

СЕКЦИЯ 6. БИМЕДИЦИНСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

РИФОРМИНГ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ БИОМАССЫ В ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ПЛАЗМЕ ФОРВАКУУМНОГО ДАВЛЕНИЯ

REFORMING OF LIGNOCELLULOSE BIOMASS IN ELECTRON-BEAM PLASMA OF FOREVACUUM PRESSURE

Кхин Маунг Хтай¹ / khinmghtay6@gmail.com (ORCID:0000-0002-2771-3751)

Т.М.Васильева¹ / tmvasilieva@gmail.com (ORCID: 0000-0001-6103-6195)

М.Н.Васильев¹ / vasiliev.mn@mipt.ru

Е.В.Удоратина² / udoratina-ev@chemi.komisc.ru (ORCID:0000-0002-7146-2806)

Л.А.Кувшинова² / fragl74@mail.ru

Khin Maung Htay, T.M.Vasilieva, M.N.Vasiliev, E.V.Udoratina, L.A.Kuvschinova

¹Московский физико-технический институт Московская обл., г. Долгопрудный,

²Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН Республика Коми, г. Сыктывкар

Описано применениенизкотемпературнойэлектронно-пучковой плазмы форвакуумного давления для управляемой обработки и деструкции лигноцеллюлозного комплекса и лигнинов.Пучково-плазменное воздействие привело к аморфизации кристаллической части биополимеров и образованию дополнительных кислородсодержащих функциональных карбонильных и карбоксильных групп на поверхности лигноцеллюлозных волокон.

Applications of low-temperature forepressure electron-beam plasma for controlled processing and destruction of lignocellulose complex and lignins are described. The beam-plasma effect resulted in the amorphization of the crystalline part of the biopolymer and the formation of additional oxygen-containing functional carbonyl and carboxyl groups on the surface of lignocellulose fibers.

Ключевые слова: лигноцеллюлоза; электронно-пучковая плазма; гидролизный лигнин; лигносульфонат; плазмохимическое модифицирование поверхности.

Key words: *electron-beam plasma; lignocellulose; hydrolytic lignin; lignosulfonates; plasma-chemical modication of the surface.*

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время во всем мире наблюдается интенсивный рост использования лигноцеллюлозной биомассы и растительных биополимеров в качестве дешевого и перспективного сырья для широкого спектра технологий – от энергетики и производства биотоплива до синтеза на их основе биоразлагаемых пластиков и наноматериалов [1 и 10]. Это объясняется свойствами компонентов лигноцеллюлозного комплекса и егокомпонентов (целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина), полностью соответствующими принципам «зеленой химии» - возобновляемостью природных источников, отсутствием токсичности, способностью к быстрому разложению при утилизации, биосовместимостью [2]. Однако для эффективного риформинга лигноцеллюлозы необходима разработка современных энерго- и ресурсосберегающих подходов, также являющимися «зелеными» химическими процессами.

В настоящее время для предварительной обработки лигноцеллюлозы, ее фракционирования, повышения солюбилизации и получения продуктов с более низкой молекулярной массой и степенью полимеризации используется продолжительный химический гидролиз в разбавленных и концентрированных кислотах или щелочах при высокой температуре [3-7].

В качестве его экологически безопасной альтернативы были предложены различные химические и физико-химические методы: ферментативный гидролиз, использование ионных жидкостей, органосольвентные процессы, озонлиз, паровой взрыв и взрывы аммиачного волокна или CO₂ при его сверхкритическом давлении, облучение электромагнитными волнами СВЧ-диапазона, а также обработку γ -облучением и высокоэнергетическими электронными пучками (с энергиями МэВ), предварительную обработку ферментами и ионными жидкостями [2, 7-10]. В Таблице 1 приводятся характеристики различных методов предварительной обработки лигноцеллюлозной биомассы, анализ которых позволяет сделать вывод о необходимости дальнейшей разработки новых технологий риформинга лигноцеллюлозы.

Плазмохимические технологии, основанные на воздействии неравновесной низкотемпературной плазмы, позволяют сделать процессы модификации биомассы малозатратными, энергосберегающими, экологически чистыми и способными давать высокие выходы отдельных компонентов и олигомеров с низкими показателями полидисперсности.

