

Bioetanol drugiej generacji jednym z najważniejszych surowców przyszłości

Pośród wielu poruszanych ostatnio w naszym kraju tematów, znajduje się problem alternatywnych źródeł energii. Istotnym jest zabezpieczenie Unii Europejskiej, a w rezultacie również Polski, pod względem energetycznym. W ostatnich dniach, prowadzone są żywiołowe dyskusje na temat budowy pierwszej w Polsce elektrowni jądrowej. W wyniku zeszłotygodniowej tragedii w Japonii, dyskusje na temat energii jądrowej rozgorzały na dobre. Brak jednoznacznych opinii sprawia, że nie możemy już dziś powiedzieć, czy energia jądrowa stanie się w przyszłości naszym udziałem, czy też nie.

Alternatywą dla ropy, gazu ziemnego i węgla brunatnego mogą być również pozostałe, odnawialne źródła energii. Pojęcie to nie jest nam obce. Od kilku lat realizowane są programy zwiększające świadomość Polaków na temat uzyskiwania energii z biomasy, wiatru, słońca, czy wody. Wielu rolników zdecydowało się na budowę biogazowni. Liczba gospodarstw rozważających takie rozwiązanie wciąż rośnie. Coraz chętniej instalujemy na dachach swoich domów kolektory słoneczne, a i świadomość na temat „szkodliwych” generatorów wiatrowych powoli ulega zmianie. Rozwój cywilizacyjny, to między innymi, świadomość ograniczoności zasobów ziemskich i tym samym dążenie do jak najlepszego i najefektywniejszego wykorzystania energii słonecznej, wiatrowej, czy biomasy.

Oprócz ograniczonych zasobów ziemskich, istnieje również, a może przede wszystkim, problem ekologii. Obserwujemy bardzo szybki rozwój przemysłu i transportu, co skutkuje zwiększoną emisją gazów cieplarnianych. W wyniku tak zwanego efektu cieplarnianego zaobserwowano zmiany klimatyczne. Są to, między innymi, podniesienie poziomu mórz i oceanów, czego skutkiem są liczne powodzie, nasilenie gwałtownych zjawisk pogodowych, takich jak burze, czy tsunami. W wyniku tak drastycznych zmian klimatu, zrodziła się ogólnoswiatowa świadomość konieczności walki z problemem cieplarnianym. Po raz pierwszy problem poruszono w roku 1992 na spotkaniu ONZ w Rio de Janeiro. Następnie podczas Konferencji Klimatycznej w Kioto w 1997 r. oraz w Kopenhadze w 2009 r.

Unia Europejska od początku wykazuje ogromne zaangażowanie w kwestie ograniczenia efektu cieplarnianego, czego skutkiem jest przyjęty w grudniu 2008 roku pakiet energetyczno – klimatyczny, który wszedł w życie w kwietniu 2009 r. Jego głównym założeniem jest ograniczenie do roku 2020 emisji gazów cieplarnianych o, co najmniej, 20%, w stosunku do emisji z roku 1990. Zakłada on również zwiększenie udziału energii ze źródeł odnawialnych do 20% ogólnie zużywanej energii (w roku 2005 udział energii odnawialnej wynosił 8,5%).

Pakiet energetyczno-klimatyczny składa się z regulacji prawnych, takich jak m.in. dyrektywa dotycząca handlu uprawnieniami do emisji, dyrektywa regulująca wychwytywanie i składowanie pod ziemią CO₂, dyrektywa dotycząca stosowania źródeł odnawialnych, dyrektywa dotycząca ograniczenia poziomu emisji CO₂ z nowych samochodów oraz dyrektywa dotycząca konieczności ograniczenia ilości gazów cieplarnianych emitowanych w łańcuchu produkcji paliwa. Należy pamiętać, że wyemitowane już gazy będą wywierać wpływ na środowisko przez wiele kolejnych lat!

