



Wykorzystanie słomy kukurydzianej do produkcji bioetanolu II generacji

Małgorzata Smuga-Kogut
Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

Biopaliwa płynne to nośniki energii potrzebne do ograniczenia uzależnienia świata od ropy naftowej i uporania się ze zmianami klimatycznymi (Borowski i in. 2014). Bioetanol II generacji to paliwo płynne wykorzystywane w transporcie zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju, ponieważ zarówno proces jego wytwarzania jak i spalanie etanolu w silnikach przyczynia się do zmniejszenia emisji CO₂ do atmosfery (Pawłowski & Cao 2014; Stopa i in. 2009). Dotychczas biopaliwa płynne wytwarzane z niespożywczych celulozowych materiałów roślinnych nie mogły być produkowane na skalę przemysłową, ze względu na duże przeszkody ekonomiczne i technologiczne (Uihlein & Schbe 2009, Szymanowska-Powałowska i in. 2014, Mazurkiewicz i in. 2013).

Coraz częściej naukowcy skupiają się nad opracowaniem technologii produkcji bioetanolu celulozowego w każdym regionie świata, korzystając z regionalnych zasobów biomasy, co ma wpłynąć na obniżenie kosztów surowcowych i poprawić wydajność oferowanej technologii, pozostawiając najmniejsze ślady w środowisku przyrodniczym. Kompleksowe zagospodarowanie odpadów lignocelulozowych pochodzących np. z rolnictwa powinno uwzględniać wykorzystanie danego surowca w jak największej ilości. Daje to gwarancję pełnej opłacalności inwestycji i jest ważne z uwagi na wyczerpujące się zasoby naturalne (Foszcz & Sztaba 1999). Bioetanol może być produkowany z biomasy lignocelulozowej przy zastosowaniu 3 procesów: obróbki wstępnej materiału, hy-

drolizy enzymatycznej i fermentacji (Saddler i in. 1993, Sun & Cheng 2002, Mosier i in. 2005).

Stosowanie technologii produkcji bioetanolu celulozowego wymaga przełomowych zmian w całym procesie wytwarzania tego biopaliwa. Dlatego też istnieje potrzeba opracowania wydajnej i nieszkodliwej dla środowiska obróbki wstępnej, która pozwoli przekształcić ligninocelulozę w cukry proste podlegające fermentacji alkoholowej.

Do jednej z takich metod można zaliczyć obróbkę wstępną biomasy cieczami jonowymi. Są to rozpuszczalniki organiczne „przyjazne dla środowiska”, które ze względu na swoje właściwości zaliczane są do grupy „zielonych rozpuszczalników” (Hayes 2009). Celem ich stosowania w obróbce wstępnej biomasy jest oddzielenie ligniny od celulozy oraz zmiana struktury celulozy z silnie krystalicznej na amorficzną. Umożliwia to łatwiejszy dostęp do łańcuchów wielocukru dla enzymów, które w kolejnym etapie produkcji bioetanolu hydrolizują wiązania powodując rozpad celulozy do cukrów prostych i dwucukrów. Niewątpliwą zaletą cieczy jonowych jest możliwość ich odzysku po obróbce wstępnej i ponowne wykorzystanie (Brandt i in. 2013).

Obróbka wstępna jest kluczowym momentem procesu wytwarzania etanolu celulozowego i decyduje o powodzeniu całej technologii. Ciecze jonowe to alternatywa dla rozpuszczalników chemicznych stosowanych dotychczas, które są toksyczne, a użycie ich powoduje powstawanie szkodliwych i trudnych w utylizacji produktów ubocznych. Z tych względów za cel doświadczenia przyjęto wytworzenie bioetanolu ze słomy żytniej przy wykorzystaniu obróbki wstępnej cieczami jonowymi.

2. Materiały i metody

Słoma kukurydziana wykorzystana w doświadczeniu pochodziła z gospodarstwa rolnego położonego w województwie zachodniopomorskim, w którym stosuje się konwencjonalne metody uprawy zbóż. Została poddana rozdrobnieniu w młynku koloidalnym do wielkości około 0,5-1 mm. W tej postaci poddano ją obróbce wstępnej z zastosowaniem różnych cieczy jonowych. W surowcu oznaczono zawartość suchej masy, ligniny Klasona i celulozy (Krutul 2002).

