

## FTIR ŠTÚDIUM DEGRADÁCIE ZLOŽIEK KONOPNÉHO PAZDERIA V PROCESE CHEMICKEJ A FYZIKÁLNEJ ÚPRAVY

NADEŽDA ŠTEVULOVÁ A EVA SINGOVSKÁ

Ústav environmentálneho inžinierstva, Stavebná fakulta,  
Technická univerzita v Košiciach, Vysokoškolská 4, 042 00  
Košice  
nadezda.stevulova@tuke.sk

Došlo 1.6.20, prijaté 7.8.20.

Kľúčové slová: konopné pazderie, bio-agregát, celulóza,  
hemicelulóza, lignín, úprava, FTIR, kryštalinita

### Úvod

Narastajúca globálna spotreba surovín, energie a environmentálne riziká v súčasnej dobe dali podporu pre výskum využívania obnoviteľných zdrojov surovín vo vývoji udržateľných a environmentálne vhodných materiálov v súlade s prioritami udržateľného rozvoja spoločnosti. Od začiatku deväťdesiatych rokov vzrastal záujem výskumníkov o využitie rýchlo obnoviteľných surovín na báze rastlinných vlákien a častíc (tzv. bio-agregátov) do kompozitných materiálov. Zatiaľ čo vlákna sa dominantne využívajú pre vystuženie kompozitu, bio-agregáty sa používajú ako organické plnivo. Využívanie rastlinných bio-agregátov ako surovín na výrobu stavebných materiálov je novým spôsobom riešenia zmeny klímy a znižovania emisií CO<sub>2</sub> (cit.<sup>1</sup>). Výhody rastlinnej biomasy spočívajú vo výrazne zníženej uhlíkovej stope prostredníctvom fotosyntetického uhlíka uloženého v rastlinnom materiáli.

Biokompozity založené na kombinácii lignocelulózovej biomasy vo forme prírodných vlákien a polymérnej či anorganickej matrice ponúkajú svoje uplatnenie v mnohých priemyselných odvetviach, najmä však v automobilovom priemysle<sup>2</sup> a v stavebníctve<sup>3,4</sup>. Záujem o zužitkovanie lignocelulózového materiálu do ľahkých kompozitov pre udržateľné stavebné konštrukcie sa neustále zvyšuje kvôli ich mnohým prednostiam a vynikajúcim vlastnostiam<sup>5</sup>. Nízka hustota, výborné tepelno-izolačné a mechanické vlastnosti, biologická odbúrateľnosť, ekologická prijateľnosť a nízke náklady predurčujú použitie bio-agregátov do stavebných materiálov s anorganickou matricou<sup>6–8</sup>. Zdroje biomasy zahŕňajú širokú škálu rastlín (bavlnu, konopa, kenaf, sisal, jutu, atď.). Lignocelulózové vlákno je prírodný kompozit, v ktorom sú rigidné celulózové mikrovlákná uložené v mäkkej matrici zloženej z lignínu a hemicelulózy. Tieto majoritné zložky štruktúry ovplyvňujú výsledné fyzikálne a mechanické vlastnosti konopy<sup>9,10</sup>.

V súčasnosti je veľká pozornosť venovaná využitiu univerzálnej plodiny s vynikajúcimi agronomickými vlastnosťami a odolnosťou voči suchu – technickej konopy (*Cannabis Sativa* L.) v príprave stavebných materiálov<sup>11</sup>. Výskum v tejto oblasti je koncentrovaný hlavne na využitie nedrevnatých vlákien (bast fibres) pochádzajúcich z vonkajšej časti stonky rastliny, zatiaľ čo vláknám z drevnateho jadra vnútornej strany stonky (nazývané pazderie) sa nevenovala dostatočná pozornosť z hľadiska ich potenciálneho využitia aj napriek tomu, že podiel drevnatých vlákien v stonke konopy je 60–80 %. Pazderie ako drevnatá hmota predstavuje odpad po spracovaní rastliny a separácii konopných vlákien, ktorý sa predovšetkým využíva ako podstielka pre zvieratá.