Zmiana klimatu nierozzerwalnie wiąże się z radykalnym ograniczeniem korzystania z paliw kopalnych, zwłaszcza węgla i ropy. Jedynym sposobem zmniejszenia zależności, np. transportu od ropy naftowej jest zastąpienie jej w dużym stopniu, a w końcu całkowicie, biopaliwami.

Bioetanol i biodiesel

Biodiesel i bioetanol to dwa wykorzystywane w transporcie biopaliwa. Główną zaletą tych paliw odnawialnych jest fakt, że emitowany podczas ich spalania CO₂ jest całkowicie pochłaniany przez rośliny, podczas procesu fotosyntezy, dzięki czemu nie wpływa on na zwiększenie efektu cieplarnianego. Biodiesel, to produkowany z roślin oleistych olej napędowy. Pośród dostępnych mieszanek biodiesla możemy spotkać: B20 (20% udział biodiesla i 80% ON), B80 (80% udział biodiesla i 20% ON) i B100 (100% biodiesel).

Bioetanol, to otrzymywany z biomasy odwodniony alkohol etylowy, stosowany, jako dodatek do benzyny E10 (10% etanolu i 90% benzyny). 10%, to dopuszczalna ilość bioetanolu, jaką można stosować w standardowych silnikach benzynowych bez konieczności ich modyfikacji. Większy procentowy udział bioetanolu w benzynie wymaga odpowiednio przystosowanych silników. Dzięki swoim cechom, bioetanol może stać się jednym z najważniejszych surowców przyszłości. Zawarty w bioetanolu tlen zwiększa liczbę oktanową benzyny. Gazy spalinowe zawierają mniej tlenu węgla, węglowodorów, tlenków azotu, związków siarki i cząstek stałych [17].

Bioetanol pierwszej i drugiej generacji

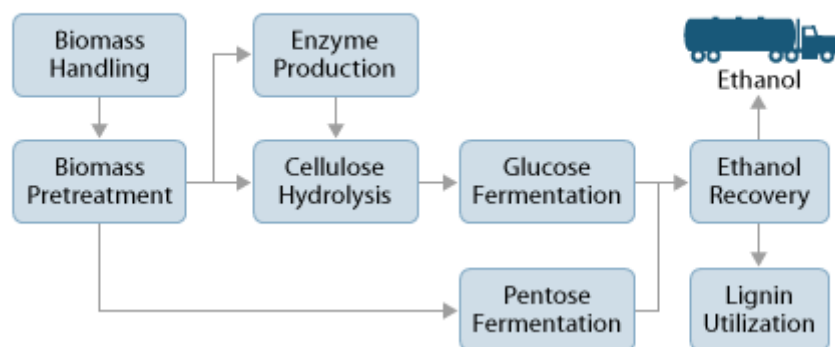
Z przeprowadzonych w Polsce badań wynika, że największą ilość bioetanolu, w przeliczeniu na powierzchnię upraw, można uzyskać z buraka cukrowego i kukurydzy. W Polsce najwięcej bioetanolu pozyskuje się z kukurydzy. Dodatkowo, zakłady produkujące bioetanol, wytwarzają paszę z wywaru, który jest produktem ubocznym procesu [17]. Biorąc jednak pod uwagę wysokie ceny surowca, obecnie prowadzone badania koncentrują się na wykorzystaniu do produkcji bioetanolu materiałów lignocelulozowych.

Biorąc pod uwagę sposób wytwarzania, rozróżniamy biopaliwa pierwszej i drugiej generacji.

Biopaliwa pierwszej generacji powstają z roślin, wykorzystywanych pierwotnie głównie w celach spożywczych, takich jak zboża, buraki cukrowe, rośliny oleiste czy tłuszcze zwierzęce. Tak więc ich produkcja może być konkurencyjna w stosunku do produkcji żywności. Fakt ten rodzi wiele kontrowersji i prowokuje dyskusje.

