

KRYSTIAN MIAZEK
KARINA MICHALSKA
LILIANA KRZYSZEK
STANISŁAW LEDAKOWICZ

Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, Łódź

Badanie wpływu termochemicznej obróbki wstępnej na stężenie uwolnionych cukrów redukujących z roślin rodzaju *Miscanthus*

Wprowadzenie

Systematyczny wzrost zapotrzebowania na energię, wyczerpywanie się zasobów konwencjonalnych źródeł paliw oraz obawa o zmianę klimatu na świecie, spowodowały wzrost zainteresowania materiałem roślinnym, jako alternatywnym źródłem energii.

Materiał lignocelulozowy występujący w roślinach jest bogatszym potencjalnym źródłem cukrów potrzebnych do produkcji paliw płynnych i gazowych. Biomase lignocelulozową, jako roślinną materię organiczną, tworzą trzy związki o budowie polimerowej: celuloza, hemiceluloza oraz lignina. Celuloza jest nierozgałęzionym polisacharydem złożonym z sześciowęglowych jednostek cukrowych, glukozy. Hemiceluloza jest rozgałęzionym polimerem w którego skład wchodzi ksyloza oraz inne cukry pięciowęglowe. Lignina jest biopolimerem, którego jednostkami monomerowymi są aromatyczne alkohole fenolowe [1].

Ze względu na taką złożoność struktury polimerowej, substancje lignocelulozowe są trudne w obróbce chemicznej. Istnieje wiele metod takich jak hydroliza stężonym kwasem, obróbka rozcieńczonym kwasem, hydroliza zasadowa, hydroliza enzymatyczna oraz obróbka amoniakiem, pozwalających na efektywne wydzielenie cukrów z materiału lignocelulozowego [2]. Spośród wymienionych metod, wstępna obróbka rozcieńczonym kwasem a następnie hydroliza przy użyciu enzymów należą do najpowszechniej stosowanych. Wstępna hydroliza materiału roślinnego z gatunku *Picea abies* [3], *Cynara cardunculus* [4] oraz *Prosopis juliflora* [5] z zastosowaniem rozcieńzonego kwasu siarkowego spowodowała częściowy rozkład celulozy i hemicelulozy (Tabl. 1). Umożliwiło to enzymom celulolitycznym łatwiejszy dostęp do struktury lignocelulozowej, co było warunkiem koniecznym dla dalszej hydrolizy celulozy do cukrów prostych.

Wierzba, ślaziołek pensylwański oraz miskantus są wysokowydajnymi roślinami, które mogą być wykorzystane do celów energetycznych. Rośliny rodzaju *Miscanthus* posiadają szlak metaboliczny C4. Szlak C4 przyspiesza fotosyntezę dzięki zagęszczaniu CO₂, co zapewnia roślinie duży przyrost biomasy w warunkach dobrego nasłonecznienia [6]. Miskantus może osiągać wysokość do 4 metrów w ciągu jednego sezonu [7], a plon suchej biomasy przypadającej na jeden hektar wynosi 25 ton [8].

Celem tej pracy była wstępna ocena wpływu stężenia dodawanego kwasu siarkowego oraz czasu ogrzewania na uwalnianie cukrów redukujących z roślin rodzaju *Miscanthus*.

Tablica 1

Stężenie cukrów w hydrolizatach z roślin gatunku *Picea abies*, *Cynara cardunculus* oraz *Prosopis juliflora*

Materiał roślinny	Stężenie cukrów w hydrolizatach [g/g suchej masy]	Optymalne warunki hydrolizy
<i>Picea abies</i> [3]	0,16	0,5% H ₂ SO ₄ , 180°C, 10 minut, 30% materiału
<i>Cynara cardunculus</i> [4]	0,20	0,2% H ₂ SO ₄ , 180°C, 10 minut, 5% materiału
<i>Prosopis juliflora</i> [5]	0,20	3% H ₂ SO ₄ , 120°C, 60 minut, 10% materiału.

Materiały i metody

Przygotowanie materiału roślinnego

Surowy materiał roślinny z rodzaju *Miscanthus*, pochodzący z upraw IUNiG-PIB Puławy, został zmielony w młynie w celu uzyskania trocin o wymiarach 0,1–1 mm. Rozdrobniony materiał został poddany ekstrakcji 96% alkoholem etylowym w aparacie *Soxhleta* zgodnie z normą PN-92/P-50092.