Ciecze jonowe wykorzystane w obróbce wstępnej to octan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy i chlorek 1-etylo-3-metyloimidazoliowy (firmy IoliTech). Są to rozpuszczalniki ciekłe w temperaturze pokojowej.

Do hydrolizy enzymatycznej użyto preparatów enzymatycznych: celulazy z *Trichoderma reesei* (Sigma Aldrich) oraz celobiohydrolazy z *Aspergillus niger* (Novozym 188). Proces scukrzania słomy kukurydzianej prowadzono przez 72 h w temperaturze 50°C. Podczas hydrolizy co 12 h pobierano próbki do badania przyrostu cukrów redukujących, które oznaczano metodą spektrofotometryczną z wykorzystaniem odczynnika DNS (Ghose 1987).

Następnie hydrolizaty poddano dekantacji i fermentacji alkoholowej, do której wykorzystano drożdże *Saccharomyces cerevisiae* Ethanol Red (firmy Lesaffe). Próbki fermentowano przez 72 h w temperaturze 37°C, a po procesie oznaczano w nich zawartość alkoholu etylowego. Do tego celu wykorzystano szybkie testy na zawartość alkoholu etylowego (firmy BOEHRINGER MANNHEIM) (<http://www.hottay.ru/>).

Proces produkcji alkoholu etylowego ze słomy kukurydzianej został przeprowadzony trzykrotnie, a wyniki zawartości cukrów redukujących i alkoholu etylowego w poszczególnych próbach, stanowią średnią z 3 powtórzeń.

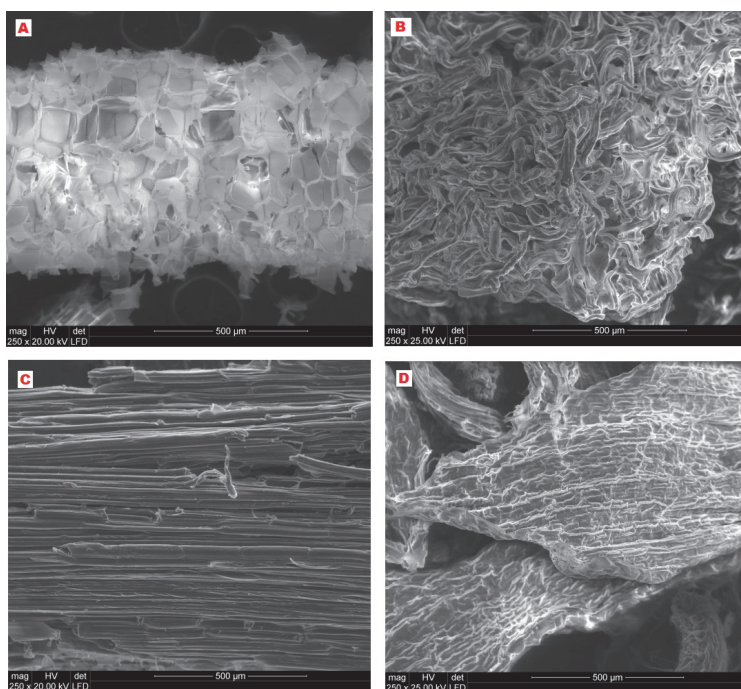
Próbki słomy kukurydzianej przed i po obróbce wstępnej cieczami jonowymi poddano badaniu morfologii struktury włókien celulozowych przy wykorzystaniu skaningowego mikroskopu elektronowego FEI Quanta 200 Mark 2.