Таблица 1.

Методы предварительной обработки лигноцеллюлозной биомассы

Способ предварительной обработки	Преимущества	Недостатки	Ссылки
Кислотный гидролиз	Простая технология Достаточно дешев Эффективно гидролизует гемицеллюлозу с высоким выходом сахаров	Экологическая опасность Высокая стоимость нейтрализации отходов производства Генерируются токсичные ингибиторы ферментов	[11]
Щелочной гидролиз	Эффективен при разрыве сложноэфирных связей между лигнином, гемицеллюлозой и целлюлозой без фрагментации гемицеллюлозы	Высокая стоимость щелочного катализатора Изменение структуры лигнина	[12,13]
Органосольвентный процесс	Относительно чистая методика Эффективен для обработки лигноцеллюлозных масс как лиственных, так и хвойных пород деревьев	Высокие экономические затраты Образование токсичных ингибиторов ферментов Необходимость утилизации растворителей	[14-16]
Ионные жидкости	Высокая скорость Отсутствие образования токсичных продуктов	Дезактивация ферментов, что приводит к более длительному ферментативному гидролизу	[13,17]
Взрыв аммиачного волокна (AFEX)	Увеличивает доступную площадь поверхности лигноцеллюлозы Низкое образование ингибиторов ферментов Эффективность обработки биомассы	Высокая стоимость аммиака и необходимость его переработки Меньшая солюбилизация гемицеллюлозы Изменение структуры лигнина	[14,18, 13]

Предварительная обработка ультразвуком	Более продуктивный ферментативный гидролиз	Не применим в больших масштабах	[19,20]
Микроволновая химическая предварительная обработка	Ускорение реакций в процессе предварительной обработки Повышение выхода сахаров в процессе последующего гидролиза	Не применим в больших масштабах Высокая стоимость Низкая скорость процесса	[21–24]
Взрыв CO₂	Доступность при относительно низкой стоимости Нетоксичен и не воспламеняется Легкое разделение продуктов после экстракции Экологическая приемлемость	Меньшее влияние на лигнин Необходимость поддержания очень высокого давления Слишком дорог для промышленного применения	[25]
γ-Облучение	Расщепление целлюлозного компонента на тонкие волокна и низкомолекулярные олигосахариды Улучшение ферментативного гидролиза Повышенный выход моносахаров	Дорогой Трудный в промышленном применении	[26,27]
Импульсное электрическое поле	Отсутствие необходимости коррозионностойких емкостей Отсутствие необходимости в измельчении исходного сырья Отсутствие образования побочных химических веществ и токсичных ингибиторов	Инактивация ферментов	[28]

Наши предыдущие исследования показали, что неравновесная низкотемпературная электронно-пучковая плазма (ЭПП), генерируемая путем инъекции пучка высокоэнергетических электронов в газ форвакуумного давления, может эффективно модифицировать порошки гетерополисахаридов без термического повреждения биополимеров [4, 5].

Целью настоящей работы является экспериментально доказательство возможности использования ЭПП-обработки для риформинга лигноцеллюлозной массы лигнинов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В нашей работе использовались следующие исходные материалы:

- Лигноцеллюлоза (ЛЦП) в виде порошка ("Монди Сыктывкар", г. Сыктывкар, Россия), полученная путем сольволиза термомеханической массы мягкой древесины с кислотой Льюиса (тетрахлорид титана (TiCl₄)). Содержание лигнина составило 30%, содержание Ti(IV) - 0,03 мМ/г; –COOH-групп - 0,95 мас.%, СНО-групп - 0,33 мас.%. Длина частично деструктурированных волокон составляла 20-130 мкм;
- Гидролизный лигнин в виде порошка (полученного механической очисткой отходов целлюлозно-бумажной промышленности);
- Лигносульфонаты (полученный высушиванием отходов целлюлозно-бумажной промышленности) в виде мелких гранул.

