

POSTUPCI PRIPREME LIGNOCELULOZNE SIROVINE ZA DOBIJANJE BIOETANOLA

Korišćenje goriva iz obnovljivih izvora energije (biogoriva), bilo kao komponente u konvencionalnim fosilnim gorivima, benzinu i dizelu, ili kao čistog goriva, doprinosi uštedi energije i smanjenju ukupne emisije ugljen dioksida. Namešavanjem bioetanola sa benzinom doprinosi se značajnom smanjenju potrošnje benzina i zaštiti životne sredine od emisije štetnih gasova. Jedan od osnovnih problema u proizvodnji bioetanola je dostupnost sirovina na bazi šećera i skroba koje se koriste za dobijanje bioetanola. Međutim, lignocelulozna sirovina, zbog svoje dostupnosti i niske cene, dobija sve veći značaj u proizvodnji bioetanola. Cilj rada je da ukaže na prednosti i nedostatke postupaka predtretmana i hidrolize lignocelulozne sirovine, koji prethode postupku fermentacije ove sirovine u bioetanol.

Porast industrijske proizvodnje i demografska ekspanzija doveli su do raskoraka između energetske potreba u svetu i nemogućnosti zadovoljenja tih potreba iz ograničenih fosilnih izvora energije (gas, nafta i uglj).

S obzirom na svetsku ekonomsku zavisnost, od sada korišćenih fosilnih izvora energije, raskoraka između potreba i raspoloživih fosilnih resursa, kao i težnje čovečanstva za zaštitom životne sredine i sprečavanju klimatskih promena, poslednjih 10 godina obnovljivi izvori energije, širom sveta, dobijaju sve veći značaj. Prema sporazumu iz Kjota (Kyoto Protocol, 1997), Evropska Unija se obavezala da u periodu 2008–2012. godine smanji emisiju gasova staklene bašte, prvenstveno ugljen-dioksida, za 8% u odnosu na 1990. godinu. U ispunjavanju ove obaveze, obnovljivi izvori energije imaju najvažniju ulogu.

Takođe, sagorevanjem fosilnih goriva u atmosferu se emituju polutanti kao što su SO₂, glavni uzročnik kiselih kiša i CO₂, gas staklene bašte, koji je uzročnik klimatskih promena i globalnog otopljanja.

Prema Direktivi 2003/30/EC (maj 2003. god.) za promociju upotrebe biogoriva u transportnom sektoru, zemlje članice EU su se obavezale da obezbede minimalne količine biogoriva na tržištu i referentne vrednosti udela biogoriva u ukupnoj potrošnji benzina i dizela od 2% u 2005. godini, 5,75% u 2010. godini i 10% u 2020. godini. Najnovijom Evropskom Direktivom 2009/28/EC (april 2009. god.) donetoj od strane Saveta Evrope i Parlamenta Evrope, postavljeni su ciljevi za još većim udelom obnovljive energije i to 20% do 2020. godine. Ovaj akt obavezuje članice EU da prilagode svoje nacionalne ekonomije za odgovarajuće učešće obnovljive energije za dobijanje električne energije, transport, u proizvodnji energije za grejanje i hlađenje [1].

Ovom povećanju udela korišćenja alternativnih izvora energije biomasa bi trebalo da odigra važnu ulogu, jer posle uglja, nafte i prirodnog gasa, biomasa je najveći izvor energije koji može da zadovolji oko 14% sve-

tskih potreba za energijom. Biomasa se definiše kao biorazgradivi delovi proizvoda, otpada ili ostataka iz poljoprivrede, šumski otpad i otpad srodnih industrija, kao i biorazgradivi delovi industrijskog i gradskog otpada (prema direktivi EU 2003/30/EC). Prednosti korišćenja biomase u odnosu na navedene fosilne energente su sledeće [2]:

- to je obnovljiv energetske izvor koji doprinosi uštedi u potrošnji energije, u ekonomiji i zaštiti životne sredine,

- sagorevanjem biomase proizvodi se manje pepela u odnosu na sagorevanje uglja, a dobijeni pepeo se može koristiti i u druge svrhe (na primer kao đubrivo u poljoprivredi),

- sagorevanjem biomase, na bazi poljoprivrednih i šumskih ostataka i komunalnog otpada, za proizvodnju energije se postiže efikasno korišćenje ovih otpadnih materija, čime se smanjuje problem uklanjanja otpada, naročito u gradskim sredinama,

- goriva dobijena iz biomase sagorevanjem oslobađaju manju količinu CO₂ u atmosferu i

- sadržaj sumpora u gorivima iz biomase je zanemarljiv i njihovo sagorevanje ne doprinosi emisiji SO₂, koji izaziva pojavu kiselih kiša u atmosferi.

Izbor sirovine koja se koristi za proizvodnju bioetanola zavisi od geografskog područja, uslova poljoprivredne proizvodnje i može varirati od sezone do sezone. U Brazilu, Indiji, Tajlandu, Filipinima i Južnoj Africi koristi se šećerna trska, odnosno sok ili melasa šećerne trske. U Brazilu se 79% bioetanola dobija iz soka šećerne trske, dok je u Indiji glavna sirovina melasa šećerne trske [3]. U Evropi se za dobijanje bioetanola više koristi šećerna repa u odnosu na skrobne sirovine – kukuruz i žitarice (pšenica i ječam).

Za razliku od sirovina na bazi šećera i skroba, za koje treba obezbediti odgovarajuće uslove poljoprivredne proizvodnje, a takođe se koriste i za ishranu ljudi i životinja, lignocelulozna biomasa ne zahteva ekstenzivnu pripremu zemlje za proizvodnju i ne koristi se direktno za proizvodnju hrane [3]. Međutim, glavni ograničavajući faktor u korišćenju ove sirovine je kompleksnost njene prerade, jer je zbog složenosti strukture biomase neophodan njen predtretman. S obzirom da cena siro-

Autor za prepisku: Z. Predojević, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija.

E-pošta: pzlatica@uns.ac.rs

Rad primljen: 17. februar 2010.

Rad prihvaćen: 21. april 2010.

vine utiče sa jednom trećinom na cenu proizvedenog bioetanol, to doprinosi poskupljenju procesa njegovog dobijanja.

Sirovine koje se koriste ili se mogu potencijalno koristiti u proizvodnji bioetanol [4] prikazane su u tabeli 1.

Tabela 1. Prinos bioetanol iz različitih sirovina
Table 1. Yield of bioethanol from different feedstocks

Vrsta sirovine	Bioetanol, l/t
Šećerna trska	70
Šećerna repa	110
Šećerni krompir	125
Krompir	110
Pirinač	430
Kukuruz	360
Pšenica	340
Ječam	250
Celulozna biomasa	280

U radu su opisani postupci predtretmana lingoceleulozne sirovine i to fizički, fizičko-hemijski, hemijski i biološki. Ukazano je na prednosti i nedostatke postupaka predtretmana koji prethode postupku hidrolize celuloze u procesu proizvodnje bioetanol. Takođe, opisani su i postupci hidrolize celuloze i ukazano na prednosti i nedostatke pojedinih procesa.

PREDTRETMAN BIOMASE

Prerada biomase u bioetanol obuhvata pet faza, kao i prerada sirovine na bazi šećera i skroba, a to su:

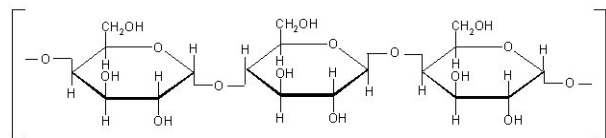
- predtretman sirovine;
- hidroliza;
- fermentacija;
- destilacija i rektifikacija;
- dehidratacija.