3. Wyniki i dyskusja

Obróbka wstępna biomasy ligninocelulozowej z zastosowaniem cieczy jonowych to innowacyjny proces, którego mechanizm nie jest jeszcze do końca poznany. Jedną z najważniejszych zadań obróbki wstępnej jest ułatwienie dostępu do celulozy i hemicelulozy, które są substratami w pozyskiwaniu cukrów fermentujących (prostych) wykorzystywanych do produkcji bioetanolu. Słoma kukurydziana wykorzystana w badaniach to materiał, który zawierał około 38,7% celulozy i 19,3% ligniny. Została ona oczyszczona przy wykorzystaniu dwóch cieczy jonowych: octanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowym i chlorku 1-etylo-3-metyloimidazoliowym. Wpływ cieczy jonowych na strukturę włókien celulozowych słomy kukurydzianej przedstawiono na rysunku 1. Działanie cieczy jonowych spowodowało przegrupowanie uporządkowanych włókien celulozowych i rozluźnienie struktury słomy kukurydzianej.

Przy czym wyraźniejsze efekty uzyskano podczas obróbki wstępnej octanem 1-etylo-3-metyloimidazoliowym (rys. 1. B). Wynika to przede wszystkim ze specyfiki tej cieczy jonowej, która jest wykorzystywana właśnie do rozszczepiania wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami celulozy i lepiej rozpuszcza ligninę niż chlorek 1-etylo-3-metyloimidazoliowy.

Na podstawie badań symulacyjnych przeprowadzonych przez Liu i in. (2010) stwierdzić można, że na polepszenie rozpuszczalności celulozy w cieczach jonowych mają kationy hydrofobowe, które oddziałują z cząsteczkami glukopiranozy we włóknach celulozowych.

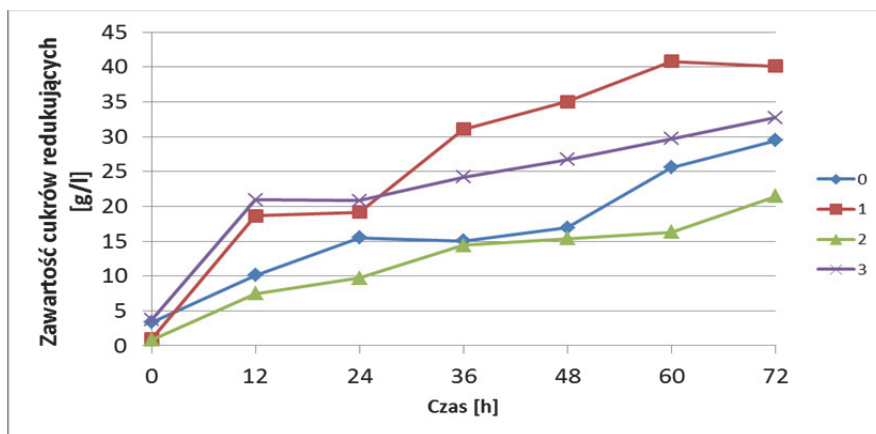


Rys. 1. Obraz SEM słomy kukurydzianej (pow. 250x): A – przed obróbką wstępną cieczą jonową; B – po obróbce wstępnej cieczą jonową EMIMOAc; C – po obróbce wstępnej cieczą jonową EMIMCl; D – po obróbce wstępnej cieczami jonowymi EMIMOAc i EMIMCl

Fig. 1. SEM image of corn stover (zoom 250x): A – prior to ionic liquid pretreatment; B – after ionic liquid EMIMOAc pretreatment; C – after ionic liquid EMIMCl pretreatment; D – after ionic liquids EMIMOAc and EMIMCl pretreatment

Ciecz jonowa EMIMCl jest wykorzystywana do rozpuszczania czystej celulozy i powoduje zmianę jej struktury z krystalicznej na amorficzną. Dlatego też na rysunku 1.C można zauważyć powierzchniowe zmiany na włóknach celulozowych, które jednak nie uległy rozpadowi na pojedyncze cząstki. Podobne efekty uzyskano prowadząc obróbkę dwoma cieczami jonowymi (rys. 1. D). Wang i in. (2012) udowodnili, że za różnicę w rozpuszczalności celulozy może odpowiadać kation, który wpływa na solwatację celulozy i przerwanie wiązań wodorowych pomiędzy włóknami polimeru.