Биоматериалы, обработанные в ЭПП, затем характеризовались с помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье, рентгеновской дифрактометрии (XRD) и термогравиметрическим анализом (ТГА), который проводили совместно с дифференциальной термогравиметрией (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Рис. 1 иллюстрирует конструкцию и работу электронно-пучкового плазмохимического реактора (ЭППР), используемого в экспериментах. Генератор ЭПП для ЭППР был таким же, как описано в [6], но реакционная камера была значительно улучшена, и была применена более эффективная процедура обработки порошка.

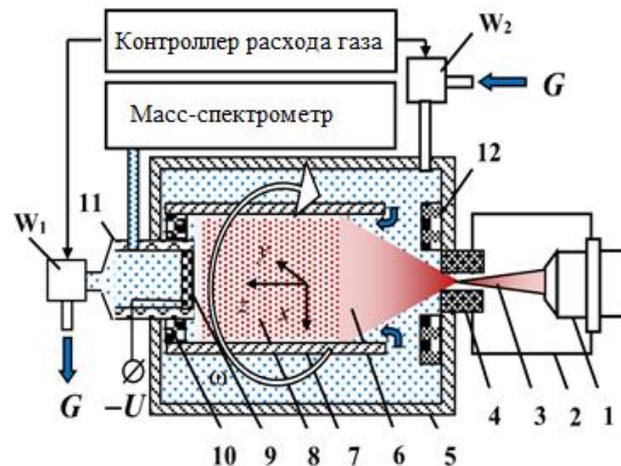


Рис.1. Конструкция плазмохимического реактора и процедуры обработки биоматериалов: 1 – электронно-пучковая пушка; 2 – высоковакуумная камера; 3 – ЭП; 4 – выводное окно; 5 – рабочая камера; 6 – ЭПП; 7 – реакционная камера; 8 – аэрозольная реакционная зона; 9 – металлическая сетка; 10 – герметичный подшипник; 11 – диэлектрическая трубчатая вставка; 12 – сканирующая система; W_1, W_2 – клапаны.

Сфокусированный ЭП 3, генерируемый электронно-пучковой пушкой 1, находящейся в высоковакуумной камере 2, инжектируется в рабочую камеру 5, заполненную плазмообразующим газом, через выводное окно 4. При прохождении через газ ЭП рассеивается при упругих столкновениях, и энергия быстрых электронов постепенно уменьшается при различных неупругих взаимодействиях со средой (ионизация, возбуждение, диссоциация). В результате в рабочей камере образуется облако ЭПП6, которое заполняло реакционную камеру 7, установленную внутри рабочей камеры на герметичном подшипнике 10.

Предварительно загруженный порошок, подлежащий обработке, был рассеян по реакционной камере при вращении камеры 7, при этом формировалась аэрозольная реакционная зона 8. Оптимальная частота вращения ω была выбрана экспериментально для получения максимальной эффективности обработки при любом заданном режиме генерации плазмы.

Концентрации активных частиц плазмы (n_j) и температура (T_s) частиц порошка характеризовали режимы обработки и контролировались следующими параметрами: энергия электронов (E_b), ток ЭП (I_b), давление газа (P_m). В общем случае, n_j и T_s являются функциями координат x, y и z (z -ось инжекции ЭП). Для получения приемлемой однородности пространственных распределений n_j и T_s применялось специальное сканирование электронного пучка. Электромагнитная сканирующая система 12,

размещенная внутри рабочей камеры вблизи выводного окна, была способна отклонять ось впрыскиваемого ЭП в направлениях x и y , образуя круговой растр переменного диаметра. Программируемый контроллер поддерживает режим сканирования за счет специально разработанных алгоритмов.

Рабочая камера предварительно вакуумировалась до давления $P_m \approx 10^{-2}$ Торр, а затем через управляемый клапан W_2 заполнялась плазмообразующим газом (кислородом). Одновременно газ откачивался по трубке 11, оборудованной управляемым клапаном W_1 . В результате вдоль реакционной камеры образовался газовый поток. Скорость потока w зависела от расхода газа G ; настройки клапанов W_1 и W_2 подстраивались под выбранное и предустановленное значение давления P_m .

Для предотвращения газодинамического выноса частиц порошка из реакционной камеры на входе диэлектрической трубы 11 устанавливалась металлическая сетка 9. На эту сетку подавался отрицательный потенциал U , который отталкивал отрицательно заряженные частицы порошка.

