

**ZMENY VYBRANÝCH CHARAKTERISTÍK CELULÓZY
PRI VODNEJ PREDHYDROLÝZE DREVA TOPOĽA OSIKOVÉHO
(*POPULUS TREMULA* L.)**

**THE CHANGES OF SELECTED CHARACTERISTICS OF CELLULOSE
AT WATER PREHYDROLYSIS OF POPLAR (*POPULUS TREMULA* L.)
WOOD**

Eva Výbohová – Viera Kučerová

ABSTRACT

In this study the changes of selected characteristics of poplar (*Populus tremula* L.) cellulose after hydrothermal treatment were described. Water prehydrolysis was applied on the wood samples at temperature 200°C and four different durations (30, 60, 120 and 240 min). Non-treated wood sample and samples of solid residues after water prehydrolysis were analysed by means of gel permeation chromatography (GPC) and Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy. It was observed that the degree of polymerization and molecular weight distribution (MWD) of cellulose decreased and the crystallinity ratio of cellulose (Total Crystallinity Index and Lateral Order Index) relatively increased with duration of hydrothermal treatment.

Keywords: poplar, cellulose, FTIR, degree of polymerization, polydispersity, hydrolysis.

ÚVOD

Výskumu a vývoju technológií využitia biomasy ako suroviny pre energetické účely a na výrobu chemikálií sa venuje vo svete veľká pozornosť. Biomasa zahŕňa aj také druhy surovín, ktoré nie je reálne spracovať iným spôsobom a často by predstavovali odpad. Jej energetické, resp. chemické využitie rieši problém skladovania odpadov, z čoho vyplýva environmentálny význam týchto technológií. Medzi perspektívne suroviny ligno-celulózového charakteru možno považovať dendromasu, či už ako biomasu zámerne pestovanú k energetickým účelom (plantáže rýchlorastúcich drevín) alebo ako odpadovú biomasu (odpady z lesníctva a drevospracujúceho priemyslu) (Geffertová 2009, Binder, Raines 2010, Verardi *et al.* 2012, Košíková, Bučko 1999, Laurová *et al.* 2009).

Topole sú jedným z druhov rýchlorastúcich drevín, ktoré pomerne rýchlo vytvárajú biomasu. Ich ročná objemová produkcia drevnej hmoty v stredoeurópskych podmienkach presahuje 10 m³.ha⁻¹. Okrem vysokej produkcie sú charakteristické rýchlym rastom a krátkou rubnou dobou. V stredoeurópskych podmienkach je známych asi 110 druhov topoľov, pričom na Slovensku je najrozšírenejší topoľ osikový (*Populus tremula* L.) (Kačík *et al.* 2012, Varga, Bartko 2010).

Biomasu možno zužitkovať spaľovaním, splyňovaním, pyrolýzou, alkoholovým a metánovým kvasením a tiež biosyntézou látok pre farmaceutický, potravinársky a chemický priemysel. V procese výroby etanolu sa biomasa v prvom štádiu hydrolyzuje na zmes hexózových a pentózových sacharidov, ktoré sa následne fermentujú mikroorganizmami na etanol. Hydrolýza môže byť katalyzovaná kyselinami alebo enzýmami. Kyslá hydrolýza vyžaduje drastické podmienky a dochádza pri nej súčasne popri konverzii polysacharidov na monoméne sacharidy aj k ich degradácii. Enzymatická hydrolýza vyžaduje predúpravu biomasy do takej podoby, aby enzým mohol preniknúť do vnútra celulózoového materiálu a prechodne sa viazať na glykozidickú väzbu. Lignifikovaná bunková stena nie je dostatočne prístupná pre enzýmy a navyše celulózová vláknitá štruktúra neumožňuje prienik enzýmov, pretože priestory v kryštalických oblastiach zodpovedajú rádovo rozmerom vodíkových väzieb, ktoré sú približne dvojnásobne menšie ako veľkosť častíc enzýmu. Pre zvýšenie akcesibility celulózy lignocelulózoových materiálov sa používajú rôzne metódy. Ich cieľom je čiastočná delignifikácia suroviny, odstránenie hemicelulózy a dekryštalizácia celulózovej zložky. Horúcovodná predúprava lignocelulózovej biomasy je jednou z možných metód zefektívnenia HYDROLÝZY. V porovnaní s kyslou hydrolýzou sa uskutočňuje pri miernejších podmienkach, čo má výhody nielen z chemického, ale aj technologického a environmentálneho hľadiska (Košíková, Bučko 1999, Ucar 1990, Tjeerdsma, Militz 2005, Ungurean *et al.* 2011).

Cieľom práce bolo sledovanie vplyvu PODMIENOK VODNEJ PREDHYDROLÝZY NA celulózový podiel dreva topoľa osikového.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Na experimentálne práce boli použité vzorky dreva topoľa osikového (*Populus tremula* L.) pred (vzorka 0) a po horúcovodnej predhydrolýze (TUHÝ ZVYŠOK) PRI TEPLOTE 200 °C a časoch 30, 60, 120 a 240 minút (vzorky 30, 60, 120, 240). Topoľ osikový pochádzal z lokality Vysokoškolského lesníckeho podniku vo Zvolene. Vek vzorky dreva bol stanovený vizuálnou metódou odčítaním počtu ročných KRUHOV NA PRIEČNOM REZE NA 20 rokov.