Dzięki zastosowaniu obróbki wstępnej cieczami jonowymi znacznie poprawiła się wydajność hydrolizy enzymatycznej słomy kukurydzianej. Ma to związek z lepszym dostępem enzymów celulozowych do surowca i ułatwieniu w rozpadzie wiązań pomiędzy cząsteczkami glukozy i celobiozy. Singh i in. (2009) badali wpływ octanu 1-etylo-2-metyloimidazoliowego na proso różgowe. Po 2 h inkubacji w tej cieczy jonowej nastąpiło zerwanie wiązań pomiędzy włóknami celulozy i zmniejszenie zawartości ligniny po obróbce wstępnej.



Rys. 2. Zawartość cukrów redukujących uzyskanych po procesie hydrolizy enzymatycznej: 0 – słoma kukurydziana (próbka kontrolna); 1 – słoma kukurydziana po EMIMOAc; 2 – słoma kukurydziana po EMIMCl; 3 – słoma kukurydziana po EMIMOAc i EMIMCl

Fig. 2. The content of reducing sugars after enzymatic hydrolysis in each sample: 0 – corn stover (control); 1 – corn stover after ionic liquid EMIMOAc pretreatment; 2 – corn stover after ionic liquid EMIMCl pretreatment; 3 – corn stover after ionic liquids EMIMOAc and EMIMCl pretreatment

Hydroliza enzymatyczna słomy kukurydzianej dla wszystkich wariantów prowadzona była w systemie 3-dobowym, przy czym co 12 h mierzono zawartość cukrów redukujących w próbkach, w celu zbadania postępu procesu. Największą zawartość cukrów redukujących uzyskano w próbce słomy kukurydzianej, którą uprzednio poddano obróbce wstępnej z zastosowaniem octanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowym. Wartość ta była równa 40 g/l, dla porównania w próbce słomy kukurydzianej nie poddanej obróbce wstępnej uzyskano 27,5 g/l cukrów prostych po hydrolizie enzymatycznej. Najniższą zawartość cukrów redukujących zaobserwowano w próbce słomy, która była oczyszczona chlorkiem 1-etylo-3-metyloimidazoliowym, gdzie uzyskano jedynie 21 g/l tych cukrów (rys. 2). Zastosowana ciecz jonowa nie wpłynęła na zwiększenie się cukrów redukujących po hydrolizie, co potwierdza fakt, że nie jest ona dobrym rozpuszczalnikiem dla materiałów, które oprócz celulozy zawierają również ligninę. Dla takich materiałów korzystniej jest stosować obróbkę wstępną z zastosowaniem octanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowym, który nie tylko powoduje zmianę struktury celulozy ale również oddziela ligninę od celulozy, przez co łatwiej ją usunąć po obróbce wstępnej. Öhgren i in. (2007) udowodnili, że inhibitorami w procesie hydrolizy enzymatycznej mogą być produkty tego procesu. W związku z tym endo- i egzoglukanaza może być hamowana przez celobiozę, a β -glukozydaza jest hamowana przez glukozę.

W trzecim doświadczeniu słomę kukurydzianą poddano oczyszczaniu z zastosowaniem 2 cieczy jonowych. Najpierw inkubowano materiał z octanem 1-etylo-3-metyloimidazoliowym, a następnie po wytrąceniu z cieczy jonowej celulozy, poddano ją powtórnej obróbce z zastosowaniem chlorku 1-etylo-3-metyloimidazoliowym. Po hydrolizie enzymatycznej próbek słomy kukurydzianej oczyszczonej dwoma cieczami jonowymi uzyskano zawartość cukrów redukujących na poziomie 32,5 g/l. Niższa zawartość cukrów redukujących, niż w przypadku oczyszczania tego materiału tylko EMIMOAC może wynikać z trudności przenikania enzymów w wewnątrz włókien celulozowych, które po obróbce drugą cieczą jonową stwardniały i połączyły się w zwartą kulistą strukturę. Przez to przypuszczać można, że działalność enzymów mogła odbywać się jedynie na powierzchni celulozowych bryłek. Na obniżenie wydajności hydrolizy i fermentacji wpłynąć mogą również związki toksyczne pochodzące z rozkładu hemicelulozy (Oliva i in. 2003). Rodzaj i ilość