Zmiešaním anorganickej matrice (spojivo) a pazderia (plnivo) vznikne kompozit, ktorý má zaujímavé vlastnosti. Hoci je tento stavebný produkt určený ako nenosný výplňový materiál do stavebných konštrukcií, vyznačuje sa dobrými tepelno-izolačnými vlastnosťami a je schopný regulovať vlhkosť a hluk vo vnútornom prostredí budov.

Avšak jednou z nepriaznivých vlastností tohto prírodného materiálu a hlavných problémov ich úspešnej aplikácie je jeho heterogenita a vysoká sorpcia vlhkosti, ktorá zapríčiňuje chemickú degradáciu vláknitej štruktúry ako aj dimenzionálne zmeny vlákien. Za hydrofilnosť rastlinného materiálu sú zodpovedné voľné hydroxylové skupiny v štruktúre celulózy, hemicelulózy a lignínu<sup>9,12</sup>. Degradácia štruktúry vláknitého materiálu významne ovplyvňuje príľnavosť vlákien k časticiam matrice, schopnosť transferu napätia medzi zložkami kompozitu, čo má impakt na kvalitu pevnosti väzby na fázovom rozhraní vlákno/matrica<sup>13</sup>. S cieľom minimalizovať tieto nevýhody prírodného materiálu sa využívajú rôzne metódy modifikácie povrchu vlákien/častíc, ktoré zlepšujú ich adhéziu s matricou. Na zníženie hydrofility biomateriálu sa používajú chemické a medzifázové kopulačné činidlá<sup>14–17</sup>, či fyzikálne metódy úpravy povrchu lignocelulózového materiálu<sup>18–20</sup>.

Naším cieľom bolo skúmať rôzne spôsoby modifikácie povrchu častíc konopného pazderia (KP) s vláknitou štruktúrou, realizovaných za optimálnych podmienok a charakterizovať zmeny vo vlastnostiach upraveného KP. Optimalizácia podmienok odstraňovania necelulózových zložiek z povrchu KP bola realizovaná pri všetkých spôsoboch úpravy využitím metódy plánovania experimentov 2<sup>k</sup> vychádzajúc z literárnych údajov. Výskum zameraný na štúdium zmien chemického zloženia a štruktúry celulózy vo vzorkách bio-agregátov z technickej konopy po chemickej úprave ukázal, že jeho výsledkom je rozvláknenie zväzkov konopných celulózových mikrovlákien, čiastočné odstránenie necelulózových látok z povrchu častíc, zvýšenie termickej stability modifikovaných častíc, zníženie stupňa polymerizácie a vzrast kryštalinity celulózy<sup>21</sup>. Výsledky systematického štúdia vplyvu úprav na termické správanie modifikovaných častíc KP v porovnaní s neupravenou vzorkou boli prezentované v práci<sup>22</sup>. Táto práca sumarizuje výsledky porovnávajúceho štúdia degradácie štruktúry KP po chemickej a fyzikálnej úprave

s referenčnou vzorkou (neupravenou) využitím FTIR spektroskopie.

## Experimentálna časť

### Konopné pazderie

V experimentoch bolo použité konopné pazderie (firma Hempflax, Holandsko) so širokou distribúciou rozmeru častíc – dĺžky (8–0,063 mm); stredný rozmer častíc bol 1,94 mm (obr. 1). Hustota tohto materiálu bola 117,5 kg m<sup>-3</sup>. Priemerný obsah vlhkosti v použiteľnom konopnom pazderí bol stanovený 10,78 hm.%. Referenčné KP obsahovalo 74,5 % polysacharidickej zložky – holocelulózy (44,2 % celulózy a 30,3 % hemicelulózy) a 24,4 % lignínu. Extrahovateľný podiel (toluén-etanol) predstavoval 3,57 % a podiel minerálny bol 3,04 %.