Paliwa drugiej generacji, to paliwa z materiałów lignocelulozowych, odpadów tłuszczu roślinnych i zwierzęcych, biogaz, biowodór i paliwa syntetyczne. Do paliw drugiej generacji zaliczamy bioetanol wyprodukowany z biomasy lignocelulozowej. W odróżnieniu do bioetanolu z biomasy skrobiowej, paliwo to nie konkuruje o surowce roślinne z branżą spożywczą. Do produkcji bioetanolu drugiej generacji wykorzystuje się, między innymi, wióry drewna, słomę, odpady rolnicze, czy rośliny energetyczne, takie jak: wierzba krzewiasta, miskant olbrzymi, miskant cukrowy, spartina perziowa, czy palczatka Gerarda. To tylko niektóre z kilkudziesięciu gatunków roślin energetycznych, które mogą być produkowane w Polsce. Gatunkiem, który wręcz doskonale „radzi sobie” w polskich warunkach klimatycznych, jest wierzba krzewiasta (*Salix viminalis*). Rośliny te charakteryzuje wysoki potencjał plonowania, zwiększona absorpcja CO₂ oraz oszczędne gospodarowanie wodą. Co więcej, uprawa ich jest stosunkowo łatwa, a same rośliny są odporne na ekstremalne warunki pogodowe i choroby. Ponadto, trawy energetyczne nie wymagają gleb wysokiej jakości, wystarczy V czy VI klasa, lub nieużytki.

Schematic of a Biochemical Cellulosic Ethanol Production Process



źródło: www.afdc.energy.gov

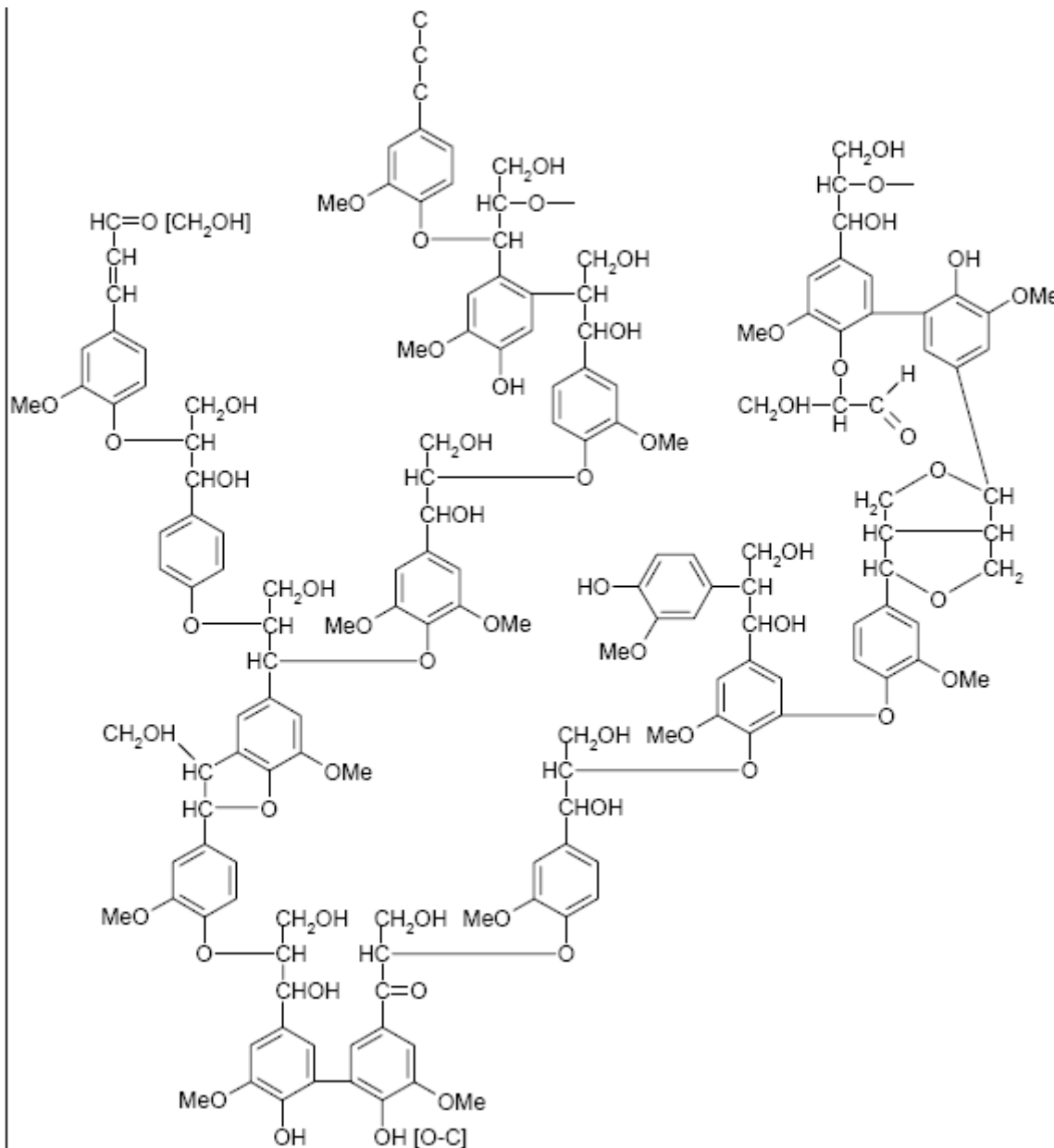
Proces produkcji bioetanolu z materiałów lignocelulozowych