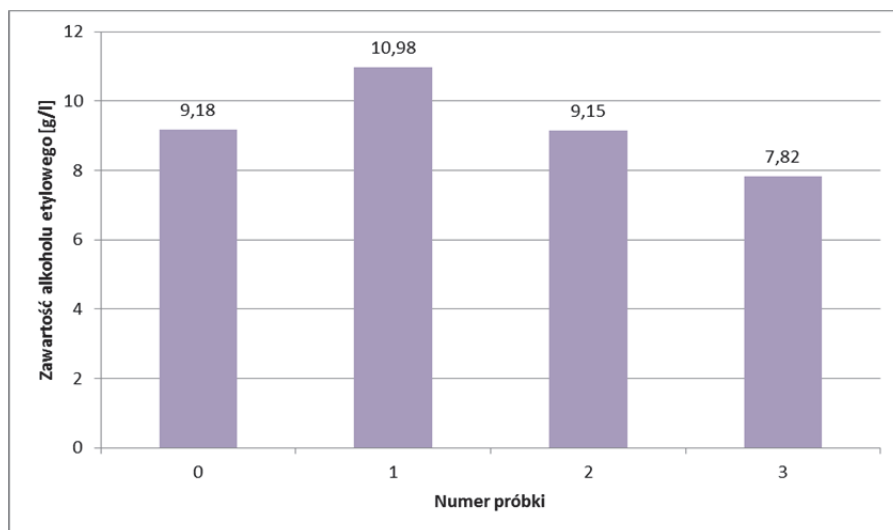
generowanych związków toksycznych zależy często od rodzaju surowca i zastosowanej obróbki wstępnej. Produkty uboczne pochodzące z obróbki wstępnej biomasy ligninocelulozowej można podzielić na kilka grup: kwasy karboksylowe, furany i związki fenolowe. Wśród nich najczęściej występujący jest HMF (hydroksymetylofurfural) powstający podczas degradacji pentoz i heksoz (Palmqvist & Hahn-Hägerdal 2000).

Zbliżone zawartości cukrów prostych otrzymali Öhgren i in. (2007), którzy do obróbki wstępnej słomy kukurydzianej wykorzystali parę wodną z 3% dodatkiem SO₂. W wyniku rozkładu enzymatycznego otrzymali ok. 36,7 g/l glukozy po 120 h hydrolizy. Natomiast zawartość etanolu po 144 h fermentacji była równa 16,8 g/l.

Po hydrolizie enzymatycznej próbki poddano fermentacji alkoholowej z zastosowaniem drożdży *S. cerevisiae* Ethanol Red przez 72 h. Po tym czasie zmierzono zawartość alkoholu etylowego w poszczególnych próbkach, w celu zbadania wpływu zastosowanych cieczy jonowych na zawartość alkoholu etylowego. We wszystkich analizowanych wariantach zawartość etanolu była zbliżona, przy czym największą zawartość uzyskano w próbce słomy kukurydzianej oczyszczonej octanem 1-etylo-3-metyloimidazoliowym. W próbce kontrolnej oraz w próbce słomy kukurydzianej oczyszczonej chlorkiem 1-etylo-3-metyloimidazoliowym stężenie etanolu było około 9,1 g/l. Najniższą zawartość alkoholu etylowego zaobserwowano w próbce słomy kukurydzianej oczyszczonej dwoma cieczami jonowymi (rys. 3). Przyczyną może być tutaj generowanie się oprócz cukrów redukujących, inhibitorów drożdży, które spowodowały obumieranie komórek tych mikroorganizmów.

W badaniach obróbki wstępnej słomy pszenicznej cieczą jonową – fosforanem 1-etylo-3-metyloimidazoliowym wydajność cukrów redukujących wyniosła 54,8% po 30 min inkubacji materiału w 130°C (Li i in. 2009). Ponadto zastosowanie cieczy jonowej miało korzystny wpływ na stężenie alkoholu etylowego po fermentacji i nie zahamowało rozwoju komórek drożdży *S. cerevisiae* (Li i in. 2009).