Svrha predtretmana lignoceluloze je da se ukloni lignin, bionerazgradiva sastavna komponenta lignoceluloze, i smanji stepen kristalne strukture celuloze. Time se povećava unutrašnja poroznost celuloze što doprinosi povećanju prinosa fermentabilnog šećera iz celuloze i hemiceluloze. Predtretman ima za cilj postizanje sledećeg: prevođenje šećera u oblik koji će kvasci uspešno fermentisati, sprečavanje degradacije i gubitka ugljenih hidrata, izbegavanje obrazovanja sporednih proizvoda, koji su inhibitori u procesu hidrolize i fermentacije i uštedu u procesu dobijanja bioetanol uz ostvarivanje njegovog maksimalnog prinosa [5].

Lignoceluloza se sastoji od celuloze, hemiceluloze i lignina.

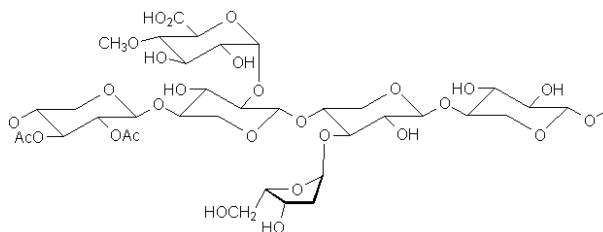
Celuloza, koja čini 40–60 mas.% lignoceluloze, odnosno biomase, ima kristalnu strukturu, koju grade molekuli D-glukoze međusobno povezani β -1,4-gluko-

zidnim vezama u dugačke lance. U procesu predtretmana potrebno je razbiti kristalnu strukturu celuloze da bi se dobili pojedinačni molekuli glukoze koji mogu da fermentišu [6]. Strukturna formula celuloze data je na slici 1 [7].



Slika 1. Strukturna formula celuloze.
Figure 1. Chemical structure of cellulose.

Hemiceluloza, koja čini 20–40 mas.% lingoceleuloze, sastoji se od mešavine polimera pentoze (ksiloz i arabinoza) i heksoze (glukoze, galaktoze i manoze). Strukturna formula hemiceluloze prikazana je na slici 2 [8]. Celuloza i hemiceluloza nisu rastvorljive u vodi [6].



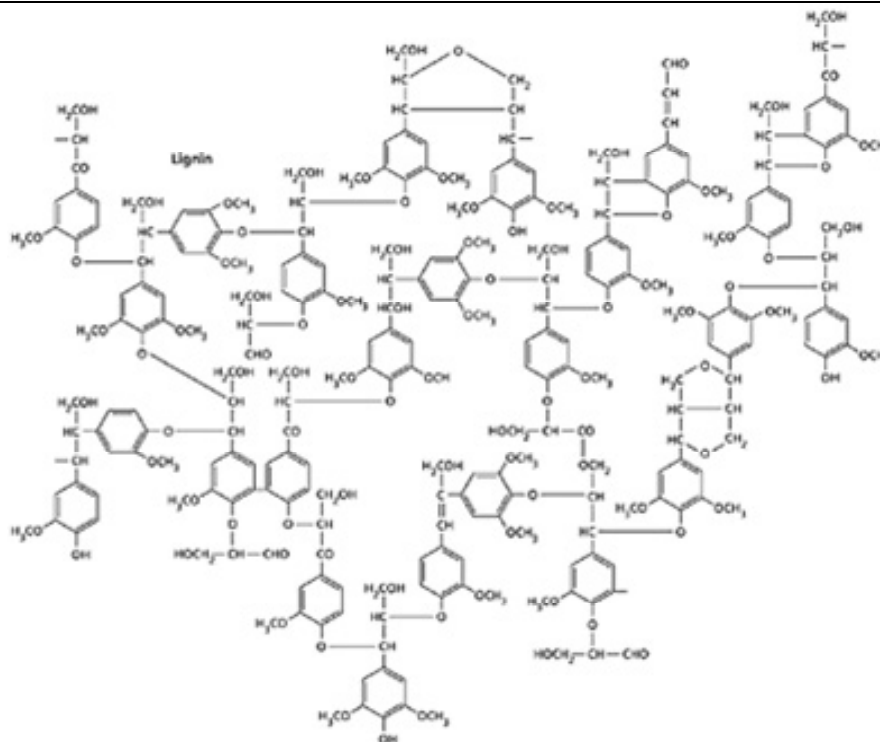
Slika 2. Strukturna formula hemiceluloze [8].
Figure 2. Chemical structure of hemicellulose [8].

Lignin (10–25 mas.% lignoceluloze) predstavlja kompleks polimera fenilpropana, metoksi grupe i polifenolnih komponenata. Biološki je nerazgradiv, i ne može se fermentisati. Procesom predtretmana potrebno ga je ukloniti iz lignoceluloze, a može se koristiti za dobijanje toplotne i električne energije [9]. Strukturna formula lignina prikazana je na slici 3 [10].

Ukupan proizvodni potencijal bioetanol iz lingoceleuloznih sirovina je 491 milijardi litara po godini, što je oko 16 puta više od trenutne svetske proizvodnje bioetanol [11]. Međutim, zbog složene strukture lingoceleuloze potreban je složeniji predtretman ove sirovine kako bi se prevela u ugljene hidrate, a koji se fermentacijom uz pomoć kvasaca prevode u bioetanol. Kao postupci predtretmana koriste se: fizički, fizičko-hemijski, hemijski i biološki.

Fizički procesi

Fizičkim procesom predtretmana sirovine postiže se njeno sitnjenje i razgradnja strukture tako da se minimizuje degradacija komponenata koje dalje treba da fermentišu i maksimalno se povećava prinos šećera. U fizičke postupke spadaju: mehaničko sitnjenje, piroliza i radijacija.



Slika 3. Strukturna formula lignina [10].
Figure 3. Chemical structure of lignin [10].

Mehanički predtretman

Mehaničkim sitnjenjem se biomasa usitnjava sečenjem do veličina čestica od 10 do 30 mm, ili mlevenjem, od 0,2 do 2 mm [5], a da bi se smanjio stepen polimerizovanosti i povećala specifična površina u cilju poboljšanja enzimske hidrolize lignocelulozne sirovine. Potrebna količina energije u ovom predtretmanu je relativno velika, što zavisi od karakteristika biomase i krajnje veličine čestica koja se dobija sitnjenjem [12].

Piroliza. Piroliza je termički proces razgradnje celuloze na temperaturi većoj od 300 °C pri čemu se dobijaju gasoviti proizvodi i koksni ostatak. Gasoviti proizvodi se daljim procesima prerade prevode u bioetanol [5].

Predtretman zračenjem

Predtretman zračenjem gama zracima, elektron zracima i mikrotalasima omogućuje razgradnju celulozne komponente u lignoceluloznoj sirovini na vlakna i oligosaharide, a zatim do disaharida celobioze [13]. Ispitujući uticaj zračenja kao postupka predtretmana pulpe šećerne trske, pre enzimske i kisele hidrolize, Kumakura i sar. [13] utvrdili su da se pri intenzitetu zračenja sa 100 MR prinos glukoze povećava, pri čemu je efekat zračenja izraženiji kod kisele hidrolize. Prinos glukoze kod kisele hidrolize je četiri puta veći a kod enzimske dva puta veći u odnosu na prinose glukoze u odsustvu zračenja.