Po toluén-etanolovej extrakcii (ASTM D 1107–96) bola vo vzorkách tuhých zvyškov stanovená celulóza podľa Seiferta (1956), ktorá bola derivatizovaná na trikarbanilát celulózy (Kačík, Kačíková 2007) za účelom sledovania zmien jej priemerného polymerizačného stupňa (PPS), polydisperzity (PD) a mólových hmotností metódou gélovej permeačnej chromatografie. Výsledky analýz boli vyhodnotené štatisticky.

GPC trikarbanilátov celulózy

Vysušené trikarbaniláty celulózy boli rozpustené v tetrahydrofuráne a následne analyzované metódou gélovej permeačnej chromatografie. STANOVENIE PREBIEHALO ZA podmienok uverejnených v Kačík *et al.* (2009).

Na kalibráciu kolóny boli použité štandardy polystyrénov. Ich mólové hmotnosti boli v rozsahu 500–6035000 g·mol⁻¹. Z retenčných časoch polystyrénových štandardov bola zostrojená kalibračná závislosť $\log(M) = f(tR)$. Údaje z detektora boli vyhodnocované programom HSM–HPLC Software Manager (Hitachi), hodnoty mólových hmotností a PPS boli vypočítané zo štyroch meraní pre každú vzorku, a to po konverzii dát v programe Clarity (DataApex).

FTIR analýza

Merania boli uskutočnené na prístroji Nicolet iS 10 (Thermo Scientific) technikou ATR-FTIR. Vzorky celulózy boli analyzované na kryštáli ZnSe v rozsahu 4000–400 cm⁻¹ pri rozlíšení

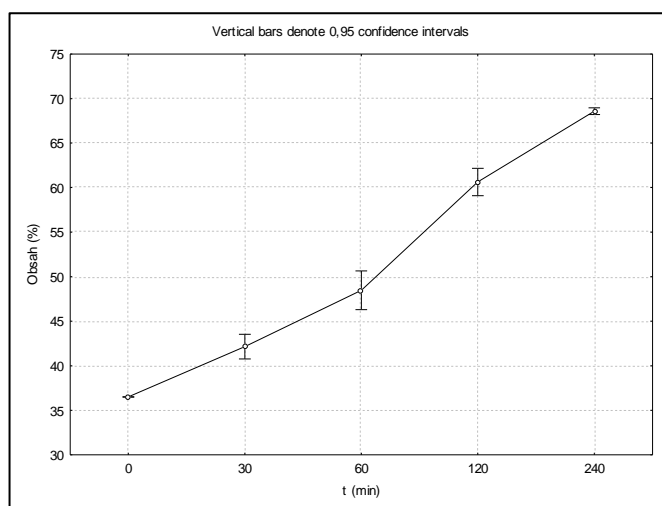
4 cm⁻¹, pri každej vzorke bolo vykonaných 64 skenov. Získané spektrálne záznamy boli vyhodnocované spektroskopickým softvérom OMNIC 8. Na vyhodnocovanie sa používali priemerné spektrá, ktoré sa zhotovili zo spektier ôsmich meraní vzoriek.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Stanovenie celulózy

Celulóza tvorí jeden z najstarších polymérov na svete a má značný technický význam (výroba papiera, výbušnín, textilný a potravinársky priemysel). Je najrozšírenejším, obnoviteľným a biodegradovateľným polymérom (Hon 1994). Z lignocelulózovej biomasy sa izoluje ako preparát znečistený zvyškovým lignínom a hemicelulóзовými zložkami (Bučko 2001).

So vzrastajúcim časom predhydrolyzy obsah celulózy v tuhom zvyšku topoľa osikového narastal (obr. 1). Najnižší obsah celulózy bol STANOVENÝ V PÔVODNEJ VZORKE (37 %), naopak najvyšší podiel celulózy bol stanovený pri čase úpravy 240 minút (69 %). Počas hydrolyzy pri teplote 200 °C a časoch 30, 60, 120 a 240 minút nastalo postupné odbúravanie hemicelulózy, čo sa potvrdilo stanovením sacharidov v hydrolyzátoch (Laurová *et al.* 2009). Odbúravanie hemicelulózovej časti sa prejavuje relatívnym nárastom podielu celulózy.



Obr. 1 Obsah celulózy izolovanej z neupraveného (0 min) a hydrotermicky upravovaného (30, 60, 120 a 240 min) topoľového dreva (%).

Fig. 1 Content of cellulose isolated from non-treated (0 min) and hydrothermal treated (30, 60, 120 and 240 min) poplar wood (%).

Štatistickým vyhodnotením výsledkov metódou jednofaktorovej analýzy rozptylu (tab. 1) je možné pozorovať signifikantný vplyv času predúpravy na výťažok celulózy.