Proces produkcji bioetanolu z materiałów lignocelulozowych jest znacznie bardziej skomplikowany, niż produkcja bioetanolu pierwszej generacji. Główny problem stanowi wysoce skomplikowana i nie do końca zbadana, budowa ligniny [21].

Ściana komórkowa roślin zbudowana jest z substancji o charakterze polisacharydowym – celulozy, hemicelulozy i pektyny oraz niepolisacharydowym – ligniny. 30% całego węgla organicznego na świecie, zawartego w biomase, znajduje się w ligninie. Jest ona niewłóknistą częścią ściany komórkowej roślin [11].

Proces obróbki wstępnej ma za zadanie zniszczyć strukturę ligniny i hemicelulozy oraz zburzyć krystaliczną strukturę celulozy, umożliwiając tym samym swobodny dostęp enzymów celulolitycznych do włókien roślinnych oraz, w późniejszym etapie, swobodną hydrolizę celulozy do cukrów prostych. Zazwyczaj są to procesy fizyczne, fizyko-chemiczne, chemiczne lub biologiczne, jak cięcie na drobne kawałki, eksplozja parowa, obróbka gorącą wodą, obróbka mikrofalowa, obróbka ultradźwiękowa, hydroliza stężonym kwasem, hydroliza niestężonym kwasem, hydroliza zasadowa, hydroliza enzymatyczna, czy obróbka amoniakiem [8].

Kolejnym etapem jest hydroliza enzymatyczna z udziałem celulaz i hemicelulaz, w wyniku której celuloza i hemiceluloza zostają „pocięte” głównie na glukozę i ksylozę. Następnym etapem, to fermentacja, która prowadzi do powstania z heksoz i pentoz etanolu. W wielu procesach, etap hydrolizy enzymatycznej połączony jest z fermentacją etanolową.



źródło: [11]

Lignina jest trójwymiarową heterogeniczną strukturą, wysoce rozgałęzioną i usieciowioną. Lignina składa się z jednostek fenylopropanowych połączonych ze sobą za pomocą różnego rodzaju wiązań. Jest ona wysoce odporna na biodegradację i jedynie niektóre grzyby i bakterie mogą zdegradować ten polimer w procesie utleniania. Z uwagi na skomplikowaną naturę ligniny i trudności związane z jej analizą, nie została jeszcze ustalona kompletna struktura ligniny. Budowa chemiczna ligniny może różnić się, w zależności od pochodzenia i gatunku rośliny, rodzaju tkanki roślinnej i środowiska zewnętrznego. Lignina pochodząca z roślin różnych rodzin powstała z różnych monolignoli, dlatego najczęściej klasyfikowana jest z uwagi na pochodzenie botaniczne. Podstawową jednostką strukturalną ligniny jest szkielet fenylopropanowy. Jest to pierścień fenolowy, który może mieć podstawniki w dwóch, lub trzech pozycjach [11]. W biosyntezie lignanów i ligniny biorą udział alkohole fenylopropanowe (monolignole). Są one związkami fitochemicznymi. Wyróżniamy trzy główne monolignole: alkohol para-kumarylowy, alkohol koniferylowy i alkohol synapinowy. Od lat próbuje się klonować geny odpowiedzialne za biosyntezę tych trzech monolignoli, z których powstają różne rodzaje ligniny. Próby te mają na celu ich redukcję, bądź modyfikację, w celu ułatwienia delignifikacji. Lignina różnych roślin składa się z różnych monolignoli, np. lignina trawy zbudowana jest głównie z alkoholu p-kumarylowego.

