растресита, типична за дивље сиркове. (2) Веома растресита са усправним примарним петелкама. (3) Веома растресита са висећим примарним петелкама. (4) Растресита са усправним примарним петелкама. (5) Растресита са висећим примарним петелкама. (6) Полурастресита са усправним примарним петелкама. (7) Полурастресита са висећим примарним петелкама. (8) Полукомпактна елиптичног облика. (9) Компактна елиптичног облика. (10) Компактна овалног облика. (11) Средње дугачке примарне гране из кратког централног вретена. (12) Дугачке примарне гране из кратког централног вретена (сирак метлаш) [88]

Сл. 2.8 Грађа репродуктивних органа сирка: (А) Дијаграм класића са дршком – (а) мушки цвет и (б) стерилни или мушки цвет; (Б) Дијаграм седећег класића – (а) доња плева (*glumae*), (б) три прашника, (в) тучак са двоперим жигом, (г) плевичице (*lodiculae*), (д) доња плевица (*palea inferior*), (ђ) осје (*arista*), (е) доњи стерилан цвет, (ж) горња плева (*glumae*) и (з) горња плевица (*palea superior*) [89]

Сл. 2.9 Шематски приказ пресека зрна сирка [90]

Сл. 2.10 Интензитет усвајања воде низ земљишта код сирка за зрно од сетве до жетве [108]

Сл. 2.11 Усвајање азота, фосфора и калијума током раста сирка [108]

Сл. 2.12 Нагомилавање суве материје у надземним деловима биљке сирка за зрно [103]

Сл. 2.13 Агрономске форме сирка. а) сирак за зрно, б) крмни сирак, в) суданска трава и г) сирак метлаш

Сл. 2.14 а) Традиционална домаћа ручно рађена метла и б) индустријска метла са дрвеном дршком

Сл. 3.1 Главне методе претходне обраде сиркове биомасе [7]

Сл. 3.2 Ефекат сваке фазе комбинованог поступка обраде багазе сирка шећерца на чврсти производ, целулозу, лигнин и хемицелулозу [118]

Сл. 3.3 Принос укупних шећера у фазним производима обраде сирковине шећерца водом и паром, са и без накнадне хемијске деполимеризације (приноси на бази суве биомасе) [119]

Сл. 3.4 Приноси чврстог производа и алкалног лигнина добијених у интегрисаном процесу под различитим условима хидротермичке обраде [123]

Сл. 3.5 Поређење различитих метода претходне обраде багазе сирка шећерца: а) контрола (без обраде), б) обрада у аутоклаву (без додавања хемикалија), в) обрада 2% NaOH у аутоклаву, г) потапање у 2% NaOH, а затим у 5% H₂O₂, д) потапање у 2% NaOH у аутоклаву, а затим у 5% H₂O₂ и ђ) потапање у 20% NaOH [112]

Сл. 3.6 Утицај различитих метода претходне обраде багазе сирка шећерца на конверзију целулозе и концентрацију глукозе после 60 h ензимске хидролизе (10% багазе, 20 FPU/g суве багазе, pH 4,8 и 50°C [81])

Сл. 3.7 Утицај методе претходне обраде багазе сирка шећерца на а) садржај полисахарида и лигнина у чврстом производу и б) приносе (у односу на теоријски) шећера после 72 h ензимске хидролизе и етанола у аеробној ферментацији на хидролизату помоћу гљивице *M. hiemalis* (алкална: 5% суспензија, 12% NaOH, 0°C, 3 h; кисела: 12,5% суспензија, 85% H₃PO₄, 50°C, 30 min; ултразвучно зрачење: 28.0 kHz, 50 W) [147].

Сл. 3.8 Утицај методе претходне обраде отпадне стабљике сирка на принос а) хомоцелулозе и б) лигнина [83]

Сл. 4.1 Производња биогорива из биомасе сирка применом хемијских, термохемијских и биолошких процеса (адаптирано према [6])

Сл. 4.2 Шема кинетике једне компоненте која укључује шест реакција првог реда (В – биомаса, С – једињење угљеника и G – испарљива супстанца) [53]

Сл. 4.3 Шематски приказ производње биоетанола из дефолираних стабљика сирка шећерца (адаптирано према [6])

Сл. 4.4 Производња биоетанола из сирковине (адаптирано према [6])

Сл. 4.5 Производња биоетанола из зрна сирка (адаптирано према [6])

Сл. 4.6 Издвајање и концентрисање биоетанола добијеног из сирка (адаптирано према [6])

Сл. 5.1 Различите примене сирка шећерца (адаптирано према [15])

Сл. 5.2 Различите примене сирка за зрно

Сл. 6.1 Потенцијалне примене сирка шећерца у производњи биоенергије (адаптирано према [31])

Сл. 6.2 Интегрисани двостепени процес за производњу биоетанола прве, друге и треће генерације [61]

Сл. 6.3 Шематски приказ биорафинеријског процеса у коме се мекиње сирка за зрно користе као сировина за производњу биоетанола (адаптирано према [82])

Сл. 6.4 Шематски приказ биорафинерије на бази стабљика сирка шећерца за производњу етанола, бутанола и дрвено-пластичних композита [68]

Сл. 6.5 Шематски приказ биорафинерије на бази багазе сирка шећерца за производњу органских растварача и микробних липида (АБЕ – ацетон, бутанол и етанол)

Сл. 6.6 Шематски приказ биорафинеријског процеса који производи биоетанол, испарљиве масне киселине, смешу органских растварача (ацетон, бутанол и етанол) и једноћелијске протеине из стабљике и зрна сирка шећерца (адаптирано према [81])

Сл. 6.7 Шематски приказ биорафинеријског процеса на бази стабљика сирка шећерца за производњу етанола, D-рибозе и астаксантина

Сл. 6.8 Шематски приказ биорафинеријског процеса производње биоетанола, биодизела и глицерола из стабљика липидног сирка шећерца

Сл. 6.9 Шематски приказ биорафинеријског процеса производње биоетанола, биодизела и глицерола из целе биљке липидног сирка

Сл. 6.10 Шематски приказ копроизводње етанола и биодизела из сирка шећерца

Сл. 6.11 Анализа животног циклуса равнотеже емисије гасова са ефектом стаклене баште (адаптирано према [8])

Сл. 6.12 Однос између параметара индикатора животног циклуса (лево), средњег показивача (средња) и индикатора крајње тачке (десно) у ReЦиПе 2008 адаптирано према [129])