Tab. 1 Analýza rozptylu výťažkov celulózy.

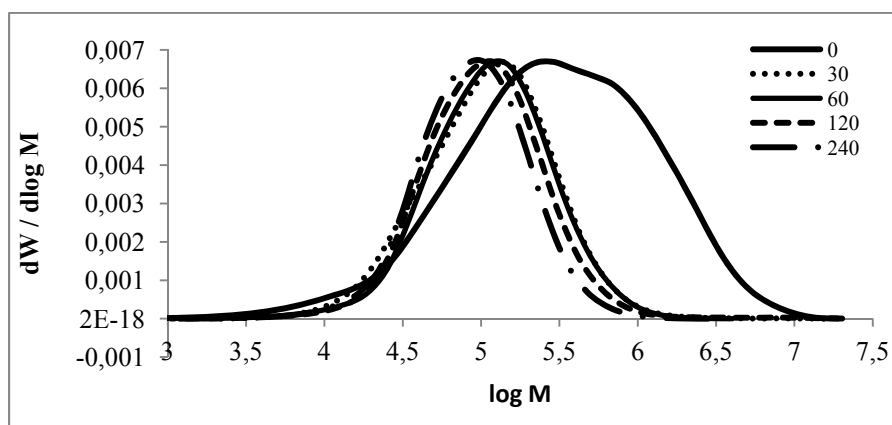
Tab. 1 Analysis of variance of cellulose yields.

Zdroj menlivosti	Súčet štvorcov	Stupne voľnosti	Rozptyl	Fisherov F-test	Hladina významnosti p
Celkový priemer	52580	1	52580	72694	0
t (min)	2785	4	696	963	0
Náhodné činitele	11	15	1		

Gélová permeačná chromatografia celulózy

Analýza trikarbanilátov celulózy metódou gélovej permeačnej chromatografie poskytuje údaje o relatívnej molekulovej hmotnosti (priemernom polymerizačnom stupni) celulózy a jej polydisperzite. Zmeny týchto charakteristík celulózy sme pozorovali pri vodnej predhydrolyze dreva topoľa osikového pri 200 °C.

Z distribučných kriviek trikarbanilátov celulózy IZOLOVANEJ Z PÔVODNÉHO DREVA A Z tuhého zvyšku po predhydrolyze (obr. 2) vidno, že vplyvom predhydrolyzy nastala depolymerizácia celulózy oproti pôvodnej vzorke. Posun maxim DISTRIBUČNÝCH KRIVIEK K nižším hodnotám poukazuje na znižovanie priemerného polymerizačného stupňa celulózy. K výraznej zmene dochádza už počas prvých 30 minút predhydrolyzy. Postupne, so zvyšujúcim sa časom predhydrolyzy až po 240 minút, degradácia celulózy pokračuje, ale zmeny nie sú také výrazné.



Obr. 2 MWD trikarbanilátov celulózy izolovanej z neupraveného (0 min) a hydrotermicky upravovaného (30, 60, 120 a 240 min) topoľového dreva.

Fig.2 MWD of the tricarbanilates of cellulose isolated from non-treated (0 min) and hydrothermal treated (30, 60, 120 and 240 min) poplar wood.

Číselná mólová hmotnosť (M_n), hmotnostná mólová hmotnosť (M_w), zetová mólová hmotnosť (M_z) a priemerná mólová hmotnosť (M_{z+1}) vypočítané z chromatogramov pomocou programu Clarity sú uvedené v tabuľke 2. Aj tieto výsledky potvrdzujú najväčšie zmeny celulózy v prvých 30 minútach hydrotermického pôsobenia, kedy hodnota hmotnostnej mólovej hmotnosti M_w klesla viac ako 4-násobne. Pokles mólových hmotností možno odôvodniť depolymerizáciou celulózovej makromolekuly, pričom minimálna hodnota M_w bola zaznamenaná v čase 240 minút.

Tab. 2 Výsledné hodnoty M_n , M_w , M_z , M_{z+1} , M_v , PPS a PD celulózy IZOLOVANEJ Z NEUPRAVENÉHO (0 min) a hydrotermicky upravovaného (30, 60, 120 a 240 min) topoľového dreva.

Tab. 2 Results of M_n , M_w , M_z , M_{z+1} , M_v , DP and PD of cellulose isolated from non-treated (0 min) and hydrothermal treated (30, 60, 120 and 240 min) poplar wood.

t (min)	M_n	M_w	M_z	M_{z+1}	M_v	PPS	PD
0	27470	218954	742143	1477912	212623	1352	7,97
30	21531	52225	184256	1256028	51276	322	2,43
60	22903	55790	186870	789471	54765	344	2,44
120	21239	54376	548878	2547500	52679	336	2,57
240	19320	38299	72899	143092	37815	236	1,98