Obróbka termochemiczna

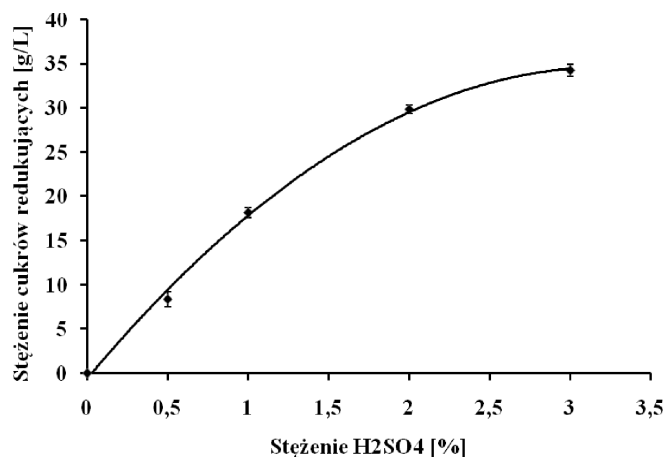
Roztwór zawierający 10% stężenie biomasy oraz 0; 0,5; 1; 2 lub 3% kwasu siarkowego ogrzewano w temperaturze 120 ±1°C przez 60 minut. Ponadto, roztwór z 10% stężeniem materiału roślinnego oraz 3% zawartością kwasu siarkowego ogrzewano w temperaturze 120 ±1°C przez 15, 30, 45 lub 60 minut. Po zakończeniu ogrzewania, próbki hydrolizatu odwirowano w wirówce z szybkością 5000 rpm przez 10 minut w celu usunięcia osadu. W cieczy nadosadowej oznaczano zawartość cukrów redukujących. Badanie wykonano w trzech powtórzeniach.

Metody analityczne

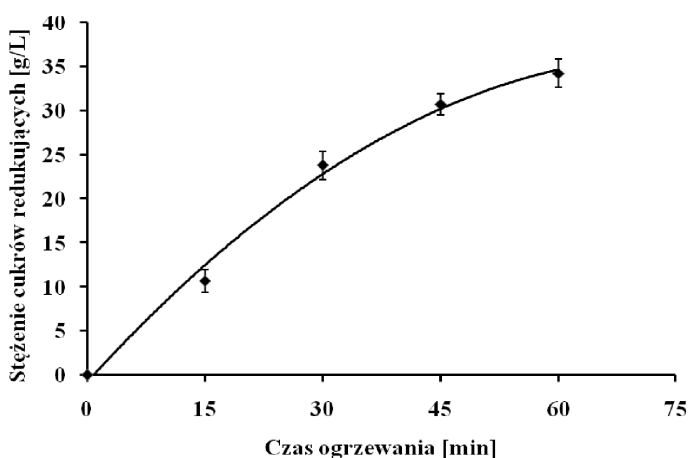
Oznaczanie cukrów redukujących wykonano metodą *Millera* [9] przy użyciu kwasu 3-amino-5-nitrosalicylowego (DNS). Stężenie uwolnionych cukrów odczytywano względem wcześniej sporządzonej krzywej standardowej dla glukozy o stężeniu 0,1–1,5 mg/ml.

Omówienie wyników

W tej pracy określano wpływ stężenia kwasu siarkowego oraz czasu ogrzewania na ilość uwolnionych cukrów redukujących z materiału roślinnego rodzaju *Miscanthus*. Na



Rys. 1. Wpływ stężenia kwasu siarkowego na uwalnianie cukrów redukujących z roślin rodzaju *Miscanthus*



Rys. 2. Wpływ czasu ogrzewania na uwalnianie cukrów redukujących z roślin rodzaju *Miscanthus*