Электростатическая зарядка частиц порошка ЭП вызывает их отталкивание, что может провоцировать неоднородности и даже потерю стабильности реакционного объема (рис. 2а). При определенных условиях (P_m и I_b) частицы порошка удалялись на периферию реакционной зоны так интенсивно, что материал не обрабатывался. Такие явления можно предотвратить путем правильного подбора P_m . В частности, при давлениях $P_m > 5$ Торр отталкивания частиц не наблюдалось (рис. 2б), и реакционный объем оставался стабильным.

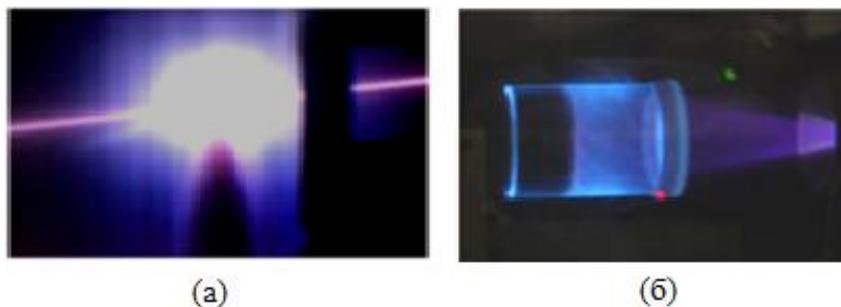


Рис. 2. Стабильность реакционной зоны. (а) Электростатическое отталкивание частиц хитозана при $P_m = 0,5$ Торр. (б) Стабильный реакционный объем при $P_m = 5,0$ Торр.

В настоящем исследовании условия обработки лигноцеллюлозы были следующими:

- Плазмообразующая среда - кислород спектроскопического класса (научно-промышленный центр НИЦ "Курчатовский институт", Россия) при давлении $P_m = 5,0$ Торр.
- Расстояние между выводным окном и входом в реакционную камеру – 250 мм.
- Режим сканирования ЭП-концентрические круги минимального и максимального диаметра 1 и 130 мм соответственно.
- Время обработки τ лигноцеллюлозы варьировалось от 2 до 10 мин.

Для предотвращения термического разрушения образцы обрабатывали при температуре $T_s < 40$ °С. Температура образца во время обработки дистанционно измерялась ИК-пирометром Optris LS (Optris GmbH, Германия). Контроль температуры осуществлялся путем выбора тока ЭП. В большинстве экспериментов I_b составлял 2 мА; некоторые эксперименты с лигноцеллюлозной биомассой проводились при $I_b = 5$ мА.

Масс-спектрометр HALO 201-RC (HidenAnalytical, Великобритания) непрерывно контролировал химический состав газа в реакционной камере. Когда газовый поток G был достаточно высок, плазмообразующая среда содержала только кислород и некоторое количество воды, выделяемой нагретым порошком при субатмосферных давлениях. Это

гарантировало чистоту плазмообразующей среды и отсутствие загрязняющих ее газообразных побочных продуктов.

Обработка гидролизного лигнина и лигносульфоната проводилась в ЭПП гелия класса А (научно-промышленный центр НИЦ "Курчатовский институт", Россия) при давлении $P_m = 5,0$ Торр. Расстояние между выводным окном и входом в реакционную камеру было тем же, что и в экспериментах с лигноцеллюлозой, а именно 250 мм. Реакционная камера представляла собой отрезок кварцевой трубы внутренним диаметром 30 мм, внутри которой размещался стальной тигель специальной конструкции. Во избежание электростатической зарядки образца тигель заземлялся. В тигель закладывалась навеска порошка или гранул обрабатываемого вещества массой не более 1 г. Небольшое количество материала обеспечивало удовлетворительную однородность обработки по объему образца. Температура обработки контролировалась вольфрам-рениевой термомпарой W-Re 5/20, которая была погружена в массу образца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

ЭПП-обработка при $I_b = 2$ мА не привела к деструкции лигноцеллюлозного материала (XRD не выявила каких-либо существенных изменений в рентгенограммах исходных и обработанных образцов). Однако при увеличении I_b до 5 мА с помощью XRD была обнаружена интенсивная аморфизация лигноцеллюлозной биомассы. Кроме того, в образце произошла карбонизация целлюлозных волокон (рис. 3).