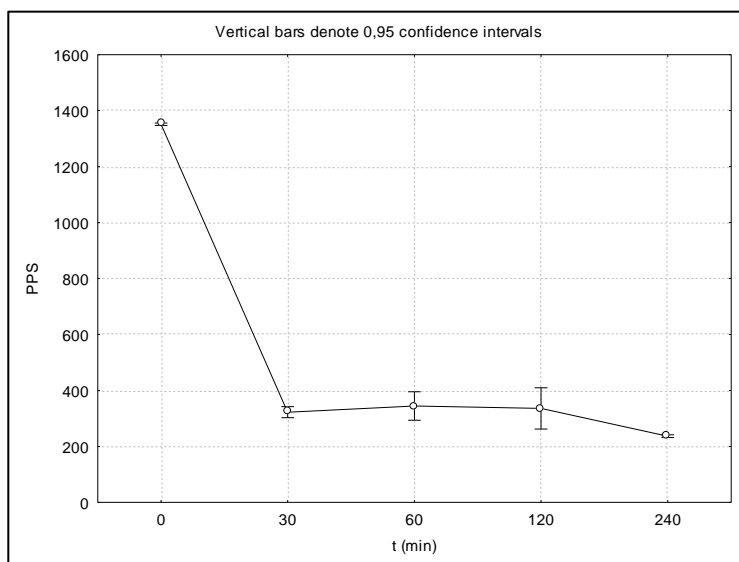
Priebeh grafickej závislosti PPS od času hydrotermickej úpravy dreva topoľa osikového je znázornený na obrázku 3. Zo štatistického vyhodnotenia stanovenia PPS

metódou jednofaktorovej analýzy rozptylu (tab. 3) vyplýva, že vplyv času hydrolytickej úpravy na stanovenie PPS je významný.

Tab. 3 Analýza rozptylu PPS.

Tab. 3 Analysis of variance of degree of cellulose polymerization.

Zdroj menlivosti	Súčet štvorcov	Stupne voľnosti	Rozptyl	Fisherov F-test	Hladina významnosti p
Celkový priemer	5368107	1	5368107	8068	0
t (min)	3503126	4	875781	1316	0
Náhodné činitele	9980	15	665		



Obr. 3 Priemerný polymerizačný stupeň celulózy izolovanej z neupraveného (0 min) a hydrotermicky upravovaného (30, 60, 120 a 240 min) topoľového dreva.

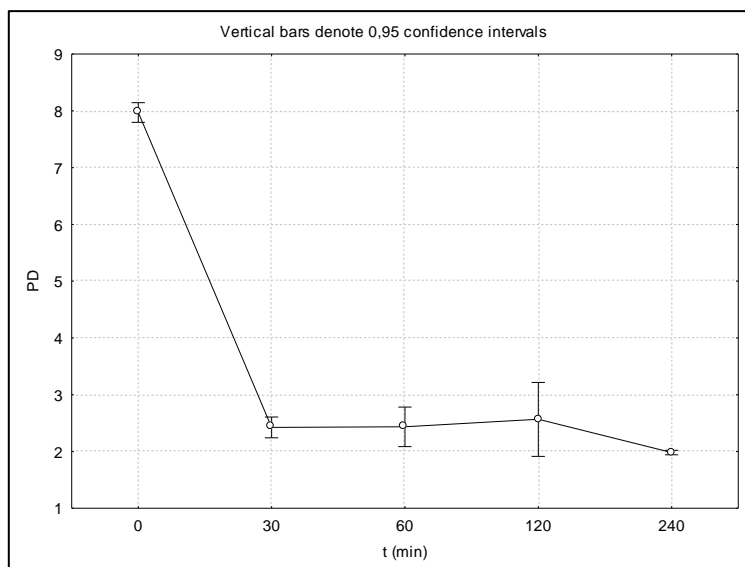
Fig. 3 Degree of polymerization of cellulose isolated from non-treated (0 min) and hydrothermal treated (30, 60, 120 and 240 min) poplar wood.

Z obrázku 3 je zrejmé, že oproti pôvodnej vzorke došlo k výraznému zníženiu PPS celulózy už po 30 minútach hydrolýzy. Tento pokles bol spôsobený jej výraznou degradáciou. V čase pôsobenia od 30 do 120 minút je možné sledovať mierne stúpanie PPS, ktoré možno považovať za relatívne, a to z dôvodu, že sa vplyvom hydrotermickej úpravy prednostne odbúrava amorfný podiel celulózy (obsahujúci kratšie reťazce). Tento predpoklad podporuje aj relatívne zvyšovanie indexu kryštalinity celulózy. Prechodné zvýšenie PPS môže byť spôsobené aj súčasným priebehom procesov, pri ktorých dochádza k oxidácii hydroxylových skupín na karbonylové a karboxylové, ktoré sa podieľajú na procese zosieťovania (KATO, CAMERON 1999). Ďalším zvyšovaním času úpravy dochádzalo opäť k poklesu PPS, jeho najnižšiu hodnotu sme vypočítali v čase úpravy 240 minút. Možno konštatovať, že v priebehu hydrotermickej úpravy dreva topoľa osikového pri 200 °C prevláda pokles PPS makromolekuly celulózy.