Oprócz wcześniej wymienionych, zidentyfikowano również inne monolignole. Stanowią one jednak niewielki procent w składzie ligniny [11].

W zależności od podstawników dla 3, 4 i 5 pozycji w pierścieniu aromatycznym, wyróżniamy następujące jednostki wchodzące w skład budowy ligniny: syringylova, guaiacylova, weratrylova. W zależności od źródła pochodzenia, lignina składa się z różnych jednostek. Tak na przykład: u okrytonasiennych, jak trawy, lignina jest mieszaniną jednostek syringylowych i guaiacylowych; podczas gdy u nagonasiennych, w ligninie występują tylko grupy guaiacylowe [11].

Jednostki monolignolowe w ligninie połączone są ze sobą za pomocą kilku rodzajów wiązań. Grupy OH należące do alkoholi, jak i te należące do fenoli, mogą reagować ze sobą, lub z grupami aldehydowymi, lub ketonowymi. Gdy grupa OH reaguje z inną grupą OH, powstaje wiązanie eterowe. Gdy OH reaguje z aldehydem, powstaje hemiacetal, gdy zaś z ketonem ketal. Lignina w 90% składa się z jednostek niefenolowych a w pozostałych 10%, z jednostek fenolowych. Lignina usuwana jest z biomasy w wyniku depolimeryzacji, w procesie obróbki wstępnej, głównie przy użyciu wcześniej opisanych metod. Jedną z nich jest hydroliza enzymatyczna z użyciem lakazy i LiP (ligninazy – peroxydazy ligniny) [11].

Lakaza została odkryta w 1883 przez Yoshidę. Lakazy, to będące miedzioproteinami, oksydazy polifenolowe, które katalizują utlenianie substratów bogatych w elektrony, takich jak fenole. Są wydzielane przez większość grzybów białej zgnilizny drewna z klasy Basidiomycetes. Poza nimi, lakazę produkują również inne grzyby i bakterie. Biologiczna rola lakazy nie została jeszcze do końca zbadana i jest prawdopodobnie różna, w zależności od organizmu, który ją wytwarza. Najbardziej znane grzyby białej zgnilizny wytwarzające lakazę to: *Bierkandera fumosa*, *Trametes versicolor*, *Phlebia radiata* i *Cerrena unicolor* [13]. LiP należy do oksydoreduktaz z kategorii ligninaz. Enzym ten wymaga kofaktora – hemu. Grzyby białej zgnilizny mogą również wytwarzać LiP, ale jedynie rosnąc na drzewach. Spośród enzymów lignolitycznych, produkowanych przez grzyby białej zgnilizny, jedynie LiP jest zdolna do utlenienia niefenolowych jednostek ligniny. Jednostki fenolowe utleniane są przez lakazę lub manganazę [4].

Celuloza to biopolimer, β -1,4-glucan, polisacharyd złożony z kilku tysięcy jednostek bezwodnej glukozy, połączonych wiązaniami β -1,4 glikozydowymi. Łańcuchy te mierzą około 7 μ m długości. Celuloza jest głównym składnikiem budulcowym błony komórkowej i ściany komórkowej roślin wyższych. Przeciętnie drewno zawiera od 45 do 50% celulozy.