rys. 1 przedstawiono zmiany stężenia cukrów redukujących w hydrolizatach. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia kwasu siarkowego rośnie stężenie cukrów redukujących. Natomiast na rys. 2 pokazano zmiany stężenia cukrów w zależności od czasu ogrzewania prób. Wraz ze zwiększaniem czasu ogrzewania obserwowano wzrost stężenia uwolnionych cukrów redukujących. Rezultaty otrzymane ze wszystkich przeprowadzonych eksperymentów wskazują, że najwyższe stężenie cukrów (34 ± 1 g/L) uzyskano podczas ogrzewania przez 60 min hydrolizatu o 3% zawartości kwasu siarkowego. Uzyskane rezultaty są zbliżone do danych literaturowych. Hydroliza materiału roślinnego z gatunku *Eucalyptus grandis* [10] przy użyciu 0,65% kwasu siarkowego podczas ogrzewania w temperaturze 157°C przez 20 minut pozwoliła na wydzielenie cukrów o stężeniu 13,8 g/L. Przetworzenie bagasy z trzciny cukrowej [11] rozcieńczonym kwasem solnym (2,5%) przy 140°C przez 30 minut, spowodowało uwolnienie 30,29 gramów cu-

krów na litr hydrolizatu. Z kolei hydrolizat, uzyskany w wyniku ogrzewania łupin nasiennych słonecznika [12] w temperaturze 90°C przez 3,5 godziny przy 0,7 M stężeniu kwasu siarkowego, zawierał cukry o stężeniu 37 g/L.

Hydroliza rozcieńczonym kwasem powoduje wydzielenie z materiału roślinnego znacznej ilości ksylozy oraz części glukozy [13]. Oznaczanie ilości cukrów redukujących z użyciem kwasu DNS polega na wykryciu wolnych grup redukujących znajdujących się w cząsteczkach cukrów. Z powodu umiarkowanych warunków hydrolizy do roztworu hydrolizatu mogą przedostawać się cukry o budowie polimerowej, także posiadające wolne grupy redukujące, co pozwala tylko na ogólne oszacowanie stężenia cukrów, na które składają się tak monomery jak i polimery cukrowe. Jednakże, duże stężenie cukrów redukujących wykryte w hydrolizatach może świadczyć o dużym stężeniu monomerów cukrowych uwolnionych z materiału roślinnego rodzaju *Miscanthus*.

Wnioski

Rezultaty przeprowadzonych doświadczeń pozwalają stwierdzić, że wstępna obróbka termochemiczna powoduje uwolnienie cukrów redukujących z roślin rodzaju *Miscanthus*. Stężenie uwolnionych cukrów zależy od stężenia dodanego kwasu siarkowego oraz czasu ogrzewania zastosowanego podczas wstępnej obróbki. Najwyższe stężenie cukrów (34 ± 1 g/L) uzyskano podczas ogrzewania przez 60 minut hydrolizatu o 3% zawartości kwasu siarkowego.

Praca naukowa finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu badawczego zamawianego nr PBZ-MNiSW-1/3/ 2006.

LITERATURA

1. J.D. Murphy, K. McCarthy: Applied Energy, **82**, 148 (2005).
2. A.T.W.M. Hendriks, G. Zeeman: Bioresour. Technol., doi: 10.1016/j.biortech.2008.05.027. (2008).
3. J. Söderström, L. Pilcher, M. Galbe, G. Zacchi: Biomass and Bioenergy, **24**, 475 (2003).
4. I. Ballesteros, M. Ballesteros, P. Manzanares, M. J. Negro: Biochemical Engineering Journal, **42**, 84 (2008).
5. R. Gupta, K. K. Sharma, R. C. Kuhad: Bioresour. Technol., doi: 10.1016/j.biortech.2008.08.033. (2008).
6. P. Theese: Oecologia **102** nr 3, 371 (1995).
7. J. Eitzinger, C. Kossler: Theor. Appl. Climatol. **71** nr 3-4, 254 (2002).
8. I. Lewandowski, J.C. Clifton-Brown, B. Andersson, G. Brasch, D.G. Christian, U. Jørgensen, M.B. Jones, A.B. Riche, K.U. Schwarz, K. Tayebi, F. Teixeira: Agron. J., **95**, 1274 (2003).
9. G. L. Miller: Analytical Chemistry, **31**, 426 (1959).
10. M.L.M. Villarreal, A.M.R. Prata, M.G.A. Felipe, J.B. Almeida E Silva: Enzyme and Microbial Technology, **40**, 17 (2006).
11. A.K. Chandel, R.K. Kapoor, A. Singh, R.C. Kuhad: Bioresource Technology, **98**, 1947 (2007).
12. M. Telli-Okur, N. Eken-Saraco?lu: Bioresource Technology, **99**, 2162 (2008).
13. D.B. Hodge, M.N. Karim, D.J. Schell, J.D. McMillan: Bioresource Technology, **99**, 8940 (2008).