Makromolekula celulózy sa neskladá z molekúl jednotnej dĺžky, ale každá obsahuje polyméry od najkratších až po určitú maximálnu dĺžku v najrôznejšom pomere. Tento pomer definuje polydisperzita (PD), ktorá sa vypočíta ako pomer mólových hmotností M_w k M_n . Polydisperzita má vplyv na mechanické vlastnosti finálnych produktov a na chemickú reaktivitu medziproduktov (KAČÍK, KAČÍKOVÁ 2007).

Podobný priebeh, ako mala závislosť PPS od času hydrotermického pôsobenia, možno sledovať aj na závislosti polydisperzity (PD) od času hydrotermickej úpravy

(obr. 4). Štatistické vyhodnotenie stanovenia PD metódou jednofaktorovej analýzy rozptylu potvrdilo vplyv času hydrotermickej úpravy na hodnoty PD (tab. 4).



Obr. 4 Polydisperzita celulózy izolovanej z neupraveného (0 min) a hydrotermicky upravovaného (30, 60, 120 a 240 min) topoľového dreva.

Fig. 4 Polydispersity of cellulose isolated from non-treated (0 min) and hydrothermal treated (30, 60, 120 and 240 min) poplar wood.

Tab. 4 Analýza rozptylu PD celulózy

Tab. 4 Analysis of variance of cellulose polydispersity

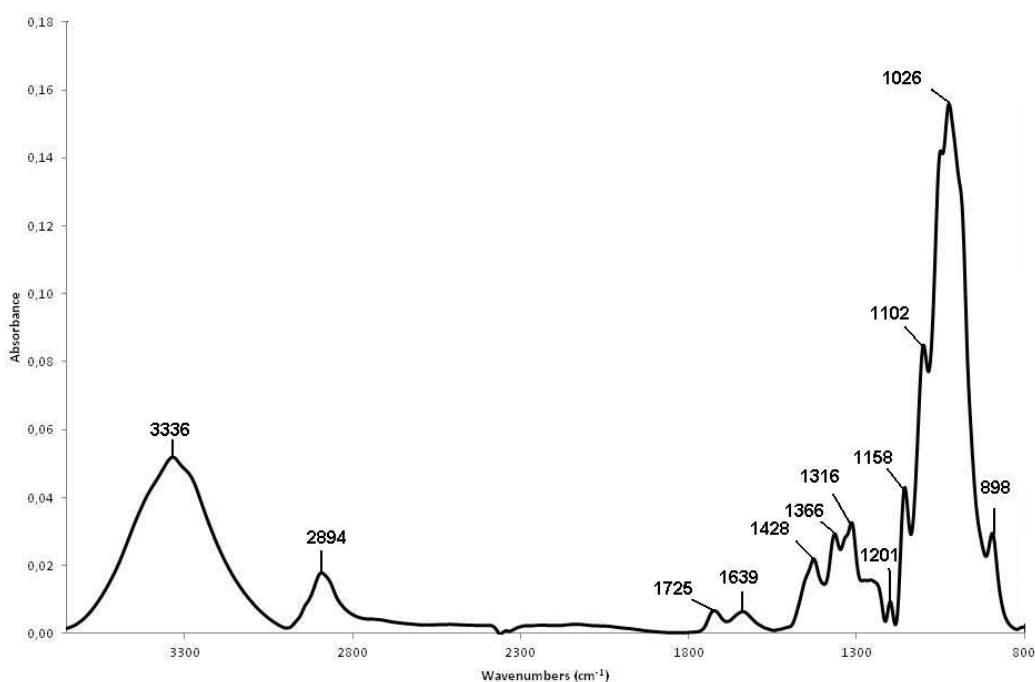
Zdroj menlivosti	Súčet štvorcov	Stupne voľnosti	Rozptyl	Fisherov F-test	Hladina významnosti p
Celkový priemer	242	1	242	5029	0
t (min)	102	4	25	530	0
Náhodné činitele	1	15	0		

Celkovo možno konštatovať pokles stupňa polydisperzity celulózy s narastajúcim časom hydrotermickej úpravy, pričom jeho prudký pokles oproti celulóze pôvodného dreva bol zaznamenaný po 30 minútach hydrolýzy. Pokles polydisperzity celulózy môže byť spôsobený depolymerizáciou vysokomolekulových frakcií celulózy, resp. odbúravaním jej amorfných oblastí (Foston, Ragauskas 2010). Stupeň polydisperzity (PD) v tuhom zvyšku sa s ďalším zvyšovaním času úpravy menil len mierne.

FTIR analýza celulózy

Spektrálna charakteristika vzoriek celulózy metódou infračervenej spektroskopie poskytuje údaje o prítomnosti jednotlivých funkčných skupín, ako aj o štruktúre jej makromolekuly. FTIR spektrálny záznam celulózy izolovanej z neupraveného topoľového dreva je na obr. 5.