W celu wykorzystania cieczy jonowych w skali przemysłowej do obróbki wstępnej biomasy ligninocelulozowej konieczne są dalsze badania, które poprawią ekonomikę procesu. Zmniejszenie kosztów produkcji bioetanolu może nastąpić poprzez opracowanie syntezy nowych cieczy jonowych dla obróbki wstępnej biomasy oraz metod ich recyklingu (Alvira i in. 2010). Ponadto szybki rozwój firm produkujących cieczy jonowe to szansa i ogromny potencjał dla rozwoju biorafinerii celulozowych.



Rys. 3. Zawartość bioetanolu po fermentacji alkoholowej:

0 – słoma kukurydziana (próbka kontrolna); 1 – słoma kukurydziana po EMIMOAc; 2 – słoma kukurydziana po EMIMCl; 3 – słoma kukurydziana po EMIMOAc i EMIMCl

Fig. 3. The content of bioethanol after alcoholic fermentation in each sample:

0 – corn stover (control); 1 – corn stover after ionic liquid EMIMOAc pretreatment; 2 – corn stover after ionic liquid EMIMCl pretreatment; 3 – corn stover after ionic liquids EMIMOAc pretreatment

4. Wnioski

1. Ciecz jonowa korzystnie wpływa na strukturę krystaliczną celulozy, powodując jej rozluźnienie oraz zwiększenie miejsc dostępnych dla enzymów celulolitycznych. Octan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy oddziela częściowo ligninę od pozostałych składników słomy żytniej i nie stanowi bariery dla działania enzymów celulolitycznych oraz drożdży wykorzystywanych w badaniach.
2. Największe stężenie cukrów redukujących uzyskano po hydrolizie enzymatycznej słomy kukurydzianej oczyszczonej cieczą jonową EMIMOAc.
3. W próbce słomy żytniej oczyszczonej cieczą jonową EMIMOAc stężenie etanolu wynosiło 10,98 g/l, a stężenie etanolu w próbce słomy kukurydzianej oczyszczonej cieczą jonową EMIMCl było równe 9,15 g/l.

4. Badanie wydajności hydrolizy enzymatycznej słomy żytniej po obróbce wstępnej cieczami jonowymi pozwoliło na porównanie tych dwóch metod obróbki wstępnej. Korzystniejszym sposobem oczyszczania materiałów ligninocelulozowych było stosowanie octanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego niż chlorku 1-etylo-3-metyloimidazoliowego, ze względu na większą zawartość cukrów redukujących po hydrolizie enzymatycznej.

Literatura

- Alvira, P., Tomás-Pejó, E., Ballesteros, M., Negro, M. J. (2010). Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review. *Bioresource Technology*, 101, 4851-4861.
- Boehringer Mannheim/R-Biopharm. *Ethanol UV-method, Simplified procedure for the determination of ethanol in alcoholic beverages*, http://www.hottay.ru/Files/ethanol_englisch_10176290035.pdf
- Borowski, P., Gawron, J., Golisz, E., Kupczyk, A., Piechocki, J., Powalka, M., Redlarski, G., Samson-Bręk, I., Sikora, M., Szwarz, M., Tucki, K. (2014). *Influence of CO₂ emissions reduction on functioning the biofuels sectors for transport in Poland (Wpływ redukcji emisji CO₂ na funkcjonowanie sektorów biopaliw transportowych w Polsce)*. Warszawa: Oficyna Wydawniczo-Poligraficzna ADAM, ISBN 978-83-7821-084-9.
- Brandt, A., Gräsvik, J., Hallett, J. P., Welton, T. (2013). Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquid. *Green Chemistry*, 15, 550, doi: 10.1039/c2gc36364j.
- Foszcz, D., Sztaba, K.S. (1999). Bezpieczne składowanie odpadów integralną częścią kompleksowego zagospodarowania surowców. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 15 (zeszyt specjalny), 21-31.
- Ghose, T.K. (1987). Measurement of cellulases activities. *Pure and Applied Chemistry*. 59 (2), 257-268. doi:10.1351/pac198759020257.
- Hayes, D. J. (2009). An examination of bioraffining process, catalysts and challenges. *Catalysis Today*, 145, 138-151.
- Krutul, D. (2002). *Ćwiczenia z chemii drewna oraz wybranych zagadnień z chemii organicznej (Wydanie 2)*. Warszawa: Wydawnictwo SGGW.
- Li, Q., He, Y. C., Xian, M., Jun, G., Xu, X., Yang, J. M., Li, L. Z. (2009). Improving enzymatic hydrolysis of wheat straw using ionic liquid 1-ethyl-3-methyl imidazolium diethyl phosphate pretreatment. *Bioresource Technology*, 100, 3570-3575.
- Liu, H., Sale, K. L., Holmes, B. M., Simmons, B. A., Singh, S. (2010) Understanding the interactions of cellulose with ionic liquids: a molecular dynamics study. *Journal of Physical Chemistry B*, 114, 4293-4301.