Hemiceluloza jest hetero polimerem, złożonym polisacharydem o rozgałęzionej budowie. Łańcuchy hemicelulozy są krótsze od łańcuchów celulozowych. Składa się z wielu różnych monomerów: glukozy, ksylozy, mannozy i arabinozy. Usunięcie hemicelulozy, umożliwia dostęp do celulozy i jej hydrolizę do cukrów prostych. Rozkład hemicelulozy zależy od stopnia jej acetylacji. Grupy ligniny i grupy acetylowe, przyłączone są do szkieletu hemicelulozy i tym samym mogą utrudniać rozkład hemicelulozy.

Do hydrolizy biomasy lignocelulozowej możemy użyć stężonego, lub niestężonego kwasu H₂SO₄. W wyniku reakcji z kwasem, następuje rozerwanie wiązań β -1,4 glikozydowych, między monomerami glukozy, ksylozy, grupami acetylowymi i innymi komponentami biomasy lignocelulozowej. Uzyskana ilość cukrów redukujących może sięgać 90% teoretycznej ilości, a w przypadku stężonego kwasu H₂SO₄, przewyższać 90%. Stężony kwas niszczy wiązania między łańcuchami celulozowymi, doprowadzając ją do stanu amorficznego. Następuje dekrystalizacja i żelifikacja celulozy. Hydroliza kwasowa mimo, że jest stosunkowo tania, posiada również wady. Podczas hydrolizy stężonym kwasem H₂SO₄ formują się związki toksyczne, takie jak: fufural, HMF (hydroxymetylfurfural), kwas octowy, czy kwas metanowy, które inhibują proces fermentacji. Furfural i HMF są pochodnymi furanu powstającymi w wyniku degradacji zarówno heksoz, jak i pentoz. Usunięcie tych substancji rodzi dodatkowe koszty.

W procesie hydrolizy enzymatycznej, głównymi enzymami używanymi do degradacji celulozy, są celulazy. Hydrolizę enzymatyczną należy poprzedzić wstępną obróbką biomasy, w celu rozluźnienia krystalicznej struktury celulozy, usunięcia ligniny i hemicelulozy oraz w celu umożliwienia enzymom celulolitycznym dostępu do celulozy. Hydroliza enzymatyczna bez obróbki gwarantuje uzysk cukrów na poziomie 20% ilości teoretycznej, podczas gdy z obróbką wstępną jest to ponad 90% ilości teoretycznej. Celulazy biorące udział w tym procesie to: endoglukanazy, egzoglukanazy i β -glukozydazy. Endoglukanazy – hydrolizują wewnętrzne wiązania β -1,4 – glikozydowe występujące w amorficznych regionach celulozy, zwiększając liczbę odsłoniętych końców nieredukujących. Egzoglukanazy – odcinają jednostki celobiozy z nieredukujących końców. β -glukozydaza – hydrolizuje jednostki celobiozy do pojedynczych jednostek glukozy. Przetwarzanie biomasy w wyniku enzymatycznej, bądź mikrobiologicznej hydrolizy składa się z czterech połączonych ze sobą procesów biologicznych: produkcja enzymów scukrzających (celulazy, hemicelulozy); hydroliza węglowodanów zawartych we wstępnie obrobionej biomacie lignocelulozowej, do cukrów prostych; fermentacja heksoz (glukoza, mannoza, galaktoza); fermentacja pentoz (ksyloza, arabinoza). Te cztery transformacje występują zazwyczaj w jednym procesie nazywanym Consolidated Bio-Process (CBP). Efektywność procesu fermentacji może zostać osiągnięta jedynie w przypadku gdy stężenie fermentujących cukrów w strumieniu hydrolizatu nie jest wysokie. Sacharyfikacja biomasy gdzie ilość substancji stałych osiąga 20% skutkuje powstaniem 52g glukozy w 1L roztworu o 64% zawartości cukru. Proces delignifikacji zwiększa stężenie glukozy, ale z kolei redukuje uzysk cukrów, w przypadku dużego stężenia biomasy. Jest to działanie inhibitujących produktów końcowych [2].