V oblasti charakteristických skupinových vibrácií od 3700 do 3000 cm^{-1} možno v FTIR spektre celulózy topoľa osikového identifikovať široký absorpčný pás s maximom pri 3336 cm^{-1} . Tento pás sa priradzuje valenčným vibráciám -OH skupín v celulóze, a tiež intra- a intermolekulovým vodíkovým väzbám v makromolekule celulózy, ktoré sú vytvárané hydroxylovými skupinami celulózy. Stredne silný absorpčný pás pri 2894 cm^{-1} je vyvolaný valenčnými vibráciami -CH skupín v celulóze. Pri vlnočte 1639 cm^{-1} sa nachádza absorpčný pás, ktorý sa pripisuje adsorbovanej vode (OH *et al.* 2005, KAČÍK, SOLÁR 2000).

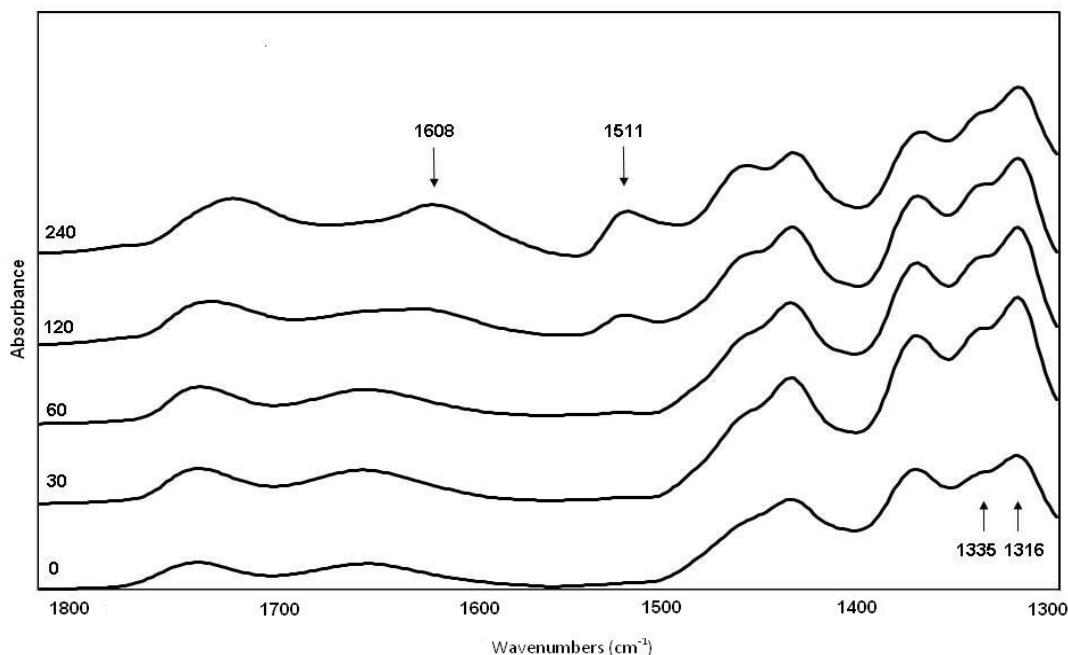


Obr. 5 FTIR spektrum celulózy izolovanej z neupraveného topoľového dreva.
Fig. 5 FTIR spectra of cellulose isolated from non-treated poplar wood.

Z hľadiska posudzovania pomerného zastúpenia kryštalického a amorfného podielu celulózy (index kryštalinity) sú veľmi dôležité absorpčné pásy pri 1428 cm^{-1} a 1366 cm^{-1} . Absorpčný pás pri 1428 cm^{-1} je prejavom deformačných vibrácií $-\text{CH}_2$ skupín v celulóze a absorpčný pás pri 1366 cm^{-1} deformačných vibrácií $-\text{CH}$ kryštalickej celulózy. Matematickou operáciou „peak resolve“ oblasti spektra od 1350 do 1300 cm^{-1} sme získali dva prekrývajúce sa pásy, a to s vlnočtami 1335 cm^{-1} a 1315 cm^{-1} . Absorpčný pás pri vyššom vlnočte je prejavom rovinných deformačných vibrácií $-\text{OH}$ v amorfnej celulóze a pás pri nižšom vlnočte je prejavom vejárových deformačných vibrácií $-\text{CH}_2$ v kryštalickej celulóze (COLOM *et al.* 2003, BODIRLAU *et al.* 2007).

Charakteristické pásy celulózy zodpovedajúce C-O-C vibračným módom glukózových cyklických foriem a valenčným CO vibráciám, sa nachádzajú pri 1158 cm^{-1} , resp. 1102 cm^{-1} . Najintenzívnejší pás FTIR-spektra celulózy izolovanej z topoľového dreva, ktorý sa nachádza pri 1026 cm^{-1} , je vyvolaný C-O valenčnými vibráciami. Absorpčný pás pri 898 cm^{-1} zodpovedá asymetrickým mimorovinným vibráciám β -(1,4)-glykozidovej väzby v amorfnom podiele celulózy (BODIRLAU *et al.* 2007, KATAOKA, KONDO 1998, PANDEY, PITMAN 2003).