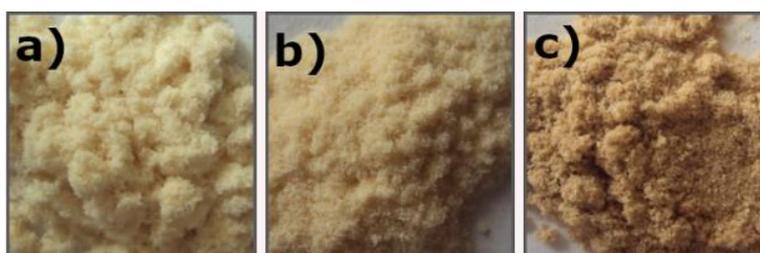


Рис. 3. Изображения образцов лигноцеллюлозы до и после ЭПП-обработки: а) - исходный образец; б), в) - образцы, обработанные в течение 10 мин при $I_b = 2$ мА и 5 мА соответственно.

Аморфизация и частичное разрушение лигноцеллюлозных волокон во время ЭПП-обработки также были подтверждены с использованием ТГА, ДТГ и ДСК. Два эндотермических пика в областях $T_1 = 70 - 90$ °С (Пик # 1) и $T_2 = 330-345$ °С (Пик # 2) были обнаружены на кривых ДТГ лигноцеллюлозной массы. Первый пик соответствует термической деполимеризации целлюлозы за счет свободно радикального процесса, приводящего к превращениям в полимерных внутримолекулярных цепях и получению левоглюкозана. При этой температуре также происходит обезвоживание с образованием гидроцеллюлозы. Второй процесс, протекающий при температурах выше 300 °С, соответствует полной аморфизации целлюлозы вместе с ее значительной потерей массы.

Обработка ЭПП привела к снижению содержания T_2 , что вероятно, связано с плазмостимулированной деструкцией и окислением лигноцеллюлозных волокон. В результате образуется ряд термически нестабильных легких органических соединений, которые разлагаются при более низкой температуре (Таблица 2). Масса неорганического остатка, образовавшегося при нагревании образцов до 600 °С, была выше во всех обработанных ЭПП образцах. Последнее свидетельствует о том, что неорганические компоненты, загрязняющие лигноцеллюлозные волокна, не претерпевали изменения массы при дальнейшем нагревании, в отличие от органического компонента лигноцеллюлозных образцов. ИК-спектроскопия выявила образование дополнительных карбонильных и карбоксильных групп за счет ЭПП-обработки. Содержание окисленных

функциональных групп увеличивалось с увеличением I_b : содержание –COOH и –СОН было в 1,3-2,6 и 3,4-7,1 раза больше, чем в исходной лигноцеллюлозе.

Таблица 2.

Характеристики исходной и обработанной в ЭПП лигноцеллюлозы, полученные термогравиметрическим анализом и дифференциальной термогравиметрией

Образец	I_b , мА	Пик #1			Пик #2			m_{res} , %
		T_1 , °С	m_1 , %	v_1 , %/мин	T_2 , °С	m_2 , %	v_2 , %/мин	
Необработанные	0	90	99,6	0,11	345	49,8	4,87	23,8
ЭПП-обработка $\tau = 10$ мин	5	74	99,8	0,10	339	54,6	2,71	28,5

T_1 , T_2 температуры, соответствующие максимальным скоростям потери массы; m_1 , m_2 – процент массы образца при T_1 и T_2 ; v_1 и v_2 – скорости потери массы при T_1 и T_2 ; m_{res} – остаточная масса образца (процентное содержание угольно-минерального остатка при $T = 600^\circ\text{C}$). Исходная масса образца, использованная для анализа, составляла 5 мг.