### Chemická úprava KP

Častice KP sa chemicky upravovali pri laboratórnej teplote (23 °C) pomocou roztokov troch činidiel: etyléndiamintetraoctovej kyseliny (EDTA; Gavax, Slovensko), hydroxidu vápenatého (Roth, Nemecko) a hydroxidu sodného (Chemapol, Slovensko) za optimálnych podmienok (tab. I). Uvedené činidlá boli zvolené pre zlepšenie kvality povrchu častíc KP pre ich aplikáciu do kompozitov. EDTA sa využila pre degradáciu pektínov postupným odstraňovaním iónov vápnika viazaných v pektínovej/polygalakturonovej kyseline, čo umožňuje separáciu vlákien zo zväzkov. Ca(OH)<sub>2</sub> bol zase zvolený z dôvodu fixácie Ca<sup>2+</sup> iónov na povrchu častíc KP, čo je priaznivé z hľadiska následného využitia do kompozitov s anorganickou maticou. Roztok NaOH je osvedčeným rozpúšťadlom necelulóзовých zložiek.

S cieľom zabezpečiť odstránenie nadbytočných chemikálií používaných na ošetrovanie konopného pazderia boli všetky modifikované vzorky premyté destilovanou vodou až do hodnoty pH 7, následne sušené pri teplote 80 °C do konštantnej hmotnosti a použité na charakterizáciu.

### Fyzikálna úprava KP

Fyzikálna úprava KP bola realizovaná dvoma spôsobmi: tepelnou úpravou varením a pôsobením ultrazvuku



Obr. 1. Konopné pazderie (referenčná vzorka)

v prostredí destilovanej vody. Množstvo biomateriálu použité pre tepelnú úpravu pri 100 °C bolo 100 g v 1 litri vody. Doba tepelnej úpravy bola 1 h. Experimenty ultrazvukového čistenia sa vykonali v ultrazvukovej vaničke TESON 10 (Tesla, Slovensko) o objeme 10 l pri frekvencii 50 Hz, napätí 220 V a výkone 650 W. 1000 g sušenej vzorky konopného pazderia bolo vložené do vaničky naplnenej destilovanou vodou. Čas ultrazvukového pôsobenia bol 60 minút.

### Fourierova transformačná infračervená spektroskopia

FTIR spektrá boli namerané na spektrometri Bruker Alpha Platinum s ATR jednotkou (BRUKER OPTICS, Ettingen, Germany). 24 skenov sa vykonalo na každej vzorke v rozsahu frekvencií 400–4000 cm<sup>-1</sup>. Zmeny v štruktúre celulózy po úprave konopného pazderia boli kvantifikované pomocou dvoch ukazovateľov: indexu celkovej kryštalinity (TCI-Total Crystallinity Index) a indexu laterálneho poriadku (LOI-Lateral Order Index)<sup>23</sup>. Hodnoty indexov boli vypočítané z pomeru intenzít dvoch absorpčných pík (1375/2900 a 1423/896 cm<sup>-1</sup>). Pás v oblasti vlnočtu 1420–1430 cm<sup>-1</sup> patrí kryštalickej celulóze, zatiaľ čo pás pri 890–900 cm<sup>-1</sup> prislúcha amorfnej celulóze. TCI je úmerný stupňu kryštalinity celulózy a LOI je korelovaný so stupňom usporiadania celulózy<sup>24</sup>.

### Tabuľka I

Chemické činidlá použité k modifikácii pazderia

Chemikálie	Výrobca	Čistota	Koncentrácia	Doba pôsobenia [h]
EDTA	GAVAX s.r.o., Slovensko	p.a.	5 g l <sup>-1</sup>	3
Ca(OH) <sub>2</sub>	ROTH, Nemecko	≥96%, pulv.	1,6 M	48
NaOH	CHEMAPOL, Slovensko	p.a.	2·10 <sup>-2</sup> M	48