Zhu i sar. [14] ispitivali su uticaj mikrotalasa na enzimsku hidrolizu pirinčane slame zajedno sa baznim predtretmanom, kao i uticaj mikrotalasa na hidrolizat. Na osnovu dobijenih rezultata utvrdili su da se brzina hidrolize i prinos redukovanih šećera skoro ne razlikuju kod postupaka hidrolize sa predtretmanom mikrotalasima i bez predtretmana. Međutim, kombinovanjem predtretmana mikrotalasima i sa bazom, bilo da predtretman mikrotalasima sledi predtretman bazom ili da se oba odigravaju istovremeno, postiže se povećanje početne brzine hidrolize ali prinos hidrolizata je skoro nepromenjen.

Predtretman radijacijom je skup postupak i u fazi je daljih istraživanja.

Ekstruzija. Ekstruzija je relativno nov proces kojim se u ekstruderu mešanjem, zagrevanjem i usitnjavanjem, ostvaruje fizička razgradnja biomase. Ekstruzijom se postiže razgradnja lignocelulozne sirovine na vlakna i usitnjavanje vlakana, a time se olakšava proces njene dalje enzimske hidrolize [11].

Fizičko-hemijski procesi

Fizičko-hemijski procesi obuhvataju: eksploziju pod dejstvom vodene pare, eksploziju u prisustvu amonijaka, eksploziju u prisustvu CO₂ i predtretman toplom vodom.

Eksplozija pod uticajem vodene pare

Ovaj postupak je najprimenljiviji u predtretmanu lignoceluloze. U toku procesa usitnjena biomasa se izlaže uticaju zasićene vodene pare pod povišenim pritiskom, koji se zatim naglo smanjuje, što dovodi do eksplozivne dekompresije čestica. Eksplozivno dejstvo vodene pare počinje na temperaturi od 160 do 260 °C, što odgovara pritisku od 0,69 do 4,83 MPa i traje od nekoliko sekundi do nekoliko minuta, pre nego što se materija izloži atmosferskom pritisku.

Optimalna rastvorljivost hemiceluloze i njena dalja hidroliza, može se postići pri visokoj temperaturi i kraćem vremenu (270 °C, 1 min), ili niskoj temperaturi i dužem vremenu trajanja procesa (190 °C, 10 min) [15].

Primena ovog postupka je efikasnija kod sirovina koje potiču od drveta i agroindustrijskih ostataka, a manje efikasna za meko drvenasto bilje (šiblje, trava i dr.) [16].

Dodatkom aditiva kao što su H₂SO₄, ili SO₂ i CO₂, doprinosi se efikasnijoj enzimskoj hidrolizi, smanjenju inhibitorских komponenata i potpunom uklanjanju hemiceluloze. Cilj dodatka aditiva je da se u postupku impregnacije polazne sirovine pre primene eksplozivne dekompozicije vodenom parom, postignu veći prinosi glukoze u toku enzimske hidrolize. Eklund i sar. [17] jesu posle impregnacije vrbe sa 3% H₂SO₄ i predtretmana na temperaturi od 190 °C u toku 10 min, ostvarili prinos oko 67% glukoze u toku enzimske hidrolize. Impregnacijom vrbe sa 1% SO₂ i predtretmanom na temperaturi 200 °C u toku 10 min, autori su ostvarili prinos glukoze od 95%. Prinos ksilozе, koja se može izdvojiti ispiranjem, kod impregnacije sa 3% H₂SO₄ bio je 80%, a sa 1% SO₂ bio je 67%.

Zabihi i saradnici [18] ispitivali su impregnacioni uticaj različitih aditiva kao što su etanol, destilovana voda, ugljen-tetrahlorid, limunska i sirćetna kiselina, na pšeničnu slamu kao sirovinu. Vreme impregnacije je bilo 18 h na sobnoj temperaturi (23 °C), a uslovi predtretmana su bili: temperatura od 180 do 225 °C, vreme 3–60 min. Autori su upoređivali prinose šećera ostvarene pri eksplozivnoj dekompoziciji vodenom parom, bez i sa aditivima, i utvrdili da se kod ove sirovine najbolji efekti impregnacije postižu sa sirćetnom kiselinom i etanolom pri optimalnoj koncentraciji kiseline 50% v/v odnosno etanola 75% v/v.

Prednosti eksplozivne dekompozicije u prisustvu vodene pare, u odnosu na druge procese, su u tome što je potrebna manja količina energije u poređenju sa mehaničkim postupkom (do 70%) i nepostojanje otpadnih efluenata, koje bi trebalo reciklirati u cilju zaštite životne sredine, a što utiče na poskupljenje postupaka. Predtretman eksplozijom pod uticajem vodene pare efikasniji je od postupka zračenja mikrotalasima, hidrolize razblaženom sumpornom kiselinom kod predtretmana drvenaste lignocelulozne materije [18].

Eksplozivna dekompozicija u prisustvu amonijaka

Proces je sličan postupku sa vodenom parom i sastoji se u izlaganju čestica biomase uticaju tečnog amonijaka na povišenoj temperaturi (od 90 do 100 °C) i povišenom pritisku u toku određenog vremena (oko 30 min.). Pritisak se zatim naglo smanjuje što dovodi do dekompozicije biomase [5]. Ovaj postupak se može koristiti za različite lignocelulozne materijale kao što su: pleva i slama od žita, ječma, pirinča, otpaci kukuruza, meko drvenasto bilje (šiblje, trava i dr.), komunalni otpad i dr. Proces nije efikasan kod lignoceluloze sa velikim sadržajem lignina (18–30%) [5].

Optimalni uslovi vođenja procesa zavise od lingocelulozne materije. Tako na primer, za predtretman višegodišnjih visokoh trava u toku procesa potrebno je prisustvo 1–2 kg amonijaka po kilogramu suve biomase na temperaturi od 90 °C i povišenom pritisku u trajanju od 30 min [19]. Za ovaj proces nije potrebna velika usitnjenost biomase [20].

Prednosti ovog procesa su što se ne dobijaju nus-produkti, koji su inhibitori za dalje procese prerade kao što je to slučaj kod predtretmana razblaženom sumpornom kiselinom i kod eksplozije pod uticajem vodene pare. Zbog toga, kod ovog procesa nije potrebno naknadno ispiranje vodom [21,22].

Nedostatak ovog procesa, u poređenju sa predtretmanima razblaženom sumpornom kiselinom i eksplozijom pod uticajem vodene pare, je u tome što se postiže manji stepen rastvorljivosti hemiceluloze. U cilja zaštite životne sredine i smanjenja troškova, posle predtretmana amonijak se reciklira [23].