При пучково-плазменной обработке гидролизного лигнина и лигносульфонатов происходила их карбонизация, которая сопровождалась выделением газообразных продуктов, регистрируемых масс-спектрометром. рис.4 иллюстрируют эффект воздействия ЭПП гелия на лигносульфонаты. Наиболее выраженным эффектом воздействия ЭПП на лигносульфонат является существенное, (в десятки раз) увеличение размера гранул: вещество становится рыхлым и пористым. Следовательно, значительно увеличивается эффективная поверхность материала, что может быть полезно при его использовании в качестве сорбента и при изготовлении на его основе композиционных материалов различного назначения.



Рис. 4. Эффект воздействия ЭПП гелия на лигносульфонаты. Условия обработки: $E_b = 27$ кэВ, $I_b = 2$ мА, $P_m = 5,0$ Торр, длительность обработки $\tau = 10$ мин, характерная температура в объеме образца $\approx 600-700$ К.

ВЫВОДЫ

Экспериментально доказана возможность использования пучково-плазменной обработки для модификации лигнинов и лигноцеллюлозной массы с целью повышения химической реакционной способности этих материалов для их последующего использования.

Пучково-плазменная обработка является сухим процессом, который не требует высококонцентрированных кислотных и щелочных растворов или других опасных реагентов. Она может рассматриваться как переход к «зеленой химии» и быть перспективной альтернативой методам, традиционно используемым для переработки биополимеров с целью получения на их основе новых ценных продуктов и материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from rejected fibers originated in the kraft pulping process, M.G. Aguayo, A.F. Perez, G. Reyes, C. Oviedo, W. Gacitua, R. Gonzalez, and O. Uyarte. // *Polymers*, vol. 10, Oct. 2018, 1145 p, Available: doi.org/10.3390/polym10101145.
2. Biotechnological transformation of lignocellulosic biomass in to industrial products: an overview, A. Kumar, A. Gautam, and D. Dutt. // *Adv. Biosci. Biotechnol.* vol. 7, no. 3, March. 2016, 149-168 1145 p.
3. Choosing physical, physicochemical and chemical methods of pre-treating lignocellulosic wastes to repurpose into solid fuels, M.J. Taylor, H.A. Alabdrabalameer, and V. Skoulou. // *Sustainability*, vol. 11, no. 13, Jun. 2019, 3604 p, Available: doi.org/10.3390/su11133604.
4. Kinetic study of cellulose hydrolysis with tungsten-based acid catalysts, Z. Li, J. Zhang, B. Hou, and A. Wang. // *AIChE J.*, vol. 65, no. 6, Jun. 2019, 16585 p, Available: doi.org/10.1002/aic.16585.
5. Two-step thermochemical cellulose hydrolysis with partial neutralization for glucose production, J.K.W. Chang, X. Duret, V. Berberic, H. Zahedi-Niaki, and J.M. Lavoie. // *Front. Chem.*, vol. 6, Apr. 2018, 117p, Available: [doi: 10.3389/fchem.2018.00117](https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00117).
6. Acid hydrolysis of chitosan to oligomers using hydrochloric acid, N.D. Aljbour, M.D.H. Beg, and J. Gimbut. // *Chem. Eng. Technol.*, vol. 42, no. 9, Sep. 2019, 1741-1746 p.
7. Chitooligosaccharides: synthesis, characterization and applications, V.K. Mourya, N.N. Inamdar, and Y.M. Choudhari. // *Polym. Sci., Ser. A*, vol. 53, no. 7, Jul. 2011, 583-612 p.
8. Physico-chemical conversion of lignocellulose: inhibitor effects and detoxification strategies: A mini review, D. Kim. // *Molecules*, vol. 23, Feb. 2018, 309 p.
9. Formation of low molecular weight oligomers from chitin and chitosan stimulated by plasma-assisted processes, T. Vasilieva, A. Sigarev, D. Kosyakov, N. Ul'yanovskii, E. Anikeenko, D. Chuhchin, A. Ladesov, A.M. Hein, and V. Miasnikov. // *Carbohydr. Polym.*, vol. 163, May. 2017, 54-61 p.
10. Chitin and cellulose processing in low-temperature electron beam plasma, T. Vasilieva, D. Chuhchin, S. Lopatin, V. Varlamov, A. Sigarev, and M. Vasiliev // *Molecules*, vol. 22, no. 11, Nov. 2017, 1908 p.
11. Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: A review, Taherzadeh, M.J. & Karimi, K. // *BioResources*, 2, 2007, 472–499 p.
12. Saccharification of ionic liquid pretreated biomass with commercial enzyme mixtures, Samayamand, I.P. & Schall, C.A. // *Bioresource Technology*, 101, 2010, 3561–3566 p.
13. Chemical and physico-chemical pretreatment of lignocellulosic biomass: A review, Brodeur, G., Yau, E., Badal, K., Collier, J., Ramachandran, K.B., & Subramanian, R.S. // *Enzyme Research*, 2011, 1–17 p.
14. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review, Sun, Y. & Cheng, J. // *Bioresource Technology*, 83, 2002, 1–11 p.
15. Bioconversion of hybrid poplar to ethanol and co-products using an organosolv fractionation process: Optimization of process yields, Pan, X.J., Gilkes, N., Kadla, J., Pye, K., Saka, S., Gregg, D., Ehara, K., Xie, D., Lam, D., & Saddler, J. // *Biotechnology and Bioengineering*, 94, 2006, 851–861 p.
16. Use of cellulosic feedstocks for alcohol production. In: T.P. Lyons, D.R. Kelsall, & J.E. Murtagh, (Eds.), Katzen, R., Madson, P.W., Monceaux, D.A. // *The Alcohols Textbook*, 1995, 37–46 p. England: Nottingham University Press.
17. Improvement of saccharification and ethanol production from rice straw by NMMO and [BMIM][OAc] pretreatments, Poornejad, N., Karimi, K., & Behzad, T. // *Industrial Crops and Products*, 41, 2013, 408–413 p.
18. Handbook on bioethanol: Production and utilization, Wyman, C.E. // Washington DC USA: Taylor & Francis. 1996.