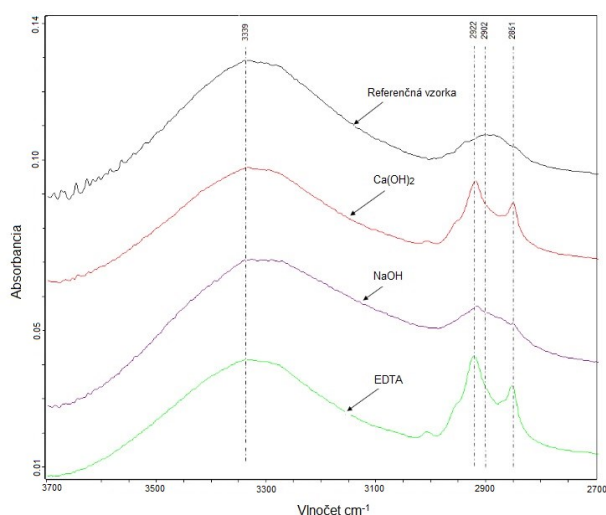
## Výsledky a diskusia

### Analýza FTIR spektier

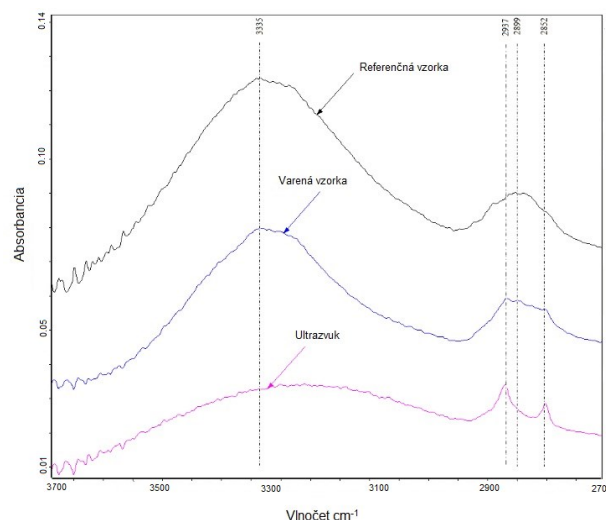
FTIR spektrá upravených vzoriek KP porovnané s referenčnou vzorkou sú na obr. 2–5. V spektrách sa pozorujú rozdiely, ktoré umožňujú identifikovať štrukturálne zmeny lignocelulóзовých vlákien po úpravách KP. Spektrá vzoriek KP sú rozdelené do dvoch oblastí vlnočtov: 3700–2700  $\text{cm}^{-1}$  a 1800–700  $\text{cm}^{-1}$ . Polohy pík, ktoré zodpovedajú vibráciám funkčných skupín prítomných v študovaných vzorkách KP, sú v súlade s údajmi z literatúry uverejnenými pre rastlinné vlákna<sup>25,26</sup>. Hlavné absorpčné píky pozorované vo všetkých vzorkách prislúchajú vibráciám skupín: O-H, C-H, C=C, C=O a C-O-C. Oblasť frekvencie 3570–2900  $\text{cm}^{-1}$  je charakteristická pre valenčné (stretching) vibrácie väzieb O-H a C-H v polysacharidoch (obr. 2 a 3). Podľa práce<sup>24</sup> predstavuje široký pík v oblasti 3490–3170  $\text{cm}^{-1}$  komplex valenčných vibrácií hydroxylových skupín medzimolekulových a vnútromolekulových vodíkových väzieb. Absorpcia v oblasti O-H vibrácií môže byť spôsobená aj vodíkovou väzbou galakturónovej kyseliny v pektíne či medzimolekulovými vodíkovými väzbami v triklinickej a monoklinickej celulóze<sup>27</sup>. Dva pásy v oblastiach okolo 2950–2900  $\text{cm}^{-1}$  a pri 2850  $\text{cm}^{-1}$  priradené asymetrickým a symetrickým valenčným vibráciám metylovej a metylénovej skupiny sú viditeľné v spektrách všetkých vzoriek<sup>28</sup>, ale intenzita v prípade NaOH upravenej vzorky KP potvrdzuje čiastočné odstránenie hemicelulózy<sup>16</sup>. Píky pozorované pri 2922 a 2851  $\text{cm}^{-1}$  sú najzreteľnejšie v spektrách pre vzorky upravené s hydroxidom vápenatým a EDTA. Široký pík pozorovaný v tejto oblasti spektra (okolo 2950  $\text{cm}^{-1}$ ) referenčnej vzorky (obr. 2 a 3) pravdepodobne obsahuje valenčné a deformačné (bending) vibrácie väzieb C-H,  $-\text{CH}_2-$  a  $-\text{CH}_3$  v polysacharidoch a pektíne. Pík korešpondujúci s