Produkcja bioetanolu z materiałów lignocelulozowych wymaga fermentacji, która odbywa się w obecności związków inhibitujących, powstałych podczas procesu obróbki wstępnej biomasy. Ilość organizmów fermentujących pentozy nie jest tak duża, jak mikroorganizmów fermentujących heksozy. Co więcej, jedynie niewielka liczba bakterii i pleśni jest w stanie przetworzyć hemicelulozę, czy jej monomery: ksylozę, arabinozę, mannozę, galaktozę, do etanolu.

Wyprodukowana z cukrów hemicelulozowych ilość etanolu to 20 do 51% masy substratu.

Przeprowadzono wiele badań w celu znalezienia odpowiednich mikroorganizmów produkujących etanol zarówno z celulozy, jak i hemicelulozy w jednym, lub w oddzielnych procesach. Ostatnie badania wskazały, iż bakterie takie jak: *Escherichia coli*, *Klebsiella oxytoca*, *Zymomonas mobilis* i drożdże *Saccharomyces cerevisiae* mogą być z powodzeniem używane w jednoczesnej fermentacji glukozy, ksylozy, arabinozy i galaktozy.

Glukoza, ksyloza, celobioza i inne oligosacharydy, które są produktami hydrolizy, mają inhibitujący wpływ na celulazy. Aby zmniejszyć ten wpływ, często łączy się proces hydrolizy enzymatycznej z procesem fermentacji, dzięki czemu zmniejsza się stężenie cukrów. Jednoczesne scukrzanie i fermentacja nosi nazwę Simultaneous Saccharification and Fermentation. Należy dodać, że w procesie połączonym możemy zaobserwować pozytywny wpływ inhibitorów powstałych podczas obróbki wstępnej. Rozwiązanie takie skutkuje również obniżeniem kosztów produkcji bioetanolu.

Plan działań badawczych

Bioetanol jako paliwo transportowe, stosowany jest w wielu krajach od wielu lat. Na świecie jest wiele fabryk produkujących bioetanol, zarówno pierwszej, jak i drugiej generacji. W Polsce są dwa obiekty produkujące bioetanol pierwszej generacji. Przewaga bioetanolu drugiej generacji jest bezdyskusyjna, a możliwość produkcji na terenie województwa łódzkiego, z uwagi na mnogość obszarów nadających się pod uprawę roślin energetycznych oraz położenie w centrum Polski i Europy, czyni prowadzenie badań nad procesem jego produkcji, jak najbardziej zasadnym.

Plan moich badań obejmuje zastosowanie wcześniej opisanego enzymu – lakazy, produkowanego przez *Cerrena unicolor*, w procesie obróbki wstępnej biomasy lignocelulozowej. Celem moim jest porównanie tej metody, z powszechnie stosowanymi metodami chemicznymi oraz próba połączenia stosowanych metod, w celu odnalezienia optymalnej, zarówno pod względem efektywności, jak i opłacalności, czy też możliwości wdrożenia na skalę przemysłową. W doświadczeniach użyję enzymu wyprodukowanego przez, wyhodowaną przez siebie gmatkówkę szarawą (*Cerrena*

unicolor) oraz LiP (peroksydaza ligniny) firmy Novozymes. Za biomasę posłużą mi trzy gatunki traw energetycznych: miskant olbrzymi (*Miscanthus sinensis*), sorgo (*Sorghum Moench*), ślaziowiec pensylwański (*Sida hermaphrodita*).

Przeprowadzone już przeze mnie badania wstępne potwierdzają możliwość zastosowania lakazy produkowanej przez gmatkówkę szarawą na wyżej wspomnianych trawach. Zaobserwowałam wzrost oraz produkcję lakazy przez zaszczepioną na trawach *Cerrena unicolor*, zarówno w warunkach hodowli wstrząsanej, jak i stacjonarnej, podczas inkubacji w 28°C.