Eksplozivna dekompozicija u prisustvu CO₂

U ovom procesu kao ekstrakcioni rastvarač koristi se CO₂ pod superkričnim uslovima. Veličina molekula CO₂ slična je veličini molekula vode i amonijaka, što omogućuje njegovu dobru penetraciju u male pore celuloze. Prednosti ugljen dioksida kao rastvarača su njegova netoksičnost, nezapaljivost, lako izdvajanje posle ekstrakcije i relativno niska cena. Proces se odigra na nižim temperaturama (35–50 °C) povišenom pritisku iznad 160 bara u trajanju od 90 min i duže [24]. Brojni autori upoređivali su eksplozivnu dekompoziciju u prisustvu CO₂ sa eksplozivnim dekompozicijama u prisustvu vodene pare ili amonijaka na različitim lignoceluloznim sirovinama kao što su detelina [25], otpadna šećerna trska, otpadni papir [26], i utvrdili da se kod procesa sa CO₂ ne dobijaju inhibitorска jedinjenja ali se postiže manji prinos glukoze. U poređenju sa navedenim postupcima predtretmana, eksplozivna dekompozicija u prisustvu CO₂ mnogo je skuplja.

Predtretman toplom vodom

Razgradnja lignoceluloze toplom vodom je termijski proces u kojem se uz pomoć tople vode pod pritiskom hidrolizuje celuloza a ugljeni hidrati hemiceluloze

se izdvajaju u obliku vodenog rastvora oligosaharida [24]. Takođe se postiže i delimično ratvaranje lignina čije produkte treba brzo ukloniti, jer su reaktivni i mogu se ponovo taložiti [27]. Regulacijom pH vrednosti vodenog rastvora u intervalu od 4 do 7, smanjuje se mogućnost obrazovanja monosaharida i njihova dalja degradacija u toksične komponente (različite aldehide) koji katalitički deluju u procesu hidrolize celuloze [27,28]. Ovim postupkom se povećava porozna struktura celuloze, što olakšava dalji proces njene enzimske hidrolize [24].

Prednosti ovog procesa su odsustvo hemikalija kao što su sumporna kiselina, kreč ili amonijak, koji se koriste kod drugih procesa predtretmana. Ove hemikalije se moraju ili neutralizovati ili ponovo recirkulisati, a time se poskupljuje proces [29]. U poređenju sa predtretmanom sa vodenom parom, koji je takođe termijski proces, kod ovog procesa se postiže manja koncentracija rastvorene hemiceluloze i lignina što je verovatno rezultat veće količine vode koja se koristi [27]. Smanjenjem njihove koncentracije redukuje se izdvajanje furfurola kao produkta degradacije ksiloze kao i ponovno taloženje lignina [30].

Hemijski procesi

Kod ovih procesa se obično koriste razblažene kiseline, baze, amonijak, organski rastvarači (metanol, etanol, aceton, etilen glikol, tetrahidrofurfural alkohol). Od navedenih hemijskih jedinjenja najčešće se koriste kiseline i baze.

Predtretman kiselinama

Najčešće korišćene kiseline u postupku predtretmana su razblažena sumporna, hlorovodonična [31] i fosforna kiselina [32]. Najveće interesovanje u istraživanjima je za postupak sa razblaženom sumpornom kiselinom. Postoje dva tipa predtretmana: kontinualni sa razblaženom kiselinom (5–10 mas.%) na visokoj temperaturi (iznad 160 °C) i diskontinualni sa koncentrovanijom kiselinom (10–40 mas.%) na niskoj temperaturi (ispod 160 °C). Više temperature i kraće vreme boravka u reaktoru utiču na veću rastvorljivost ksiloze. U zavisnosti od vrste lignocelulozne sirovine i uslova predtretmana razblaženim kiselinama može se dobiti od 75 do 95% hemiceluloznog šećera.

Postupci sa kiselinama su skuplji u odnosu na fizičko-hemijske postupke sa vodenom parom i amonijakom, zahtevaju opremu otpornu na korozivno dejstvo kiselina. Takođe, posle postupka hidrolize je neophodna neutralizacija pH vrednosti, čime se dobija gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), koji se iz rastvora šećera lako uklanja filtracijom. Naknadno uklanjanje gipsa predstavlja problem, jer se njegovim odlaganjem zagađuje životna sredina [9]. Proces neutralizacije je neophodan kako bi se uspešno obavio proces enzimske hidrolize i fermentacije.

Predtretman bazama

Predtretman bazama se može voditi na nižim temperaturama i pritiscima u odnosu na druge postupke, ali sa produženim vremenom trajanja postupka. U odnosu na predtretman kiselinama, predtretman bazama je ograničen zbog mogućnosti odigravanja reakcije saponifikacije alkalija i intermolekularnih estarskih prstenova dobijenih razgradnjom veza ksilana hemiceluloze i drugih komponenata [5]. Ovim postupkom se u potpunosti uklanja lignin i deo hemiceluloze čime se povećava unutrašnja površina i reaktivnost celuloze u postupku hidrolize [33]. Kao baze se koriste NaOH i $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Predtretman organskim rastvaračima

Predtretmani pomoću organskih rastvarača ili njihovih vodenih rastvora (engl. *organosolv pretreatment*) omogućuju ekstrahovanje lignina i delom hemiceluloze iz lignocelulozne sirovine, a time se povećava porozna struktura celuloze što pospešuje njenu dalju enzimsku hidrolizu. Kao rastvarači koriste se niži alkoholi (metanol, etanol), viši alkoholi (etilen glikol, glicerol i slični), organske i perorganske kiseline, aceton, estri, i drugi. Proces se može odigravati bez ili sa katalizatorom (oksalna, salicilna i acetsalicilna kiselina) u temperaturnom intervalu od 100 do 250 °C [24].

Prednosti ovog procesa su: a) lako uklanjanje organskog rastvarača destilacijom i njegovo ponovno vraćanje u proces; b) izdvajanje lignina u čvrstom stanju i ugljenih hidrata u vidu sirupa koji se dalje koriste kao hemijske sirovine [34]. Solvent je potrebno izdvojiti iz ekstrakta celuloze jer je inhibitor za dalje procese enzimske hidrolize i fermentacije hidrolizata [5]. Predtretman organskim rastvaračima je skup zbog cene solventa i postupka njegovog prečišćavanja radi ponovnog korišćenja.

Predtretman alkoholima. Metanol i etanol kao alkoholi u odnosu na više alkohole sa dve i više alkoholnih grupa imaju nižu cenu, manju molekulsku masu i nižu temperaturu ključanja, što pojednostavljuje proces destilacije i umanjuje potrebnu energiju za njihovo ponovno korišćenje [5]. Nedostatak predtretmana metanolom je njegova toksičnost i laka isparljivost na niskim temperaturama što pri njegovom korišćenju nameće posebne mere kod projektovanja opreme i u operativnim uslovima. Etanol je manje toksičan u odnosu na metanol. Moguće ga je koristiti pri manjim koncentracijama ali ima veću cenu u odnosu na metanol.

Pri predtretmanu biomase sa metanolom ili etanolom, zbog njihove niske temperature ključanja (64,7 °C za metanol i 78,4 °C za etanol), potrebna je manja količina energije za njihovu destilaciju i vraćanje u proces. Međutim, s druge strane potrebni su viši pritisci u procesu predtretmana, a time i odgovarajuća oprema što poskupljuje proces [34].