valenčnou vibráciou CO pri 2900  $\text{cm}^{-1}$  a pás charakteristický pre vosky a oleje pri 2851  $\text{cm}^{-1}$  sú prítomné vo všetkých vzorkách okrem vzorky modifikovanej v roztoku NaOH (obr. 2).

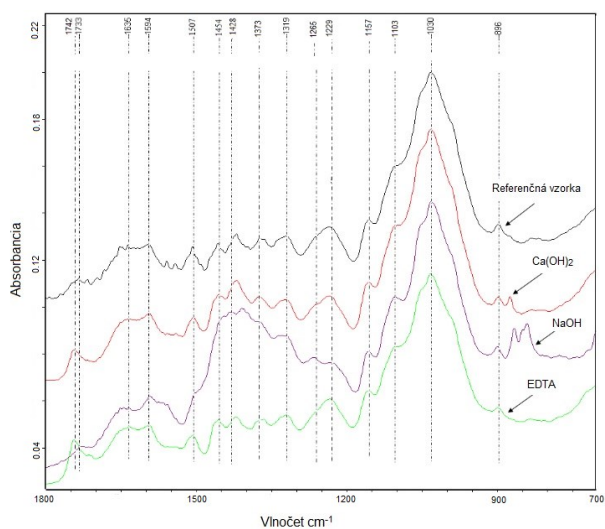
V rozmedzí vlnočtov 1850–900  $\text{cm}^{-1}$  sa pozoruje mnoho absorpčných pásov zodpovedajúcich vibráciám rôznych funkčných skupín prítomných v KP (obr. 4 a 5). Diskutované sú však len tie najviditeľnejšie rozdiely v spektrách modifikovaných vzoriek v porovnaní s referenčnou vzorkou KP. Jedným takým rozdielom je modifikácia najintenzívnejšieho signálu pri 1733  $\text{cm}^{-1}$ , charakteristická pre valenčné vibrácie C=O karboxylových a esterových skupín prítomných v hemicelulóze (obr. 4 a 5). Tento pík takmer úplne zmizol po úprave s NaOH (v zhode s prácami<sup>16,29</sup>) a po úprave KP varením v horúcej vode (obr. 4 a 5). Túto skutočnosť potvrdil aj výrazný pokles v obsahu hemicelulózy<sup>21,30</sup>. Vo všetkých vzorkách KP boli pozorované absorpčné pásy pri 1157  $\text{cm}^{-1}$  prináležiace valenčným vibráciám kyslíka vo väzbách C-O-C prítomných v  $\beta$ -glykozidických reťazcoch celulózy i hemicelulózy. Pás pri 1103  $\text{cm}^{-1}$  prislúcha valenčným vibráciám väzieb C-O a C-C v oboch zložkách holo-celulózy. Pík pozorovaný pri 1030  $\text{cm}^{-1}$  patrí vibráciám skupín C-C, C-OH a C-H prítomných v kruhu a na bočných reťazcoch v hemicelulóze a pektíne. Prítomnosť ostrých pík pri 1594  $\text{cm}^{-1}$  (vibrácie aromatického skeletu a valenčné vibrácie C=O) a pri 1507  $\text{cm}^{-1}$  (valenčné vibrácie C-C väzieb v aromatickom kruhu) v spektrách vzoriek upravených s  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a EDTA indikuje neúspešnosť odstránenia lignínu zo zväzkov konopných vlákien. To sa potvrdilo aj chemickou analýzou, kde obsah lignínu bol takmer rovnaký ako u neupravenej vzorky<sup>21</sup>. Ultrazvuková a alkalická úprava viedli však k čiastočnému odstráneniu lignínu<sup>21,30</sup>. Zatiaľ čo extrakcia lignínu bola potvrdená z konopných vlákien a pazderia vysoko intenzívnym pôsobením ultrazvuku<sup>31</sup>, literárne údaje<sup>16</sup> potvrdili, že lignín