Porovnaním spektrálnych záznamov celulózy pred hydrolýzou a po jednotlivých časoch hydrolýzy (obr. 6) možno sledovať viaceré zmeny v štruktúre celulózy. V spektre celulózy izolovanej z dreva po 240 min hydrolytického pôsobenia sa objavujú absorpčné pásy zodpovedajúce deformačným vibráciám aromatického skeletu, a to pri 1608 a 1511 cm^{-1} . Na základe týchto zmien možno predpokladať, že pri daných podmienkach dochádza k reakciám celulózy s degradačnými produktmi hydrolýzy. K takémuto záveru dospeli aj SEVILLA a FUERTES (2009), ktorí pozorovali vznik aromatických štruktúr počas vodnej hydrolýzy čistej celulózy. Výskyt absorpčných pásov aromatického skeletu v spektrách celulózy môže byť v menšej miere spôsobený aj prítomnosťou zvyškového lignínu v izolovanej celulóze.



Obr. 6 Oblasť 1800-1300 cm^{-1} FTIR spektier celulózy izolovanej z neupraveného (0 min) a hydrotermicky upravovaného (30, 60, 120 a 240 min) topoľového dreva.

Fig. 6 The 1800-1300 cm^{-1} region of FTIR spectra of cellulose isolated from non-treated (0 min) and hydrothermal treated (30, 60, 120 and 240 min) poplar wood.

Na základe intenzít absorpčných pásov, ktoré prislúchajú kryštalickej, resp. amorfnej celulóze, možno v FTIR-spektrách celulózy sledovať zmeny jej kryštalinity. Na vyjadrenie týchto zmien sa používajú tzv. indexy kryštalinity, ktorých číselné hodnoty sa vypočítavajú z podielu výšok píkov príslušných absorpčných pásov. Najčastejšie sa používa Total Crystallinity Index – TCI, ktorý je určený podielom výšok H_{1370}/H_{2900} a Lateral Order Index – LOI, ktorý je vyjadrený podielom H_{1428}/H_{898} . TCI, ktorý zahŕňa prejav celulózy I aj celulózy II, možno pokladať za index celkovej kryštalinity a je úmerný stupňu kryštalinity celulózy. LOI, ktorý sa týka výlučne celulózy I, koreluje s celkovým stupňom usporiadania v celulóze (COLOM *et al.* 2003, POLETTO *et al.* 2012, YILDIZ, GUMUSKAYA 2007).

Zmeny hodnôt TCI a LOI vplyvom dĺžky trvania hydrotermického pôsobenia na drevo topoľa osikového (pri 200 °C) sú uvedené v tabuľke 5.

Tab. 5 Vyjadrenie indexov kryštalinity celulózy a percentuálnych zmien ich hodnôt medzi neupravenou (0 min) a hydrotermicky upravenými vzorkami topoľového dreva (30, 60, 120 a 240 min).

Tab. 5 Infrared crystallinity ratio of cellulose with the indication of percentage variations in properties between non-treated (0 min) and hydrothermal treated aspen wood (30, 60, 120 and 240 min).

Čas hydrolýzy (min)	TCI H_{1366}/H_{2900}	Δ TCI (%)	LOI H_{1428}/H_{898}	Δ LOI (%)
0	0,50	0	0,97	0
30	0,56	11,63	1,22	25,59
60	0,55	10,59	1,29	32,55
120	0,74	48,28	1,71	76,01
240	0,74	48,28	2,08	113,92

Zvýšenie indexu kryštalinity pri našich podmienkach predhydrolýzy môže byť relatívne. To znamená, že podiel kryštalickej celulózy sa zvyšuje z dôvodu odbúrania amorfneho podielu celulózy počas hydrotermickej úpravy.

ZÁVER

Z experimentálnych výsledkov sledovania zmien vybraných charakteristík celulózy počas vodnej predhydrolyzy dreva topoľa osikového pri 200 °C možno vyvodit' nasledovné závery:

- percentuálny podiel celulózy sa s narastajúcim časom hydrolyzy zvyšuje,
- priemerný polymerizačný stupeň a stupeň polydisperzity celulózy sa znižujú vplyvom hydrolyzy, pričom k výrazným zmenám dochádza v prvých 30 minútach úpravy,
- hodnoty indexov kryštalinity (Total Crystallinity Index a Lateral Order Index) sa s narastajúcim časom úpravy zvyšujú, pričom sa pravdepodobne jedná o relatívny nárast kryštalinity spôsobený odbúraním amorfného podielu celulózy.

Výsledky experimentu možno využit' na zistenie optimálnych podmienok vodnej predhydrolyzy dreva topoľa osikového (*Populus tremula* L.). Pri voľbe podmienok predhydrolyzy je potrebné prihliadať aj na obsah lignínu a extraktívnych látok a na zmeny týchto zložiek dreva vplyvom hydrotermického pôsobenia.