Viši alkoholi (najčešće korišćeni etilen glikol i glicerol) u odnosu na metanol i etanol imaju prednost u

korišćenju zbog mogućnosti odigravanja predtretmana na atmosferskom pritisku [35]. Nedostatak njihove primene je u većoj potrošnji energije pri njihovoj destilaciji i vraćanju u proces, zbog njihove više temperature ključanja. Sun and Chen [36] upoređujući predtretman vodenim rastvorom glicerola na atmosferskom pritisku sa eksplozivnom dekompozicijom vodenom parom pri hidrolizi pšenične slame, utvrdili su da je proces glicerolom efikasniji u odnosu na proces eksplozijom vodenom parom, jer se postiže bolje izdvajanje celuloze i njena dalja enzimaska hidroliza. Predtretmanom glicerolom postigli su izdvajanje hemiceluloze veće od 60% i lignina veće od 60% iz pšenične slame, dok je eksplozijom vodenom parom ostvareno izdvajanje ~80% hemiceluloze i 10% lignina. Prinos enzimskog hidrolizata kod predtretmana glicerolom je bio ~90%, a kod eksplozije vodenom parom ~70%.

Predtretman organskim i perorganskim kiselinama.

Od organskih kiselina najčešće se koriste mravlja i sirćetna kiselina. Nedostatak njihovog korišćenja je u formilaciji i acetilaciji celuloze što dovodi do povećane potrošnje solventa i umanjuje stepen enzimske hidrolize jer acetil grupa dovodi do inhibicije interakcije enzima i celuloze. Takođe, zbog korozivnog dejstva kiselina potrebna je odgovarajuća oprema za proces.

Od perkiselina najčešće se koriste permravlja i persirćetna kiselina kao oksidujući agensi. Selektivno uklanjaju lignin uz manji gubitak hemiceluloze pri nižim temperaturama i atmosferskom pritisku. Za razliku od organskih kiselina ne stvaraju inhibitorne grupe koje umanjuju delovanje enzima na celulozu u procesu hidrolize. Međutim, i ove kiseline su korozivne što ograničava njihovo korišćenje [34].

Predtretman smešom fosforne kiseline i acetona

Zahvaljujući različitoj rastvorljivosti sastavnih konstituenata lignocelulozne materije (celuloze, hemiceluloze i lignina) u različitim rastvaračima, razvijen je nov proces njene defragmentacije rastvaranjem u smeši fosforne kiseline i acetona u prisustvu vode. Lignocelulozna sirovina se prvo meša sa koncentrovanom fosforom kiselinom čija koncentracija ne treba da je manja od 73%, zatim se posle izvesnog vremena (oko 1 h) meša sa acetonom. Dobijena smeša se razdvaja centrifugiranjem a dobijen talog ispira se vodom [37]. Korišćenjem ove smeše postiže se rastvaranje celuloze u koncentrovanoj fosfornoj kiselini, hemiceluloze u smeši aceton/voda i delimično rastvaranje lignina u acetonu. S obzirom da lignin nije rastvorljiv u smeši aceton/voda, moguće je njegovo izdvajanje uklanjanjem acetona [34]. Dobijena celuloza, nakon izdvajanja hemiceluloze i lignina, ima velik stepen čistoće i moguća je njena laka enzimaska hidroliza. Nedostatak ovog procesa je korozivno delovanje koncentrovane fosforne kiseline.

Ozonoliza

Ozonoliza je proces razgradnje lignina i dela hemiceluloze iz lignocelulozne materije u struji ozona. Postupak se može odigravati na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku. Može se primeniti na različite otpadne poljoprivredne sirovine kao što su slame pšenice i raži, pulpa šećerne trske, piljevina, seno i dr. [12]. Uklanjanjem lignina ozonskim predtretmanom, brzina hidrolize se može povećati i do 60% a prinos hidrolizata i do 57% [5]. Prednosti ovog procesa su: efektivno uklanjanje lignina, odsustvo sporednih proizvoda koji su toksični za dalje procese razgradnje celuloze i mogućnost odigravanja procesa na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku. Nedostatak procesa je njegova visoka cena zbog velike količine ozona koja je potrebna za proces.

Vlažna oksidacija

Kod postupka vlažne oksidacije lignocelulozna materija prethodno potopljena u vodi, tretira se kiseonikom ili vazuhom pod pritiskom. Oksidacioni predtretman se odigrava na temperaturi od 170 do 200 °C, pritisku kiseonika od 10 do 12 bar i trajanju 10–15 min [12]. Ovim postupkom se postiže rastvaranje hemiceluloze i lignina i izdvajanje celuloze. Schmidt i sar. [38] su predtretmanom vlažne oksidacije pšenične slame utvrdili da su optimalni parametri: temperatura od 185 °C, pritisak kiseonika od 12 bar i trajanje procesa od 15 min. Takođe su ukazali da uvođenjem kiseonika na temperaturi višoj od 170 °C, proces postaje egzoterman što doprinosi smanjenju potrebne količine toplote za proces. Autori su takođe utvrdili da se prethodnim predtretmanom pšenične slame sa Na₂CO₃ u postupku vlažne oksidacije postiže izdvajanje celuloze od 95 do 100%, a hemiceluloze do 60%.

Glavna prednost ovog predtretmana je efikasno uklanjanje lignina i malo izdvajanje inhibitorskih sporednih produkata. Nedostatak ovog postupka je visoka cena kiseonika [12].

Biološki predtretman

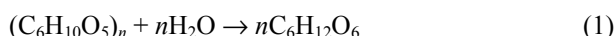
Kod ovog predtretmana koriste se mikroorganizmi različite vrste gljiva (braon, bele lako razgradive) i bakterija pod čijim uticajem dolazi do razgradnje lignina i hemiceluloze ali veoma malo celuloze koja je otporna na dejstvo mikroorganizama. Hatakka je u biološkom predtretmanu pirinčane slame ispitivao uticaj različitih vrsta belih gljiva na stepen konverzije [39]. Sa gljivom *Pleurotus ostreatus* je u toku 5 nedelja postigao konverziju sirovine u šećere od oko 35%. Sličan stepen konverzije je postigao i sa gljivama *Phanerochaete sordida* 37 i *Pycnoporus cinnabarinus* 115 u toku četiri nedelje. U literaturi je ispitivan i uticaj bakterija u predtretmanu otpadne kancelarijske hartije. Kurakake i sar. [40] ispitivali su uticaj bakterija na predtretman otpadne kancelarijske hartije i postigli veći stepen konverzije u

šećere (do 75%) jer ova sirovina ne sadrži lignin, pa je proces limitiran samo čvrstinom kristalne strukture celuloze. Predtretman je ostvaren na niskoj temperaturi (oko 30 °C) u toku nekoliko dana.

Prednosti biološkog predtretmana su male potrebe za energijom i jednostavnost tehnologije, a nedostaci su visoka cena, osetljivost mikroorganizama na derivate lignina, mali prinos i pored dužeg vremena trajanja procesa [5].

HIDROLIZA CELULOZE

Posle predtretmana lignoceluloze, koji ima za cilj uklanjanje lignina i povećanje unutrašnje poroznosti, hemiceluloza i celuloza se moraju dalje razložiti na monosaharide, pentoze i heksoze. Ovo se postiže postupkom hidrolize u prisustvu katalizatora: razblaženih ili koncentrovanih kiselina kao i enzima. Tokom hidrolize hemiceluloza se razlaže na smešu šećera koju čine pentoze (ksiloza i arabinoza) i heksoze (galaktoza i manoz), a celuloza se prevodi u glukozu sledećom reakcijom:



Ukoliko bi se primenio proces hidrolize sirovine bez prethodnog predtretmana, prinos bi bio manji od 20%, dok je posle predtretmana prinos i preko 90% [9].

U toku procesa hidrolize pored glavne reakcije razgradnje celuloze u glukozu (saharifikacija) odigravaju se i sporedne reakcije razgradnje glukoze u HMF (hidroksimetil furfural) a ksiloze u furfural i druge sporedne proizvode, koji su inhibitori u procesu fermentacije. Nažalost, reakcioni uslovi u kojima se odigrava prva reakcija, takođe pogoduju i odigravanju sekundarne reakcije, što umanjuje prinos šećera, koji dalje fermentiraju u bioetanol.

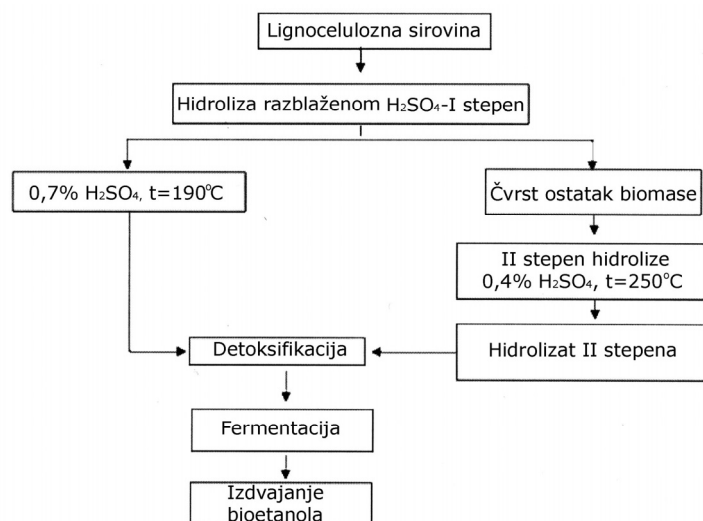
Hidroliza razblaženom kiselinom

Pošto se hidrolizom celuloze brže stvaraju šećeri sa 5 C atoma u odnosu na šećere sa 6 C atoma, proces hidrolize se odigrava u dva stepena. Prvi stepen se odvija pri blažim eksperimentalnim uslovima (0,7% H₂SO₄, temperatura 190 °C) pri kojima se depolimerizuje frakcija hemiceluloze u sirovini. Drugi stepen se odvija sa blažom kiselinom na nešto višoj temperaturi (0,4% H₂SO₄, temperatura 250 °C) pri kojima se postiže hidroliza celuloze do šećera sa 6 C atoma. Ukupno trajanje procesa hidrolize pri kontinualnim uslovima je nekoliko minuta. Prinos glukoze je samo oko 50%, galaktoze oko 82% i manoze oko 89% (i galaktoza i manoz su monosaharidi sa 6 C atoma) [9]. Šematski prikaz hidrolize sa razblaženom kiselinom dat je na slici 4 [41].

Prednost hidrolize razblaženom kiselinom je veća brzina reakcije, a nedostatak manji prinos glukoze. Takođe, veličina čestica sirovine treba da je nekoliko milimetara, kako bi se omogućila penetracija kiseline.

Hidroliza koncentrovanom kiselinom

Hidroliza koncentrovanom sumpornom kiselinom omogućuje potpunu i brzu razgradnju celuloze u glukozu (prinos 90%), a hemiceluloze u šećere sa 5 C atoma i malu degradaciju dobijenih šećera. Vreme hidrolize je duže u poređenju sa postupkom hidrolize sa razblaženom kiselinom. Za izvođenje procesa hidrolize neophodno je: 70% rastvor kiseline, temperatura 140–150 °C, vreme reakcije u reaktoru 2–4 h [9]. Po završetku procesa potrebno je iz rastvora šećer/kiselina izdvojiti kiselinu, što se postiže jonoizmenjivačkim postupkom kojim se izdvaja 97% kiseline, koja se vraća u proces. Pre procesa fermentacije, rastvor šećera se mora neutralisati dodatkom Ca(OH)₂ pri čemu se obrazuje hidratizani gips (CaSO₄·2H₂O) koji se izdvaja kao talog i uklanja filtracijom iz rastvora šećera [9].



Slika 4. Dvostepeni proces hidrolize razblaženom kiselinom.

Figure 4. Two steps processing hydrolysis by diluted acids.

Kod ovog procesa postiže se veći prinos glukoze u odnosu na proces hidrolize sa razblaženom kiselinom, međutim, nedostatak procesa je korozivno dejstvo koncentrovane kiseline pa zbog toga postrojenje mora biti izrađeno od skupljih materijala.

Hidroliza enzimima

Enzimi su prirodni proteini koji hidrolizuju lingo-celuloznu sirovinu veoma sporo zbog složenosti strukture sirovine. Enzimska razgradnja celuloze je složen proces i odigrava se u uslovima dvofazog sistema čvrsto-tečne faze kroz tri simultana procesa:

1. hemijsku i fizičku promenu čvrste faze celuloze bez rastvaranja;
2. primarnu hidrolizu u toku koje dolazi do rastvaranja i izdvajanja međuproizvoda sa površine molekula celuloze koji reaguju;
3. sekundarnu hidrolizu u toku koje dolazi do hidrolize rastvorenih intermedijera u manje molekule koji dalje hidrolizuju do glukoze [5,6].

Enzimska hidroliza celuloze odigrava se u prisustvu enzima celulaze (dobija se iz bakterija i gljiva) i mikroorganizama koji mogu reagovati u aerobnim, anaerobnim i termofilnim uslovima.

Enzim celulaza predstavlja smešu nekoliko enzima od kojih su najvažnije tri grupe koje učestvuju u hidrolizi [5]. To su:

1. endoglukonaza [endo-1,4- β -glukonaza, EG] koja deluje na oblasti celuloznih vlakana sa manjim stepenom kristalne strukture raskidajući veze i obrazujući slobodne lance,
2. egzoglukonaza ili celobiohidrolaza (CBH) dalje razlaže molekule delujući na krajeve ovih slobodnih lanaca od kojih se izdvaja celobioza i
3. β -glukozidaza hidrolizuje celobiozu do glukoze [42].

Enzimska razgradnja celuloze do glukoze, koja se lako fermentiše, prikazana je na slici 5 [43].

Glukoza se tokom procesa fermentacije razlaže uz prisustvo kvasaca ili bakterija dajući bioetanol.

Prednosti ovog procesa su blagi reakcioni uslovi (pH 4,8, temperatura 45–50 °C), mogućnost dobijanja visokog prinosa šećera, kompatibilnost sa mnogim postupcima pripreme sirovine i niži investicioni troškovi za postrojenje u poređenju sa postrojenjima za kiselu ili alkalnu hidrolizu (nema korozivnih uticaja).

Poređenje procesa hidrolize sa predtretmanima eksplozivne dekompozicije vodenom parom, amonijakom i ugljen dioksidom

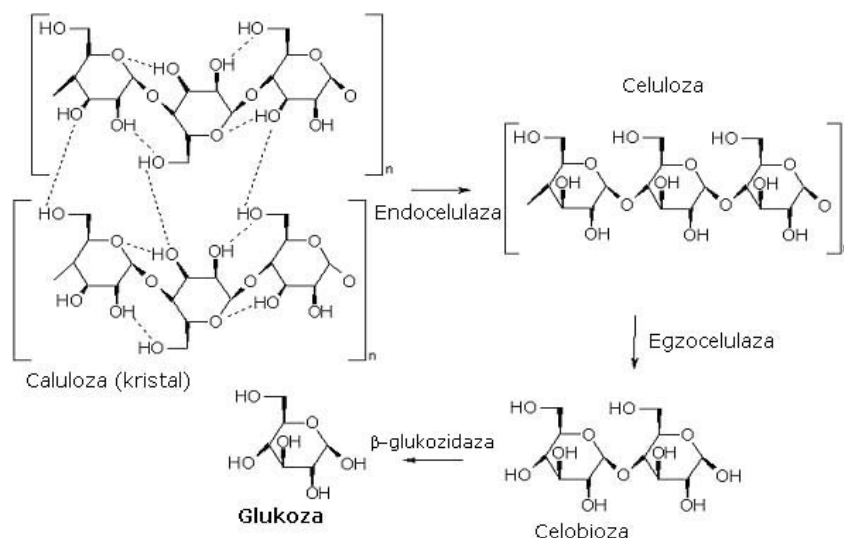
Usporedni prikaz uslova različitih postupaka hemijskih predtretmana eksplozivnom dekompozicijom uz pomoć vodene pare ili amonijaka ili ugljen-dioksida (uklanjanje lignina i delom hemiceluloze čime se utiče na povećavanje unutrašnje poroznosti celuloze) i hidrolize (razgradnja celuloze i hemiceluloze na monosaharide) dat je u tabeli 2 [9,44].

Predtretmanom razblaženom kiselinom dobija se veći prinos ksiloze od oko 75–90% u poređenju sa drugim metodama. Predtretman vodenom parom daje znatno manji prinos. Iako su prinosi glukoze pri enzimskoj hidrolizi veliki, brzina hidrolize je mala (1,5 dan), pa je vreme trajanja procesa najduže [11].

Posle procesa predtretmana i hidrolize dalji procesi u dobijanju bioetanola su fermentacija, destilacija, rektifikacija i dehidratacija.

ZAKLJUČAK

Svetska proizvodnja bioetanola je sa 17,25 milijardi litara u 2000. godini porasla na preko 46 milijardi litara u 2007. godini. Potražnja za ovim gorivom je u



Slika 5. Enzimska razgradnja celuloze.
Figure 5. Enzymatic hydrolysis of cellulose.

Tabela 2. Uporedni prikaz različitih uslova postupaka predtretmana i hidrolize
Table 2. Comparisons of various pretreatments and hydrolysis options

Predtretman	Temperatura i pritisak	Reakciono vreme	Prinos ksiloze, mas. %
Eksplzivna dekompozicija sa H ₂ O parom	160–260 °C 20–50 bar	2 min	45–65
Eksplzivna dekompozicija sa amonijakom	90 °C	30 min	Prinos fermentabilnih šećera je između dekompozicije H ₂ O parom i hidrolize razblaženom H ₂ SO ₄
Predtretman razblaženom kiselinom (5–10% H ₂ SO ₄)	< 160 °C	2–10 min	75–90
Predtretman 30–70% H ₂ SO ₄	> 160 °C	40	2–4 h
Predtretman alkalijama NaOH i Ca(OH) ₂		–	60–75
			Prinos glukoze, mas %
Hidroliza razblaženom kiselinom	190 °C (0,7% H ₂ SO ₄) 250 °C (0,4% H ₂ SO ₄)	Nekoliko min.	50
Hidroliza 70% H ₂ SO ₄	140–150 °C	2–4 časa	90%
Hidroliza enzimima	70 °C	1,5 dan	75–95%

stalnom usponu i prognozira se da će potrebe za ovim gorivom premašiti 125 milijardi litara u 2020. godini.

Osnovne sirovine za proizvodnju bioetanolu su sirovine biljnog porekla na bazi šećera (šećerna trska, šećerna repa, ostaci voćnih kultura) i skroba (kukuruz, žitarice – žito, ječam, pirinač), tzv. sirovine prve generacije, koje se fermentacijom uz pomoć kvasaca prevode u bioetanol. Međutim, jedan od velikih problema u proizvodnji bioetanolu na bazi ovih sirovina je njihova dostupnost i upotreba u ishrani ljudi i životinja.

Lignocelulozna sirovina koja se naziva i sirovinom druge generacije u proizvodnji bioetanolu, trebalo bi da odigra važnu ulogu, jer dobijanje alternativnih izvora energije iz ovih sirovina, posle uglja, nafte i prirodnog gasa, može da zadovolji oko 14% svetskih potreba za energijom.

U radu su opisani fizički, fizičko-hemijski, hemijski i biološki postupci predtretmana lignocelulozne sirovine, kao i prednosti i nedostaci ovih postupaka. Predtretmanom se iz lignocelulozne sirovine uklanja lignin i delom hemiceluloza, i time se postiže povećanje porozne strukture celuloze za dalji proces njene hidrolize u postupku dobijanja bioetanolu.

Zahvalnica

Rad je rezultat istraživanja na projektu „Proizvodnja bioetanolu iz među- i nus-proizvoda procesa prerade šećerne repe“, koji finansira Ministarstvo za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, pod brojem 20009.

LITERATURA

- [1] J Directive 2009/28/EC of the European parliament and of the Council, april 2009.
- [2] R.C. Saxena, D.K. Adhikari, H.B. Goyal, Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **13** (2009) 167–178.

- [3] Ó. Sánchez, A.C. Cardona, Trend in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks, *Bioresource Technol.* **99** (2008) 5270–5295.
- [4] N.V. Linoj Kumar, P. Dhavala, A. Goswami, S. Maithel, Liquid of biofuels in South Asia: resources and technologies, *Asian Biotechnol. Develop. Rev.* **8** (2006) 31–49.
- [5] Y. Sun, J. Cheng, Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review, *Bioresource Technol.* **83** (2002) 1–11.
- [6] A. Demirbas, Bioethanol from cellulosic materials: a renewable motor fuel from biomass, *Energ. Sources* **27** (2005) 327–337.
- [7] J.D. Murphy, K. McCarthy, Ethanol production from energy crops and wastes for use as a transport fuel in Ireland, *Appl. Energ.* **82** (2005) 148–166.
- [8] <http://chemistry.umeche.maine.edu/CHY431/Wood/Xylanase1>
- [9] C. Hamelinck, G. Hooijdonk, P.C.A. Faaij, Ethanol from lignocellulosic biomass: techno - economic performance in short-, middle-, and long- term, *Biomass Bioenerg.* **28** (2005) 384–410.
- [10] <http://4e.plantphys.net/article.php?ch=t&id=24>
- [11] S. Kim, B.E. Dale, Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues, *Biomass Bioenerg.* **26** (2004) 361–375.
- [12] P. Alvira, E. Tomás-Pejó, M. Ballesteros, M.J. Negro, Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review, *Bioresource Technol.* **101** (2010) 4851–4861.
- [13] M. Kumakura, I. Kaetsu, Effect of radiation pretreatment of bagasse on enzymatic and acid hydrolysis, *Biomass* **3** (1983) 199–208.
- [14] S. Zhu, Y. Wu, Z. Yu, X. Zhang, H. Li, M. Gao, The effect of microwave irradiation on enzymatic hydrolysis of rice straw, *Bioresource Technol.* **97** (2006) 1964–1968.