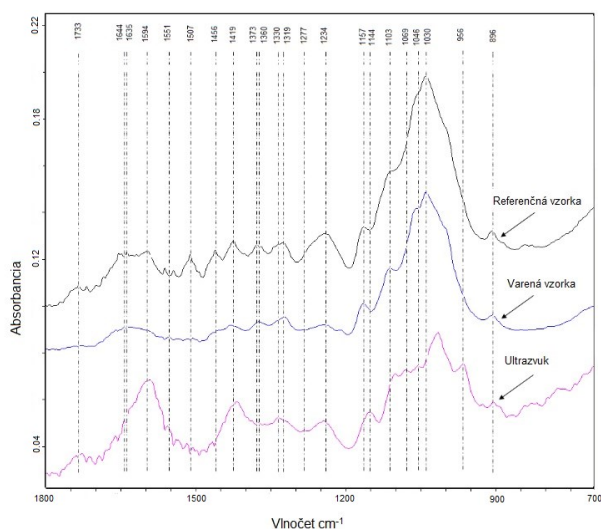
Obr. 2. FTIR spektrá vzorky KP pred a po chemickej úprave (rozsah vlnočtu 3700–2700  $\text{cm}^{-1}$ )



Obr. 3. FTIR spektrá vzorky KP pred a po fyzikálnej úprave (rozsah vlnočtu 3700–2700  $\text{cm}^{-1}$ )



Obr. 4. FTIR spektrá vzorky KP pred a po chemickej úprave (rozsah vlnočtu 1800–700  $\text{cm}^{-1}$ )



Obr. 5. FTIR spektrá vzorky KP pred a po fyzikálnej úprave (rozsah vlnočtu 1800–700  $\text{cm}^{-1}$ )

nemôže byť úplne odstránený alkalickou úpravou. Degradácia lignínu je považovaná za veľmi komplikovaný proces, pretože v jeho štruktúre sú prítomné pevné väzby C-C a iné veľmi rezistentné funkčné skupiny (aromatické). U vzorky KP upravenej varením (obr. 5) nebol pozorovaný pás pri 1507  $\text{cm}^{-1}$ , ktorý je charakteristický pre valenčné vibrácie C=C v aromatickom kruhu lignínu. Lignín ako komplexný polymér aromatických alkoholov ukazuje pásy typické pre vibrácie väzieb v guajacyle (1265 a 1214  $\text{cm}^{-1}$ ) a v syringyle (1319  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>32</sup>. Píky typické pre lignín boli jasne viditeľné pri 1319  $\text{cm}^{-1}$  vo všetkých vzorkách KP (obr. 4 a 5). Pásky pri 1265 a 1214  $\text{cm}^{-1}$  sú prekryté v širokom páse pri cca 1230  $\text{cm}^{-1}$ . Pásky pri 1740 a 1615  $\text{cm}^{-1}$  (C=O valenčné vibrácie) sú dôležité pre identifikáciu esterifikovaných pektínov<sup>32</sup>.