19. Characterization of hemicelluloses obtained by classical and ultrasonically assisted extractions from wheat straw, Sun, R.C. & Tomkinson, R.C. // *Carbohydrate Polymer*, 50, 2002, 263–271 p.
20. Acceleration of the enzymatic hydrolysis of corn stover and sugar cane bagasse celluloses by low intensity uniform ultrasound, Yachmenev, V., Condon, B., Klasson, T., & Lambert, A. // *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 3, 2009, 25–31 p.
21. Biological pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic saccharification. In: Z. Fang, (Ed.), *Pretreatment Techniques for Biofuels and Biorefineries* (2013 Edition, pp. 3–34). New York: Springer Berlin Heidelberg, By Narayanaswamy, N., Dheeran, P., Verma, S., & Kumar, S. 2013.
22. Comparison of three microwave/chemical pretreatment processes for enzymatic hydrolysis of rice straw, Zhu, S., Wu, Y., Yu, Z., Wang, C., Yu, F., Jin, S., Ding, Y., Chi, R., Liao, J., & Zhang, Y. // *Biosystems Engineering*, 93, 2006, 279–283 p.
23. Modeling of microwave based chemical pretreatment of switchgrass, Keshwani, D.R., Cheng, J.J. // 2008 ASABE Annual Meeting Paper No. 083954, Providence, RI.
24. Modeling changes in biomass composition during microwave-based alkali pretreatment of switchgrass, By Keshwani, D.R. & Cheng, J.J. // *Biotechnology Bioengineering*, 105, 2010, 88–97 p.
25. Supercritical carbon dioxide explosion as a pretreatment for cellulose hydrolysis, Zheng, Y., Lin, H.M., Wen, J., Cao, N., Yu, X., & Tsao, G.T. // *Biotechnology Letters*, 17, 1995, 845–850p.
26. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review, Taherzadeh, M.J. & Karimi, K. // *International Journal of Molecular Sciences*, 9, 2008, 1621–1651p.
27. Effect of radiation pretreatment of bagasse on enzymatic and acid hydrolysis, Kumakura, M. & Kaetsu, I. // *Biomass*, 3, 1983, 199–208 p.
28. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production, Kumar, P., Barrett, D.M., Delwiche, M.J., & Stroeve, P. // *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48, 2009, 3713–3729 p.