- Mazurkiewicz, M., Malata, G., Uliasz-Bocheńczyk, A. (2013). Charakterystyka wybranych odpadów ze zgazowania węgla. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 29, 4, 119-127. doi: 10.2478/gospo-2013-0048
- 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.
- Oliva, J. M., Sáez, F., Ballesteros, I., González, A., Negro, M. J., Manzanares, P., Ballesteros, M. (2003). Effect of lignocellulosic degradation compounds from steam explosion pretreatment on ethanol fermentation by thermotolerant yeast *Kluyveromyces marxianus*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 105, 141-154.
- Öhgren, K., Bura, R., Saddler, J., Zacchi, G. (2007). Effect of hemicellulose and lignin removal on enzymatic hydrolysis of steam pretreated corn stover. *Bioresource Technology*, 98, 2503-2510.
- Palmqvist, E., Hahn-Hägerdal, B. (2000). Fermentation of lignocellulosic hydrolysates II: inhibitors and mechanism of inhibition. *Bioresource Technology*, 74, 25-33.
- Pawłowski, A., Cao, Y. (2014). Rola CO₂ w ekosystemie Ziemi i możliwości sterowania przepływami CO₂ pomiędzy podsystemami. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 30, 4, 5-20. doi: 10.2478/gospo-2014-0037.
- Rodrigues, J., Faix, O. & Pereira, H. (1999). Improvement of the acetylbramide method for lignin determination within large scale screening programmes. *European Journal of Wood & Wood Products/Holz als Roh- und Werkstoff*, 57, 341-345. doi:10.1007/s001070050355.
- Saddler, J. N., Ramos, L. P., Breuil, C. (1993). Steam pretreatment of lignocellulosic residue. *Biotechnology and Agricultural Series*, 9, 73-91.
- Singh, S., Simmons, B. A., Vogel, K. P. (2009). Visualization of biomass solubilization and cellulose regeneration during ionic liquid pretreatment of switchgrass. *Biotechnology Bioenergy*, 104, 68-75.
- Stopa, J., Zawisza, L., Wojnarowski, P., Rychlicki, S. (2009). Potencjalne możliwości geologicznej sekwestracji i składowania dwutlenku węgla w Polsce. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 25, 1, 169-185.
- Styszko, L., Majewski, A. (2010). Słoma kukurydziana jako surowiec do produkcji biogazu. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 12, 191-206.
- Sun, Y., Chen, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review. *Bioresource Technology*, 83, 1-11.
- Szymanowska-Powałowska, D., Lewandowicz, G., Kubiak, P., Błaszczak, W. (2014). Stability of the process of simultaneous saccharification and fermentation of corn flour. The effect structural changes of starch by stillage recycling and scaling up of the process. *Fuel*, 119, 328-334.

- Uihlein, A, Schbek, L. (2009). Environmental impacts of a lignocellulosic feedstock biorefinery system: an assessment. *Biomass and Bioenergy*, 33, 793-802.
- Wang, H., Gurau, G., Rogers, R. D. (2012). Ionic liquid processing of cellulose. *Chemical Society Reviews*, 41, 1519-1537.