LITERATÚRA

- ASTM D 1107-96. Standard Test Method for Ethanol- Toulene Solubility of Wood.
- BINDER J. B., RAINES R. T. 2010 Fermentable sugars by chemical hydrolysis of biomass. PNAS, 2010. 107(10): 4516–4521.
- BODÎRLĂU R., SPIRIDON I., TEACĂ C. A. 2007. Chemical investigation of wood treespecies in temperate forest in east-northern Romania. BioResources, 2007. 2(1): 41–57.
- COLOM X., CARRILO F., NOGUÉS F., CARRIGA P. 2003. Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. Polymer Degradation and Stability, 2003. 80: 543–549.
- FOSTON, M., RAGAUSKAS, J. 2010. Changes in lignocellulosic supramolecular and ultrastructure during dilute acid pretreatment of Populus and switchgrass. Biomass and Bioenergy, 2010. 34(12): 1885–1895.
- GEFFERTOVÁ J. 2009. Spaľovacie teplo hydrolyzovaného brezového dreva. Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen, 2009. 51(2): 63–69. ISSN 1336-3824.
- KAČÍK F., ĎURKOVIČ J., SIVÁK J. 2012. Topoľové drevo ako obnoviteľný zdroj energie pre výrobu bioetanolu. Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene, 2012, 57 s. ISBN 978-80-228-2403-3.
- KAČÍK, F., KAČÍKOVÁ, D. 2007. Charakteristika a analýza celulózy a jej derivátov. 1. vyd. Zvolen : TU vo Zvolene, 2007. 94 s. ISBN 978-80-228-1819
- KAČÍK, F., KAČÍKOVÁ, D., JABLONSKÝ, M., KATUŠČÁK, S. 2009. Cellulose degradation in newsprint paper ageing. Polymer Degradation and Stability, 2009. 94(9): 1509–1514.
- KAČÍK F., SOLÁR R. 2000. Analytická chémia dreva. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2000, 369 s. ISBN 80-228-0882-0.
- KATAOKA Y., KONDO T. 1998. FT-IR Microscopic Analysis of Changing Cellulose Crystalline Structure during Wood Cell Wall Formation. Macromolecules, 1998. 31: 760–764.
- KATO K. L., CAMERON R. E. 1999. A review of the relationship between thermally – accelerated ageing of paper and hornification. Cellulose, 1999. 6: 23–40.
- KOŠÍKOVÁ, B., BUČKO, J. 1999. Biotechnológia a využitie biomasy. Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene, 1999. 162 s. ISBN 80-228-0862-8.
- OH, S.Y., YOO, D.I, SHIN, Y., SEO, G. 2005. FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide. Carbohydrate Research, 2005. 340: 417–428.
- LAUROVÁ M., KAČÍK F., SIVÁK J. 2009. Hydrolyzálne procesy dreva rýchlorastúcich drevín. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2009. s. 28–36 ISBN 978-80-228-2088-2.
- PANDEY K. K., PITMAN A. J. 2003. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. International Biodeterioration & Biodegradation, 2003. 52: 151–160.

- POLETTO M., ZATTERA A. J., SANTANA R. M. C. 2012. Structural Differences Between Wood Species: Evidence from Chemical Composition, FTIR Spectroscopy, and Thermogravimetric Analysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012. 126: 336–343.
- SEIFERT V. R. 1956. Über ein neues Verfahren zur Schnellbestimmung der Rein-Cellulose. *Das Papier*. 1956, s. 301–306.
- SEVILLA M., FUERTES A. B. 2009. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon*, 2009. 47: 2281–2289.
- TJEERDSMA B. F., MILITZ H. 2005. Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 2005.63: 102–111.
- UCAR G. 1990 Pretreatment of poplar by acid and alkali for enzymatic hydrolysis. *Wood Science and Technology*, 1990. 24: 171–180.
- UNGUREAN M., FIĞIGĂU F., PAUL C., URSOIU A., PETER F. 2011. Ionic Liquid Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis of Wood Biomass. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 2011. 52: 387–391
- VARGA L., BARTKO M. 2010. Produkčný potenciál rýchlorastúcich drevín na Slovensku. In *Rýchlorastúce dreviny – jeden z obnoviteľných zdrojov drevnej suroviny a energie*. Zvolen: Národné lesnícke centrum vo Zvolene, 2010. s. 53–56. ISBN 978-80-8093-117-9.
- VERARDI A., DE BARI I., RICCA E., CALABRÒ V. 2012. Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass: Current Status of Processes and Technologies and Future Perspectives. In *Bioethanol*, 2012. p. 95–122. ISBN 978-953-51-0008-9.
- YILDIZ S., GUMUSKAYA E. 2007. The effects of thermal modification on crystalline structure of cellulose in soft and hardwood. *Building and Environment*, 2007. 42: 62–67.

PodĎakovanie

Autori ďakujú agentúre VEGA za finančnú podporu pri riešení grantovej úlohy č. 1/0454/12, v rámci ktorej vznikol prezentovaný príspevok.

Adresa autorov

Ing. Eva Výbohová, PhD.
Mgr. Viera Kučerová, PhD.
Technická fakulta vo Zvolene
Drevárska fakulta
Katedra chémie a chemických technológií
T.G. Masaryka 24
960 53 Zvolen
Slovensko
vybohova@tuzvo.sk
kucerovav@tuzvo.sk