Wychodząc z założenia, że optymalna biorafineria, w naszym przypadku lignorafineria powinna być całkowicie bezodpadowa, rozważam również poszerzenie swoich badań o możliwe wykorzystanie odpadów z procesu produkcji bioetanolu drugiej generacji do produkcji biomateriałów.

Materiały źródłowe:

- [1] C. Sanchez, 2009, Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi, *Biotechnology Advances* 27, 185-194
- [2] I. Dogaris, S. Karapati, D. Mamma, E. Kalogeris, D. Kekos, 2009, Hydrothermal Processing and enzymatic hydrolysis of sorghum bagasse for fermentable carbohydrates production, *Biosource Technology* 100, 6543 -- 6549
- [3] Z. Xu, Q. Wang, Z. Jiang, X. Yang, Y. Ji, 2007, Enzymatic hydrolysis of pretreated soybean straw, 2007, *Biomass and Bioenergy* 31, 162-167
- [4] A. Martinez, F. Ruiz-Duenas, M. Martinez, J. Rio, A. Gutierrez, 2009, Enzymatic delignification of plant cell wall: from nature mill, *Current Opinion in Biotechnology* 20, 348-357
- [5] T. Jamroz, B. sencio, S. Ledakowicz, 2009, Proces biosyntezy lakazy w fermentorach różnej konstrukcji, *Inżynieria i aparatura chemiczna*, 3, 51-52
- [6] P. Alvira, E. Tomas-Pejo, M. Ballesteros, M.J. Negro, 2010, Pretreatment Technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis, *Biosource Technology* 101, 4851 -- 4861
- [7] P. Kumar, D. Barrett, M. Delwiche, P. Stroeve, 2009, Methods of pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 3713-3729
- [8] S. Kumar, S. Singh, I. Mishra, D. Adhikari, 2009, Recent advances in production of bioethanol from lignocellulosic biomass, *Chem. Eng. Technol.* 4, 517-526
- [9] X. Qian, M. Nimlos, D. Johnson, M. Himmel, Acidic sugar degradation pathways – An ab initio molecular dynamics study, National Bioenergy Center
- [10] S. Kim, B. Dale, 2004, Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues, *Biomass and Bioenergy* 26, 361-375
- [11] C. Fox, 2006, Chemical and thermal characterization of three industrial lignins and their corresponding lignin esters, A thesis, University of Idaho
- [12] A. Petersson, M. Thomsen, H. Hauggaard-Nielsen, A. Thomsen, 2007, Potential bioethanol and biogas production using lignocellulosic biomass from winter rye, oilseed rape and faba bean, *Biomass and Bioenergy* 31, 812-819
- [13] A. Antecka, S. Ledakowicz, 2009, Biosynteza lakazy i wzrost *Cerrena unicolor* w hodowli wgłębnej, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 3, 21-22
- [14] K. Miazek, K. Michalska, L. Krzystek, S. Ledakowicz, 2009, Badanie wpływu termochemicznej obróbki wstępnej na stężenie uwolnionych cukrów redukujących z roślin rodzaju *Miscanthus*, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 3, 67-68
- [15] F. Chakar, 2001, Fundamental delignification chemistry of laccase-mediator systems on high lignin content kraft pulps, Institute of Paper Science and Technology
- [16] T. Jeoh, 1998, Steam explosion pretreatment of cotton gin waste for fuel ethanol production, Blacksburg Virginia
- [17] T. Komorowicz, J. Magiera, 2008, Wskaźniki efektywności wybranej instalacji produkcji

bioetanolu, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej

[18] E. Jary, 2008, Produkcja bioetanolu w Zeitz, Sudzucker Polska S. A.

[19] M. Rogulska, M. Dołęga, 2008, Biopaliwa drugiej generacji, Forum Czystej Energii, POLEKO

[20] S. Ralph, L. Landucci, J. Ralph, NMR database of lignin and cell wall model compounds.

[21] http://www.afdc.energy.gov/afdc/ethanol/production_cellulosic.html



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



*Publikacja powstała w ramach projektu "Bioenergia dla Regionu - Zintegrowany Program Rozwoju Doktorantów",
współfinansowanego przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego*