

WYKORZYSTANIE PROMIENIOWANIA MIKROFALOWEGO DO WSPOMAGANIA PROCESU FERMENTACJI ALKOHOLOWEJ BIOMASY

Anna Nowicka¹, Marcin Zieliński¹, Marcin Dębowski¹, Magda Dudek¹

¹ Katedra Inżynierii Środowiska, Wydział nauk o Środowisku, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, ul. Warszawska 117, 10-720 Olsztyn, e-mail: anna.grala@uwm.edu.pl, marcin.zielinski@uwm.edu.pl, marcin.debowski@uwm.edu.pl, magda.dudek@uwm.edu.pl

STRESZCZENIE

Przeprowadzenie obróbki wstępnej jest kluczowe szczególnie w przypadku wykorzystywania biomasy trudno-rozkładalnej, której podatność na biochemiczny rozkład na przykład w procesie fermentacji alkoholowej jest ograniczona. Procesy dezintegracji biomasy prowadzą do zniszczenia zwartych struktur i uwolnienia substancji organicznej do fazy rozpuszczonej w wyniku czego następuje wzrost stężenia rozpuszczonych, łatwo rozkładalnych substancji organicznych. Efektywna obróbka wstępna powinna spełniać kilka kryteriów, w tym zapewnić rozdział ligniny od celulozy, zwiększać udział celulozy amorficznej, zapewnić większą porowatość substratów, eliminować straty cukrów, ograniczać powstawanie inhibitorów, minimalizować koszty energii. Celem niniejszej pracy jest ukazanie możliwości wykorzystania elektromagnetycznego promieniowania mikrofalowego do wstępnego przygotowania biomasy roślinnej przed procesem fermentacji alkoholowej i porównanie efektywności opisywanej metody z innymi powszechnie wykorzystywanymi technikami obróbki wstępnej. Substrat poddany obróbce mikrofalowej wykazuje się szybkim tempem hydrolizy i wysoką zawartością glukozy w hydrolizacie, co powoduje zwiększenie wydajności procesu produkcji bioetanolu.

Słowa kluczowe: fermentacja alkoholowa, bioetanol, biomasa, obróbka wstępna, promieniowanie mikrofalowe

USE OF THE MICROWAVE RADIATION FOR UPGRADING OF A BIOMASS ALCOHOLIC FERMENTATION

ABSTRACT

Perform pretreatment is crucial particularly in the case of the use of hard-degradable biomass, the biochemical susceptibility to degradation, for example, alcoholic fermentation is limited. Biomass disintegration processes lead to the destruction of compact structures and release of the organic substance to the phase dissolved in a resultant increase in the concentration of dissolved easily degradable organic substances. Effective pretreatment should meet several criteria, including ensuring the separation of lignin from cellulose, to increase the share of amorphous cellulose, provide a higher porosity substrates, eliminate waste sugars limit formation of inhibitors, minimize energy costs. The aim of this paper is to show the possibilities of using electromagnetic microwave radiation for pre-treatment plant biomass before the fermentation process of alcohol and comparison of the effectiveness of the described method with other commonly used techniques of pre-treatment. The substrate subjected to microwave treatment has a fast rate of hydrolysis and a high content of glucose in the hydrolyzate, which increases the efficiency of the production of bioethanol.

Keywords: alcoholic fermentation, bioethanol, biomass, pretreatment, microwave irradiation

WPROWADZENIE

Bioetanol to etanol o stężeniu alkoholu powyżej 99,8% pozyskiwany z materiału roślinnego [Schacht i in. 2008]. Z bioetanolem wiązane są nadzieje na zażegnanie problemów

światowego zużycia paliw kopalnych, uważany jest za produkt, który nie tylko zażegna kryzys energetyczny, ale także pozytywnie wpłynie na pogarszający się stan środowiska naturalnego [Aditya i in. 2016]. W 1998 światowa produkcja etanolu wynosiła 31,2 mld dm³, natomiast

już w 2006 roku ok. 50 mld dm³ [Sybirny i in. 2007]. Warto nadmienić, że aż 70% produkowanego etanolu znalazło zastosowanie jako paliwo w silnikach spalinowych. W 2011 roku produkcja wynosiła już ponad 100 mld dm³, na lata 2012–2015 przewidywano wzrost światowej produkcji o 3–7% rocznie [Aditya i in. 2016]. Największymi producentami bioetanolu na świecie są USA i Brazylia, natomiast w Europie Hiszpania i Francja. Prognoza wykorzystania OZE (energii odnawialnej) w Polsce ukazuje, że do 2020 roku wzrośnie ona, z 1–2,5%, do ponad 14% [Sybirny i in. 2007].

Bioetanol nie jest nowym źródłem energii, na początku XX wieku był szeroko stosowany w wielu europejskich krajach i Stanach Zjednoczonych, jednakże ze względu na wysokie koszty produkcji został zastąpiony benzyną. Kryzys naftowy w 1970 roku spowodował ponowne skupienie uwagi na bioetanolu, badania dowiodły że użycie tego paliwa korzystnie wpływa na pracę silników spalinowych, zaletą stosowania jest min. wysoka liczba oktanowa, poprawa właściwości utleniających i zmniejszenie emisji substancji toksycznych [Krylova i in. 2008, Bałat 2011].

Paliwa pozyskiwane ze źródeł odnawialnych można podzielić na biopaliwa I, II i III generacji. Produkcja biopaliw z surowców wykorzystywanych także do otrzymywania żywności (tzw. biopaliwa I generacji) powoduje niekorzystne ekonomicznie następstwa, takie jak wzrost cen żywności, zmniejszenie areału obszarów leśnych na korzyść pól uprawnych. Alternatywą jest wykorzystanie do otrzymywania biopaliw innych surowców, takich jak biomasa roślinna i surowce odpadowe (kompost, osady ściekowe, słoma). Ilościowo, najbardziej powszechnymi surowcami w produkcji biopaliw II generacji są materiały zawierające kompleks lignocelulozowy np.: słoma, drewno, roślinne odpady pochodzące z przemysłu spożywczego [Leja i in. 2009]. Rozwój odnawialnych źródeł energii wiąże się z pojęciem paliw III generacji do których zalicza się algi i rośliny wodne, licznie prowadzone badania dowodzą że z biomasy wodnej z powodzeniem można otrzymywać biogaz, bioetanol czy biodiesel.

Celem niniejszego artykułu jest ukazanie możliwości użycia mikrofalowej obróbki wstępnej w celu poprawy wydajności procesu fermentacji alkoholowej z zastosowaniem surowców służących do produkcji biopaliw II i III generacji. Wytwarzanie paliw płynnych z surowców zawierających w swym składzie kompleksy po-

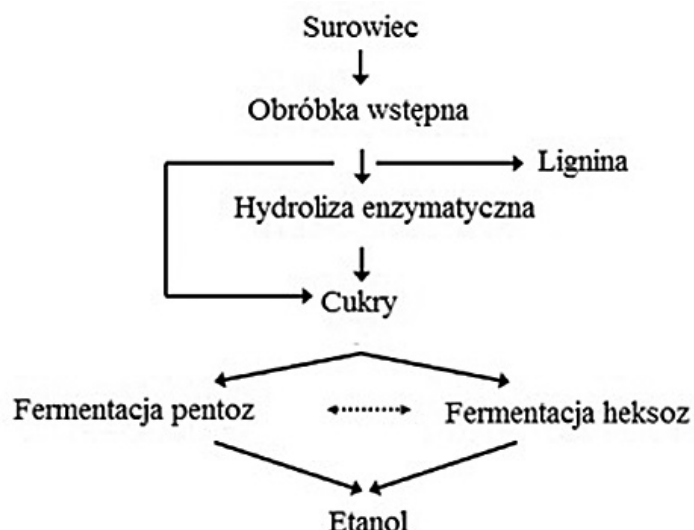
lisacharydów wymaga odpowiedniego dobrania warunków wszystkich etapów procesu: obróbki wstępnej, hydrolizy i fermentacji. W celu zwiększenia efektywności fermentacji niezbędne jest wykorzystanie odpowiedniego mikroorganizmu, odpornego na inhibitory, doboru systemu fermentacji i skutecznej metody hydrolizy polisacharydów. Praca nie tylko ukazuje możliwość zastosowania elektromagnetycznego promieniowania mikrofalowego w celu destabilizacji biomasy roślinnej przed procesem fermentacji etanolowej ale także porównuje efektywność opisywanej metody z innymi powszechnie wykorzystywanymi technikami obróbki wstępnej.

PROCES OBRÓBK WSTĘPNEJ BIOMASY

Podniesienie wydajności procesu fermentacji alkoholowej biomasy wymaga zarówno wyboru skutecznej metody ich obróbki wstępnej, doboru odpowiedniej kompozycji enzymów hydrolizujących kompleks polisacharydów, a ostatecznie aktywnych i odpornych drobnoustrojów zdolnych do fermentacji etanolowej. Na rysunku 1 przedstawiono ogólny schemat fermentacji etanolowej biomasy (rys.1).

Obróbka wstępna ma kluczowe znaczenie dla zapewnienia wysokiej wydajności cukrów prostych z polisacharydów przerabianego materiału. Hydroliza z pominięciem etapu wstępnego traktowania osiąga wydajność niższą niż 20%, przy czym zastosowanie procesu obróbki wstępnej zwiększa jej efektywność do 90% i wyższej [Bałat 2011].

Efektywna obróbka wstępna powinna spełniać kilka kryteriów, w tym zapewnić rozdział ligniny od celulozy, zwiększać udział celulozy amorficznej, zapewnić większą porowatość substratów, eliminować straty cukrów, ograniczać powstawanie inhibitorów, minimalizować koszty energii. W celu zwiększenia efektywności produkcji energii z biomasy przeprowadza się obróbkę fizyczną, fizyczno-chemiczną, chemiczną i biologiczną. Istotnym zagadnieniem jest ustalenie warunków technologicznych pozwalających na wydajny, opłacalny ekonomicznie i bezpieczny proces kondycjonowania. Jeżeli obróbka nie jest wystarczająco efektywna może stać się przyczyną powstawania związków toksycznych, hamujących metabolizm bakterii metanogennych [Jönsson i in. 2016, Sindhu i in. 2016, Bechera i in. 2014].



Rys. 1. Ogólny schemat konwersji biomasy do bioetanolu [Keshwani i Cheng 2009]

Fig. 1. The general scheme of converting biomass to bioethanol

Metody fizyczne

Większość materiałów lignocelulozowych wymaga zmniejszenia wielkości cząstek. Efekt taki można uzyskać poprzez mielenie, napromieniowanie i ekstruzję. Materiał natywny cechuje się zazwyczaj wielkością cząstek od 10 do 30 mm, poprzez mechaniczne rozdrobnienie zmniejsza się cząstki w zakresie od 0,2 do 2 mm. Metody fizyczne oparte na mechanicznym rozdrobnieniu są powszechnie używane w celu zwiększenia wydajności hydrolyzy i biodegradacji [Sun i Cheng 2002].

Metody fizyczno-chemiczne

Najważniejszymi technologiami w grupie metod fizyczno-chemicznych są te oparte na działaniu pary wodnej, ditlenku węgla, amoniaku i gorącej wody [Sarkar i in. 2012, Fox i in. 2003, Delgenes i in. 2002, Rouches i in. 2016].

Metody chemiczne: obróbka kwasowa i alkaliczna

Obróbka kwasowa wykorzystuje rozcieńczone i stężone kwasy w celu zniszczenia struktury biomasy. Najczęściej używanym kwasem jest kwas siarkowy (VI), który jest na szeroką skalę używany do kondycjonowania biomasy roślin, takich jak: życie, słoma kukurydziana, drewno świerkowe. Kwas siarkowy jest tradycyjnie używany do produkcji furfuralu, poprzez hydrolyzę celulozy do cukrów prostych. Innymi stosowa-

nymi kwasami są: kwas chlorowodorowy, kwas ortofosforowy i kwas azotowy (V) [Sarkar i in. 2012, Cardona i in. 2009]. Drugim rodzajem wstępnej obróbki chemicznej są metody alkaliczne. Zaletami metod alkalicznych jest usuwanie ligniny i grup acetylowych, które hamują scukrzanie i zmniejszają dostępność celulozy [Pandey i in. 2000].

Metody biologiczne

Metody biologiczne wykorzystują organizmy zdolne do wytwarzania enzymów lignionolitycznych i celulolitycznych. Enzymy te wytwarzane są głównie przez grzyby białej, szarej i brunatnej zgnilizny. Metody biologiczne niszczą ligninę i rozpuszczają hemicelulozę. Zaletami metod biologicznych jest niskie zużycie energii, wadami długi czas trwania obróbki [Zheng i in. 2014, Mackulak i in. 2012, Bai in. 2010].

Nie wszystkie dostępne metody są na tyle wydajne i opłacalne by mogły znaleźć zastosowanie do produkcji metanu w skali technicznej. Przykładowo mechaniczne rozdrobnienie przez mielenie może być skutecznie stosowane w celu zmniejszenia cząstek biomasy, a co za tym idzie zmniejszenia krystaliczności celulozy, ale zazwyczaj zużycie energii w procesie rozdrabniania mechanicznego jest na tyle wysokie, że nie przekłada się na zysk w postaci energii wytworzonej w procesie fermentacji. Wady i zalety wybranych metod obróbki wstępnej zestawiono w tabeli 2 [Balat 2011].

Mikrofalowa obróbka wstępna

Promieniowanie mikrofalowe jest składową widma elektromagnetycznego o długości fali od 1 mm do 1m, co odpowiada częstotliwości od 300 MHz do 300GHz [Haque 1999, Ponne i Bartels 1995].

Ogrzewanie z wykorzystaniem elektromagnetycznego promieniowania mikrofalowego ma wiele zalet. Zalicza się do nich między innymi objętościowy charakter. Ciała, umieszczone w polu elektromagnetycznym, posiadające odpowiednie właściwości dielektryczne absorbują energię zarówno na powierzchni, jak i we wnętrzu. Efektem tego zjawiska jest szybsze nagrzewanie wnętrza materiału. Rozpatrując ogrzewanie mikrofalowe należy raczej mówić o konwersji energii elektromagnetycznej w energię cieplną niż o przeniesieniu ciepła wg klasycznych metod konwekcji, przewodzenia i promieniowania. Ten charakterystyczny dla mikrofal sposób dostarczania energii rozstrzyga o korzyściach płynących z ich zastosowania. Równie istotną właściwością promieniowania mikrofalowego jest jego selektywne działanie, polegające na wybiórczym oddziaływaniu z materiałami posiadającymi różne właściwości dielektryczne. Właściwość ta pozwala na bezpośrednie podgrzanie wybranych materiałów. Stosowanie ogrzewania mikrofalowego pozwala także na natychmiastowe rozpoczęcie i zakończenie procesu, co umożliwia dokładne sterowanie czasem ogrzewania [Ma i in 2009, Jones i in. 2002].

Istnieją dwie teorie tłumaczące przebieg procesów chemicznych podczas ogrzewania mikrofalowego. Pierwsza z nich opiera się na założeniu, że wprawdzie procesy chemiczne w polu mikrofalowym przebiegają szybciej niż podczas ogrzewania konwencjonalnego, to kinetyka i mechanizm reakcji pozostają takie same w obu przypadkach. Teoria ta bazuje na założeniu, że w trakcie ogrzewania mieszaniny reakcyjnej w polu mikrofalowym następuje nagły, niekontrolowany wzrost temperatury, który zgodnie z teoriami kinetycznymi powoduje przyspieszenie reakcji chemicznych. Druga teoria zakłada, że podczas ogrzewania mieszaniny reakcyjnej elektromagnetycznym promieniowaniem mikrofalowym dochodzi do aktywacji mikrofalowej, która jest specyficznym efektem działalności mikrofal. Aktywacja powodować ma, według tej teorii, zwiększenie szybkości procesów nieadekwatne do zwiększenia temperatury. Teoria ta nazwana została atermicznym efektem mikrofalowym [Kappe 2004, Polaczek i in, 2005].

Według Dewiatkow i in. (1987) skutek termiczny zachodzi, gdy w wyniku absorpcji energii promieniowania elektromagnetycznego następuje wzrost temperatury obiektu, większy niż o $0,2^{\circ}\text{C}$ [Dewiatkow i in. 1987]. Efekty termiczne zależą także od stosunku długości fali oraz ułożenia obiektu w stosunku do kierunku wektora pola elektrycznego do rozmiarów obiektu poddanego napromieniowaniu. Nietermiczne efekty działania promieniowania mikrofalowego na organizmy obserwowane są głównie w milimetrycznym zakresie długości fal. W tym zakresie częstotliwości, wydaje się możliwe oddziaływanie poprzez efekty rezonansowe gdyż według Weeba częstotliwości drgań własnych niektórych makrocząstek materiałów biologicznych leżą w zakresie częstotliwości odpowiadających zakresowi fal milimetrycznych [Weeb 1983]. Zdaniem Dewiatkow i in. (1987) oraz Olchowik (2002) energia kwantu promieniowania milimetrycznego (10^{-4} - 10^{-3} eV) jest znacznie mniejsza od energii wiązania wodorowego (10^{-1} - 10^{-2} eV). Oznacza to, że jego działanie na struktury biologiczne nie może powodować rozerwania słabych nawet wiązań wodorowych, natomiast prowadzić może do zmian konformacyjnych cząsteczek, przez co wpływa na procesy biochemiczne zachodzące w komórce [Dewiatkow i in.1987, Olchowik 2002].

Wykorzystanie promieniowania mikrofalowego jest jedną z fizycznych metod obróbki wstępnej substratów. Rozpatrując efekty zmian ultrastruktury kompleksu lignocelulozowego, ogrzewanie bazujące na promieniowaniu mikrofalowym może stać się alternatywą dla konwencjonalnego ogrzewania [Deng i in. 2015]. Promieniowanie mikrofalowe powoduje delignifikację i częściowe usunięcie hemicelulozy oraz zwiększa hydrolizę cukrów. Ogrzewanie konwencjonalne bazuje na powierzchniowej wymianie ciepła, w przypadku mikrofal ciepło jest generowane w wyniku oddziaływania obiektu w polu elektromagnetycznym. Promieniowanie mikrofalowe prowadzi do niszczenia celulozy poprzez kolizje cząsteczkowe spowodowane polaryzacją dielektryczną. Do zalet tej metody można zaliczyć krótki czas procesu, wysoką selektywność i mniejszą ilość dostarczanej energii w porównaniu z ogrzewaniem konwencjonalnym [Hendriks i Zeeman 2009, Balat 2011]. Nową, budzącą coraz większe zainteresowanie metodą fizyczno-chemiczną jest połączenie obróbki mikrofalowej z metodami wykorzystującymi kwasy, zasady czy nadtlenek wodoru. Substrat poddany takiej

obróbce wykazuje się szybkim tempem hydrolyzy i wysoką zawartością glukozy w hydrolizacie [Kaur i Phutela 2016].

WYKORZYSTANIE MIKROFALOWEJ OBRÓBKİ WSTĘPNEJ DO ZWIĘKSZENIA WYDAJNOŚCI PROCESU FERMENTACJI ALKOHOLOWEJ

Literatura podaje przykłady zastosowania mikrofal, jako czynnika kondycjonującego substrat przed procesem fermentacji alkoholowej. Ekspozycja substratu na działanie promieniowania mikrofalowego w różnych zakresach temperaturowych dowiodła, że mikrofałe zwiększają solubilizację substratów oraz rozrywają sieć egzopolisacharydów powodując przyspieszenie procesów chemicznych [Ahn i in. 2009, Eskicioglu i in. 2009].

Klein i in. (2016) wykorzystali promieniowanie mikrofalowe w celu zwiększenia produkcji bioetanolu z liści figowca pagodowego. Autorzy zastosowali symultaniczną obróbkę mikrofalowo-chemiczną, reagentem chemicznym użytym podczas doświadczenia był stężony kwas chlorowodorowy (HCl). Wyniki eksperymentu porównywali z próbkami ogrzewanymi w sposób konwencjonalny. Autorzy sprawdzali scukrzanie 1 g substratu z 20 ml dodatkiem HCl w zależności od stężenia kwasu, czasu i temperatury ekspozycji na promieniowanie mikrofalowe. Najbardziej zadowalające wyniki otrzymali dodając do liści figowca 1M HCl, następnie prowadząc proces ogrzewania mikrofalowego przez 8 min w wzrastającej temperaturze od 80 do 110°C. Zastosowanie promieniowania mikrofalowego zwiększyło wydzielanie glukozy, maksymalnie o 246% porównując z próbkami ogrzewanymi w sposób konwencjonalny. Po obróbce wstępnej przeprowadzono proces fermentacji alkoholowej otrzymanego hydrolizatu, w tym celu wykorzystano drożdże *Saccharomyces cerevisiae*, odzysk etanolu wynosił maksymalnie 3% w stosunku wagowym do zawartości suchej masy użytego substratu [Klein i in. 2016].

Zhu i in. (2006) wykazali, że równoczesne zastosowanie obróbki alkalicznej słomy pszenicy z elektroenergetycznym promieniowaniem mikrofalowym powoduje niższe straty cukrów oraz wyższy stopień hydrolyzy substratu [Zhu i in. 2006]. Ogrzewanie mikrofalowe, jako metodę pomocniczą dla obróbki wstępnej amoniakiem

(28% stosunku wagowym do zawartości suchej masy) wycłocznym sorga w produkcji etanolu, wykorzystali Chen i in. (2012). Najlepsze wyniki, w odniesieniu do ilości uwolnionej glukozy 4,2 g na 10 g_{s.m.} oraz wydajności etanolu 2,1 g na 10 g_{s.m.} uzyskano po obróbce w temperaturze 130°C utrzymywanej przez 60 min. Najkorzystniejszy stopień delignifikacji – 46% odnotowano w temperaturze 160°C. Stwierdzono ponadto, że stężenie furfuralu, kwasów organicznych i glicerolu były niskie, dzięki czemu nie wpływały hamująco aktywność enzymów podczas hydrolyzy i drożdży podczas fermentacji sacharydów [Chen i in. 2012].

Hu i Wen (2008) zastosowali obróbkę mikrofalowo-chemiczną przed procesem hydrolyzy enzymatycznej prosa różgowego. Autorzy dowiedli że zastosowanie 2 h inkubacji substratu w roztworze wodorotlenku sodu (NaOH) przed obróbką termiczną z zastosowaniem promieniowania mikrofalowego pozwala na uzyskanie 99% teoretycznej wydajności scukrzania substratu. Inkubacja prosa w temperaturze 20°C przez 120 min, a następnie traktowanie przygotowanego substratu promieniowaniem mikrofalowym przez 30 min w temperaturze 190°C pozwoliło na uzyskanie 58,5 g glukozy i ksylozy za 100 g biomasy [Hu i Wen 2008].

Podobne badania prowadzili Shengdong i in. (2006), testowali oni wpływ metody kombinowanej mikrofalowo-alkalicznej na proces hydrolyzy słomy pszenicy. Rezultaty swojej pracy porównali z wynikami otrzymanymi dla obróbki z zastosowaniem NaOH bez ogrzewania substratu. Autorzy porównali udział poszczególnych frakcji lignocelulozy po obu rodzajach obróbki, zawartość celulozy wynosiła: 79,6 / 73,5%, zawartość ligniny 5,7 / 7,2, zawartość hemicelulozy 7,8 / 11,2 kolejno dla obróbki mikrofalowo-alkalicznej i obróbki alkalicznej. Badania dowiodły nie tylko większej ilości usuniętej ligniny i hemicelulozy podczas zastosowania metody kombinowanej ale także wyższego stopienia hydrolyzy substratu niż ten zanotowany jedynie po obróbce zasadowej bez użycia promieniowania mikrofalowego [Shengdong i in. 2006].

Trzeba mieć na uwadze fakt, że stosowanie metod chemicznych i chemiczno-termicznych niesie za sobą ryzyko powstawania inhibitorów fermentacji. Na drodze hydrolyzy pentozanów, zawartych między innymi w odpadach celulozowych, słomie czy otrębach zbożowych, za pomocą kwasów organicznych do pentoz powstaje

furfural. Równie niebezpiecznym inhibitorem jest hydroksymetylofurfural [Fernández-Cegri i in. 2012]. Diaz i in. (2011) badając efektywność produkcji bioetanolu z łodyg słonecznika zbadali ilość powstających na skutek termicznej obróbki wstępnej produktów „nie-cukrowych”, w tym furfuralu i 5-HMF. Autorzy zauważyli wzrost ilości badanych związków w temperaturze powyżej 190°C, donoszą jednak że ilość związków w hydrolizacie jest stosunkowo mała w porównaniu z ilością przewidywaną, obliczoną na podstawie ubytku pentoz w substracie. Obecność 5-hydroksometylofurfuralu oraz furfuralu podczas obróbki kwasowej biomasy lignocelulozowej zaobserwowali Manlau i in. (2012) podczas badań nad fermentacją łodyg słonecznika. Autorzy zbadali osiem wariantów wstępnej obróbki substratu, w tym obróbkę kwasową z użyciem HCl i FeCl₃. Podczas obróbki hydrotermalnej prowadzonej przez 1 h w temperaturze 170°C bez dodatku środków chemicznych odnotowano obecność furfuralu w ilości 0,7 g/100g_{s.m.}, ilość badanego związku wzrosła po dodaniu środków chemicznych. Obróbka prowadzona w takich samych warunkach z dodatkiem HCl spowodowała wydzielenie furfuralu w ilości 4,1 /100g_{s.m.} i 5-HMF w ilości 0,4 g/100g_{s.m.}, którego nie odnotowano w próbie substratu po obróbce hydrotermalnej bez dodatku kwasu. Dodatek FeCl₃ do obróbki hydrotermalnej spowodował wydzielenie furfuralu i 5-HMF w ilości kolejno: 2,4 g/100g_{s.m.} i 0,3 g/100g_{s.m.} [Monlau i in. 2012]. Wielu badaczy dowodzi powstawania szkodliwych substancji podczas stosowania obróbki kwasowej różnego rodzaju biomasy, np. manioku, łusek ryżu, słomy ryżowej, świerku, trzciny cukrowej, mikro i makroglonów. Obróbka wstępna prowadzona w wysokich temperaturach, 120°C-240°C, wykorzystująca H₂SO₄, HCl czy H₂C₂O₄ powoduje w przypadku wymienionych roślin powstawanie furfuralu w granicach 0,1–13,32 g/l i 5-HMF 0–4,3 g/l [Monlau i in. 2014].

Poznanie i zrozumienie mechanizmu działania promieniowania mikrofalowego na składniki strukturalne roślin, głównie na budowę kompleksów polisacharydowych jest niezbędne do poprawy wydajności procesów konwersji biomasy do energii. Jak wskazują przytoczone doniesienia literaturowe niskotemperaturowa (< 200°C) obróbka mikrofalowa jest w stanie zwiększyć wartość energetyczną biomasy. W niskotemperaturowej obróbce mikrofalowej wydajność procesów zależy w dużej mierze od rodzaju przetwarzanego

materiału, jego parametrów fizycznych, układu struktury, przewodności i właściwości dielektrycznych. W konwencjonalnej obróbce cieplnej ciepło dostarczane jest do na drodze konwekcji i przewodnictwa, używając promieniowania mikrofalowego powodujemy, że energia jest dostarczana bezpośrednio do ogrzewanego materiału. Używanie technologii mikrofalowej do ogrzewania niesie wiele potencjalnych korzyści, mikrofałe przenikają materiał, gromadzą energię i generują ciepło w całej objętości. Wykorzystanie energii mikrofalowej skraca czas dogrzania materiału, pozwala na kontrolowane procesu i zwiększa efektywność energetyczną. Budarin i in. (2009) badali proces mikrofalowego wspomaganie rozkładu celulozy, z ich pracy wynika, że interakcja pomiędzy celulozą a promieniowaniem mikrofalowym jest ogromna i ma decydujący wpływ na rozpad cząsteczki celulozy. W wyniku tych interakcji podczas niskotemperaturowej obróbki mikrofalowej powstają produkty, które w warunkach ogrzewania konwencjonalnego wymagają zastosowania wyższych temperatur [Budarin i in. 2009]

Porównując ogrzewanie mikrofalowe do konwencjonalnego w przypadku wielu reakcji biologicznych odnotowano odmienne zachowania i właściwości, które jak dowodzą naukowcy świadczą o nietermicznych efektach działania promieniowania mikrofalowego. Różnica pomiędzy efektami termicznymi a nietermicznymi jest następująca: efekt jest uznany za termiczny jeżeli może być wywołany nie tylko przez pole mikrofalowe, ale także ciepłem wygenerowanym w inny sposób, efekt jest nietermiczny jeżeli wywołany jest takim natężeniem promieniowania że powodowane przez niego podniesienie temperatury jest bez znaczenia, lub gdy efektu nie można uzyskać poprzez podniesienie temperatury w inny sposób [Dębicki i Styłba 2010].

WNIOSKI

Ze względu na ogromny potencjał wykorzystanie biomasy jest uznawane za najlepsze rozwiązanie problemów związanych z zapotrzebowaniem na energię i zabezpieczeniem przyszłych dostaw w sposób zrównoważony. Modernizacja technologii efektywnej produkcji i konwersji biomasy do biopaliw jest jedynym możliwym kierunkiem do efektywnego wykorzystania jej obfitych zasobów. Jak wynika z doniesień lite-

raturowych najpowszechniej stosowane metody wstępnego przygotowania biomasy przed procesem fermentacji to obróbka chemiczna, termiczna wykorzystująca ogrzewanie konwekcyjne, mechaniczna i procesy mokrej oksydacji [Carlson i in. 2012]. Z przytoczonych w niniejszej pracy artykułów wynika, że mikrofalowa obróbka wstępna surowca ze względu na wiele zalet m.in. objętościowy charakter ogrzewania, większą selektywność, łatwość sterowania procesem i właściwości atermiczne intensyfikuje procesy degradacji polisacharydów, przyspiesza przebieg reakcji chemicznych przez co poprawia skuteczność procesu fermentacji etanolowej, co czyni ją alternatywą dla powszechnie używanych metod wstępnego przygotowania surowca.

Podziękowania

Praca została napisana w ramach tematu badawczego Nr WSC/2016/1 realizowanego w ramach działalności statutowej na prowadzenie badań naukowych lub prac rozwojowych oraz zadań z nimi związanych, służących rozwojowi młodych naukowców oraz uczestników studiów doktoranckich.

LITERATURA

- Aditya H.B., Mahlia T.M.I., Chong W.T., Hadi Nur, Sebayang A.H. 2016. Second generation bioethanol production: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 66: 631–665.
- Ahn J.H., Shinb S.G., Hwangb S. 2009. Effect of microwave irradiation on the disintegration and acidogenesis of municipal secondary sludge. *Chemical Engineering Journal*, 153, 1–3: 145–150.
- Bai Y., Li W., Chen C., Liao P. 2010. Biological pretreatment of cotton stalks and domestication of inocula in biogas fermentation. *Microbiology China*, 37: 519–519.
- Balat M. 2011. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: a review. *Energy Conversion and Management*, 52: 858–875.
- Behera S., Arora R., Nandhagopal N., Kumar S. 2014. Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 36: 91–106.
- Budarin V.L., Clark J.H., Lanigan B.A., Shuttleworth P., Breeden S.W., Wilson A.J., Macquarrie D.J., Milkowski K., Jones J., Bridgeman T., Ross A. 2009. The preparation of high-grade bio-oils through the controlled, low temperature microwave activation of wheat straw. *Bioresource Technology*, 100 : 6064–6068.
- Cardona C.A., Quintero J.A., Paz I.C. 2009. Production of bioethanol from bagasse: status and perspectives. *Bioresource Technology*, 101 (13): 4754–4766.
- Carlsson M., Lagerkvist A., Morgan-Sagastume F. 2012. The effects of substrate pre-treatment on anaerobic digestion systems: a review. *Waste Management*, 32 (9) 1634–1650.
- Chen C., Boldor D., Aita G., Walker M. 2012. Ethanol production from sorghum by a microwave-assisted dilute ammonia pretreatment. *Bioresource Technology*, 110: 190–197.
- Dębicki P., Styłba S. 2010. Oddziaływania środowiskowe pól elektromagnetycznych, aspekty fizyczne, techniczne i prawne. Wydawnictwo Tekst, Bydgoszcz.
- Delgenés, J.P., Penaud, V., Moletta, R. 2002. Pretreatments for the enhancement of anaerobic digestion of solid wastes Chapter 8. In: *Biomethanization of the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes*. IWA Publishing, 201–228.
- Deng S. Zhang G., Wang X., Zheng T., Wang P. 2015. Preparation and performance of polyacrylonitrile fiber functionalized with iminodiacetic acid under microwave irradiation for adsorption of Cu(II) and Hg(II). *Chemical Engineering Journal*, 276: 349–357.
- Dewiatkow N., Zubkova S., Laprun I., Makeeva N. 1987. Physical and chemical mechanisms of biological influence of laser radiation. *Successes of up-date's Biology*, 1: 31–41.
- Diaz M.J., Cara C., Ruiz E., Perez-Bonilla M., Castro E. 2011. Hydrothermal pre-treatment and enzymatic hydrolysis of sunflower stalks. *Fuel*, 90 (11): 3225–322.
- Fernandez-Cegrí V., De la Rubia M.A., Raposo F., Borja R. 2012. Effect of hydrothermal pretreatment of sunflower oil cake in biomethane potential focusing on fibre composition. *Bioresource Technology*, 123: 424–429
- Fox M.H., Noike T., Ohki T. 2003. Alkaline subcritical-water treatment and alkaline heat treatment for the increase in biodegradability of newsprint waste. *Water Science Technology*, 48 (4): 77–84.
- Haqu K.E. 1999. Microwave energy for mineral treatment processes—a brief review. *International Journal of Mineral Processing*, 57(1): 1–24.
- Hendriks A.,T.,W.,M., Zeeman G. 2009. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 100: 10–18.
- Hu Z., Wen Z. 2008. Enhancing enzymatic digestability of switchgrass by microwave-assisted al-

- kali pretreatment. *Biochemical Engineering Journal*, 38: 369–378.
20. Janas P., Gustaw W., Targoński Z., Udeh K.O., Mleko S. 2002. Zastosowanie substratów ligninocelulozowych do otrzymywania preparatów enzymów ksynolitycznych o niskiej aktywności celulaz. *Acta Biotechnologia*, 20: 5–17.
 21. Jönsson J.L., Martín C. 2016. Pretreatment of lignocellulose: Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects. *Bioresource Technology*, 199: 103–112.
 22. Kappe C., O. 2004. Controlled microwave heating in modern organic synthesis, *Angewandte Chemie*, 43–46: 6250–6284.
 23. Kaur K., Phutela U.G. 2016. Enhancement of paddy straw digestibility and biogas production by sodium hydroxide-microwave pretreatment. *Renewable Energy*, 92: 178–184.
 24. Klein M., Griess O., Pulidindi I.N., Perkas N., Gedanken A. 2016. Bioethanol production from *Ficus religiosa* leaves using microwave irradiation. *Journal of Environmental Management*, 177: 20–25.
 25. Krylova A.Y., Kozyukov E.A., Lapidus A.L. 2008. Ethanol and diesel fuel from plant raw materials: a review. *Solid Fuel Chemistry*, 42: 358–364.
 26. Leja K., Lewandowicz K., Grajek W. 2009. Produkcja bioetanolu z surowców celulozowych, *Biotechnology*, 4: 88 – 101.
 27. Ma S.J., Zhou X.W., Su X.J., Mo W., Yang Y.L., Liu P. 2009. a new practical method to determine the microwave energy absorption ability of materials. *Minerals Engineering*, 22: 1154–1159.
 28. Mackulak T., Prousek J., Svorc L., Drtil M. 2006. Increase of biogas production from pretreated hay and leaves using wood-rotting fungi. *Chemical Papers*, 66: 249–653.
 29. Monlau F., Sambusiti C., Barakat A., Guo X.M., Latrille E., Trably E., et al. 2012, Predictive models of biohydrogen and biomethane production based on the compositional and structural features of lignocellulosic materials. *Environ Science Technology*, 46 (21): 12217–12225.
 30. Monlau F., Sambusiti C., Barakat A., Quéméneur M., Trably E., Steyer J.P., Carrère H. 2014. Do furanic and phenolic compounds of lignocellulosic and algae biomass hydrolyzate inhibit anaerobic mixed cultures? a comprehensive review, *Biotechnology Advances*, 32 (5): 934–951.
 31. Olchowik G., Gawda H. 2002. Influence of microwave radiation on germination capacity of flax seeds. *Acta Agrophysica*, 62: 63–68.
 32. Pandey A., Soccol C.R., Nigam P., Soccol V.T. 2000. Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane baggale. *Bioresource Technology*, 74: 69–80.
 33. Polaczek J., Pielichowski J., Pielichowski K., Tylek E., Dziki E. 2005. Nowa metoda syntezy Poli(kwasu asparaginowego) w warunkach promieniowania mikrofalowego. *Polimery* 50 (11–12): 812–820.
 34. Ponne C.T., Bartels P. 1995. Interaction of electromagnetic energy with biological material—relation to food processing. *Radiation Physics and Chemistry*, 45 (4): 591–607.
 35. Rouches E, Herpoël-Gimbert I., Steyer J.P., Carrere H. 2016. Improvement of anaerobic degradation by white-rot fungi pretreatment of lignocellulosic biomass: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 59: 179–198.
 36. Sarkar N., Kumar Ghosh S., Bannerjee S., Aikat K. 2012. Bioethanol production from agricultural wastes: An overview. *Renewable Energy*, 37: 19–27.
 37. Schacht C., Zetzl C., Brunner G. 2008. From plant materials to ethanol by means of supercritical fluid technology. *Journal of Supercritical Fluids*. 46: 299 – 321.
 38. Sindhu, Binod P., Pandey A. 2016. Biological pretreatment of lignocellulosic biomass—An overview. *Bioresource Technology*, 199: 76–82.
 39. Sun Y, Cheng J. 2002. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*, 83 (1): 1–11.
 40. Sybirny A., Sybirny W., Puchalski Cz. 2007. Biopaliwowy etanol z lignocelulozy (biomasy roślinnej): osiągnięcia, problemy, perspektywy, *Postęp Nauk Rolniczych*, 4: 15 – 23.
 41. Weeb S.J. 1983. Nutrition coherent oscillations and solitary waves. The control of in vivo events in time and space and relationship to disease. *IRCS Medicine Science*, 11: 483–488.
 42. Zheng Y., Zhao J., Xu F., Li Y. 2014. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. *Progress in Energy and Combustion Science*, 42: 35–53.
 43. Zhu S., Wu Y., Yu Z., Chen Q., Wu G., Yu F., Wang C., Jin S. 2006. Microwaveassisted alkali pretreatment of wheat straw and its enzymatic hydrolysis. *Biosystems Engineering*, 94: 437–442.
 44. Zhu S., Wu Y., Yu Z., Chen Q., Wu G., Yu F., Wang C., Jon S. 2006. Microwave-assisted alkali pretreatment of wheat straw and its enzymatic hydrolysis. *Biosystems Engineering*, 94: 437–442.