- [15] S.J.B. Duff, W.D. Murray, Bioconversion of forest products industry waste cellulose to fuel ethanol: a review, *Bioresour. Technol.* **55** (1996) 1–33.
- [16] T.A. Clark, K.L. Mackie, Steam explosion of the softwood *Pinus radiata* with sulphur dioxide addition: Process optimization, *J. Wood Chem. Technol.* **7** (1987) 373–403.
- [17] R. Eklund, M. Galbe, G. Zacchi, The influence of SO₂ and H₂SO₄ impregnation of willow prior to steam pretreatment, *Bioresource Technol.* **52** (1995) 225–229.
- [18] S. Zabihi, R. Alinia, F. Esmailzadeh, J.F. Kalajahi, Pretreatment of wheat straw using steam, steam/acetic acid and steam/ethanol and its enzymatic hydrolysis for sugar production, *Biosyst. Eng.* **105** (2010) 288–297.
- [19] H. Alizadeh, F. Teymouri, T.I. Gilbert, B.E. Dale, Pretreatment of switchgrass by ammonia fiber explosion (AFEX), *Appl. Biochem. Biotechnol.* **124** (2005) 1133–1141.
- [20] M.T. Holtzaple, J.E. Lundeen, R. Sturgis, Pretreatment of lignocellulosic municipal solid waste by ammonia explosion (AFEX), *Appl. Biochem. Biotechnol.* **34/35** (1992) 5–21.
- [21] M. Mes-Hartree, C.M. Hogan, J.N. Saddler, Recycle of enzymes and substrate following enzymatic hydrolysis of steam pretreated aspenwood, *Biotechnol. Bioeng.* **30** (1987) 558–564.
- [22] S.P. Chundawat, B. Venkatesh, B.E. Dale, Effect of particle size based separation of milled corn stover on AFEX pretreatment and enzymatic digestibility, *Biotechnol. Bioeng.* **96** (2007) 219–231.
- [23] T. Eggeman, R.T. Elander, Process and economic analysis of pretreatment technologies, *Bioresource Technol.* **96** (2005) 2019–2025.
- [24] M.J. Taherzadeh, K. Karimi, Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A Review, *Int. J. Mol. Sci.* **9** (2008) 1621–1651.
- [25] B.E. Dale, M.J. Moreira, A freeze-explosion technique for increasing cellulose hydrolysis, *Biotechnol. Bioeng. Symp.* **12** (1982) 31–43.
- [26] Y.Z. Zheng, H.M. Lin, G.T. Tsao, Pretreatment for cellulose hydrolysis by carbon dioxide explosion, *Biotechnol. Prog.* **14** (1998) 890–896.
- [27] A.T.W.M. Hendriks, G. Zeeman, Optimization of pH controlled liquid hot water pretreatment of corn stover, *Bioresource Technol.* **100** (2009) 10–18.
- [28] Y. Kim, R. Hendrickson, N. S. Mosier, M. R. Ladisch, B. Bals, V. Balan, B. E. Dale, Enzyme hydrolysis and ethanol fermentation of liquid hot water and AFEX pretreated distillers' grains at high-solids loadings, *Bioresource Technol.* **99** (2008) 5206–5215.
- [29] N. Mosier, R. Hendrickson, N. Ho, M. Sedlak, M.R. Ladisch, Optimization of pH controlled liquid hot water pretreatment of corn stover, *Bioresource Technol.* **96** (2005) 1986–1993.
- [30] J.R. Weil, A. Sarikaya, S.L. Rau, J. Goebz, C.M. Ladisch, M. Brwer, R. Hendrickson, M.R. Tadisch, Pretreatment of corn fiber by pressure cooking in water, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **73** (1998) 1–17.
- [31] M. Karakake, K. Ouchi, W. Kisaka, T. Komaki, Production of L-arabinose and xylose from corn hull and bagasse, *J. Appl. Glycosci.* **52** (2005) 281–285.
- [32] Y. Li, R. Ruan, P.L. Chen, Z. Liu, X. Pan, X. Lin, Enzymatic hydrolysis of corn stover pretreated by combined dilute alkaline treatment and homogenization, *Trans ASAE* **47** (2004) 821–825.
- [33] M.Z.B. Husein, M.B.A. Rahman, A.H.J. Yahaya, T.Y.Y. Hin, N. Ahmad, Oil palm trunk as a raw material for activated carbon production, *J. Porous Mater.* **8** (2001) 327–334.
- [34] X. Zhao, K. Cheng, D. Liu, Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **82** (2009) 815–827.
- [35] F.B. Sun, H.Z. Chen, Organosolv pretreatment by crude glycerol from oleochemicals industry for enzymatic hydrolysis of wheat straw, *Bioresource Technol.* **99** (2008) 5474–5479.
- [36] F.B. Sun, H.Z. Chen, Comparison of atmospheric aqueous glycerol and steam explosion pretreatments of wheat straw for enhanced enzymatic hydrolysis, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **83** (2008) 707–704.
- [37] H. Li, N.J. Kim, M. Jiang, J.W. Kang, H.N. Chang, Simultaneous saccharification and fermentation of lignocellulosic residues pretreated with phosphoric acid–acetone for bioethanol production, *Bioresource Technol.* **100** (2009) 3245–3251.
- [38] A.S. Schmidt, A.B. Thomsen, Optimization of wet oxidation pretreatment of wheat straw, *Bioresource Technol.* **64** (1998) 139–151.
- [39] A.I. Hatakka, Pretreatment of wheat straw by white-rot fungi for enzymatic saccharification of cellulose, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **18** (1983) 350–357.
- [40] M. Kurakake, N. Ide, T. Komaki, Biological pretreatment with two bacterial strains for enzymatic hydrolysis of office paper, *Curr. Microbiol.* **54** (2007) 424–428.
- [41] A.K. Chandel, E.C. Chan, R. Rudravaram, M.L. Narasu, L.V. Rao, P. Ravindra, Economics and environmental impact of bioethanol production technologies: an appraisal, *Biotechnol. Molecular Biol. Rev.* **2** (2007) 14–32.
- [42] Y.H.P. Zhang, L.R. Lynd, Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: noncomplexed cellulase systems, *Biotechnol. Bioeng.* **88** (2004) 797–824.
- [43] http://www.enzymeindia.com/enzymes/images2/Cellulase_map.jpg
- [44] L. Larsson, E. Palmqvist, B. Hahn-Hägerdal, C. Tengborg, K. Stenberg, G. Zacchi, N.O. Nilvebrant, The generation of fermentation inhibitors during dilute acid hydrolysis of softwood, *Enzyme Microb. Technol.* **24** (1999) 151–159.

SUMMARY**PRETREATMENTS OF LIGNOCELLULOSIC FEEDSTOCK FOR BIOETHANOL PRODUCTION**

Zlatica J. Predojević

Faculty of Technology, University of Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, Novi Sad, Serbia

(Professional paper)

The use of renewable energy sources (biofuels), either as a component in the conventional fossil fuels, gasoline and diesel, or as a pure biofuel, contributes to energy saving and decrease of total CO₂ emission. The use of bioethanol mixed with gasoline significantly decreases gasoline consumption and contributes to environment protection. One of the problems in the production of bioethanol is the availability of sugar and starch based feedstock used for its production. However, lignocellulosic feedstocks are becoming more significant in the production of bioethanol due to their availability and low cost. The aim of this study is to point out the advantages and shortcomings of pretreatment processes and hydrolyses of lignocellulosic feedstocks that precede their fermentation to bioethanol.

Ključne reči: Bioetanol • Lignocelulozna sirovina • Hidroliza

Key words: Bioethanol • Lignocellulosic feedstocks • Hydrolysis