The Utilization of the Corn Stover in Production of the Second Generation Biofuel

Abstract

Corn stover, which occurs in Poland in large amounts, is a potential raw material for production of biofuels (Styszko, Majewski, 2010). Until now, staple food (food ingredients), cereals, potatoes or sugar beets have been used for biofuel production (Kupczyk, Wojdalski, 2010). However, more often, other methods employing lignocellulosic material and acids or bases are applied for ethanol production; however, these methods are not so efficient and their application carries a potential environmental risk. An application of methods that are safe (i.e. methods with minimized production of toxic waste after processing) and could be recycled sound like a better solution in this situation. As an example of such methods, we can propose techniques based on ionic fluids belonging to a group of “green solvents”.

Therefore, in this study we evaluated an applicability of preprocessing phase using 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate and 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride in the process of biofuel production from corn stover. The study included determination of properties of corn stover (dry mass, cellulose and lignin content), preprocessing of corn stover using various ionic liquids, enzymatic hydrolysis of corn stover and alcohol fermentation.

Ionic liquids beneficially affect the crystal structure of cellulose, leading to crystal structure loosening and increase in areas available for cellulosic enzymes. We noticed that 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate initially separated lignin from other content of corn stover and had no negative effect on the action of cellulosic enzymes and yeasts.

The study of efficiency of enzymatic hydrolysis of rye stover after preprocessing with ionic liquids allowed to make comparison between above-mentioned preprocessing methods. More beneficial cleaning process of lignocellulosic material was observed for 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate. This beneficial effect resulted from higher amount of reducing sugars after enzymatic hydrolysis.

It was also found that the use of ionic liquid – 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate – improved the yield of biofuel production from corn stover.

Streszczenie

Słoma kukurydziana to potencjalny surowiec do produkcji biopaliw, który w Polsce występuje w znacznych ilościach (Styszko, Majewski, 2010). Dotychczas do produkcji bioetanolu wykorzystuje się surowce żywnościowe takie jak: ziarna zbóż, buraki cukrowe czy ziemniaki (Kupczyk, Wojdalski, 2010). Znane są również metody produkcji tego paliwa z surowców ligninoce-lulozowych z zastosowaniem kwasów lub zasad, ale ich stosowanie zagraża środowisku, a ponadto metody te są mało wydajne. Korzystniejszym rozwiązaniem byłoby stosowanie do obróbki wstępnej biomasy takich metod, które nie wpłynęłyby na generowanie toksycznych odpadów po procesie lub które można byłoby poddać recyklingowi. Do takiej grupy metod należy stosowanie obróbki wstępnej biomasy przy użyciu cieczy jonowych, należących do grupy: „zielonych rozpuszczalników”.

Z tych powodów celem badań była ocena przydatności obróbki wstępnej octanem 1-etylo-3-metyloimidazolu i chlorkiem 1-etylo-3 metyloimidazolu w procesie otrzymywania bioetanolu ze słomy kukurydzianej. Zakres pracy obejmował badanie właściwości słomy kukurydzianej (sucha masa, zawartość celulozy i ligniny), obróbkę wstępną słomy kukurydzianej z zastosowaniem różnych cieczy jonowych, hydrolizę enzymatyczną słomy kukurydzianej oraz fermentację alkoholową.

Ciecze jonowe korzystnie wpływają na strukturę krystaliczną celulozy, powodując jej rozluźnienie oraz zwiększenie miejsc dostępnych dla enzymów celulolitycznych. Octan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy oddziela wstępnie ligninę od pozostałych składników słomy kukurydzianej i nie stanowi bariery dla działania enzymów celulolitycznych oraz drożdży wykorzystywanych w badaniach.

Badanie wydajności hydrolizy enzymatycznej słomy żytniej po obróbce wstępnej cieczami jonowymi pozwoliło na porównanie tych dwóch metod obróbki wstępnej. Korzystniejszym sposobem oczyszczania materiałów ligninoce-lulozowych było stosowanie octanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego niż chlorku 1-etylo-3-metyloimidazoliowego, ze względu na większą zawartość cukrów redukujących po hydrolizie enzymatycznej.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono również, że użycie cieczy jonowej – octanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego poprawiło uzysk bioetanolu ze słomy kukurydzianej.

Słowa kluczowe:

bioetanol II generacji, słoma kukurydziana, ciecze jonowe

Keywords:

bioethanol II. generation, corn stover, ionic liquids