Typické pásky priradené celulóze boli pozorované pri 896  $\text{cm}^{-1}$  a v oblasti 1630–1160  $\text{cm}^{-1}$  (obr. 4 a 5). Absorpčný pás pri 896  $\text{cm}^{-1}$  patrí valenčnej vibrácii C-O-C glykozidických väzieb v polysacharidoch. Absorpčné pásky priradené celulóze pri 1424 a 1373  $\text{cm}^{-1}$  pochádzajú z deformačných vibrácií väzieb -CH<sub>2</sub>- a C-H. Pásky pri 1337 a 896  $\text{cm}^{-1}$  predstavujú O-H deformačné vibrácie v celulóze. Pík pri 1320  $\text{cm}^{-1}$  zodpovedá vejárovým (wagging) vibráciám -CH<sub>2</sub>-, ktoré rozlišujú amorfnú a kryštalickú celulózu<sup>33</sup>. V súlade s údajmi<sup>25</sup> sa absorpcie pri vlnočtoch 1636, 1373, 1060 a 896  $\text{cm}^{-1}$  pripisujú vibráciám funkčných skupín v natívnej celulóze. Intenzita pásu pri 1636  $\text{cm}^{-1}$  (prislúchajúceho vibrácii vody absorbovanej v celulóze) sa mierne zvýšila po úprave s NaOH, lebo NaOH reaguje s hydroxylovými skupinami prítomnými v celulóze za vzniku molekuly vody<sup>34</sup>. Absorbancia pri 1373  $\text{cm}^{-1}$  zodpovedá deformačným vibráciám C-H v skupine -CCH<sub>3</sub>. Pás pri 1060  $\text{cm}^{-1}$  predstavuje valenčné vibrácie C-O v C-O-C. Pás pozorovaný pri 1157  $\text{cm}^{-1}$  patrí asymetrickej vibrácii mostíkového kyslíka vo väzbe C-O-C

v amorfnej celulóze. V kryštalickej celulóze<sup>34</sup> sa tento pás objavuje pri 1163  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Zmeny kryštalinity celulózy

Kryštalická fáza hlavnej zložky KP – celulózy bola hodnotená pomocou dvoch pomerov intenzít pásov, ako je to opísané v experimentálnej časti. Vypočítané hodnoty TCI a LOI celulózy v modifikovaných vzorkách KP sú v tab. II. Z pohľadu na hodnoty ukazovateľov kryštalinity celulózy je zrejmé, že boli ovplyvnené úpravou KP. Z porovnania hodnôt TCI a LOI upravených vzoriek KP s referenčným pazderím vyplýva, že alkalická modifikácia s NaOH má najväčší impact na kryštalinitu celulózy. Najvyššie hodnoty TCI a LOI, indikujúce najvyšší obsah kryštalickej fázy a usporiadanejšiu štruktúru celulózy, sa dosiahli u vzorky upravenej s NaOH v dôsledku čiastočného odstraňovania amorných fáz lignínu a hemicelulózy.

Tabuľka II

Index celkovej kryštalinity (TCI) a laterálneho poriadku (LOI) pre referenčnú vzorku KP a vzoriek po úprave

Vzorka KP	Pomer FTIR intenzít pásov	
	TCI	LOI
	1375/2900 $\text{cm}^{-1}$	1423/897 $\text{cm}^{-1}$
Referenčná	0,900	1,200
Upravená s NaOH	1,204	2,031
Upravená s EDTA	0,891	0,970
Upravená s Ca(OH) <sub>2</sub>	1,153	1,102
Upravená varením	0,798	1,286
Upravená ultrazvukom	1,000	1,176

V súlade s prácou<sup>35</sup> môže byť tento vzrast v obsahu kryštalinity celulózy tiež spojený so stratou menej usporiadanej celulózy. Pomer TCI hodnôt alkalicky upravenej (NaOH) a referenčnej vzorky ukazuje vzrast v kryštalinite celulózy o 35 %. Stanovenie kryštalinity celulózy metódou RTG difrakcie potvrdilo taktiež nárast obsahu kryštalickej fázy, hoci sa zistili rozdielne hodnoty kryštalinity<sup>21</sup>. Táto skutočnosť je v zhode s výsledkami upravených vzoriek dreva a konopného materiálu prezentovanými v prácach<sup>16,34</sup>. Najnižšie hodnoty TCI a LOI boli zaznamenané v prípade referenčnej vzorky, KP tepelne upraveného a s roztokom EDTA. To môže indikovať vyšší obsah amorfnej fázy v celulóze a tiež takmer žiadnu zmenu v kryštálovej štruktúre celulózy spôsobmi úpravy KP varením a EDTA. Malé rozdiely v hodnotách TCI a LOI týchto troch vzoriek sú pravdepodobne zapríčinené ich heterogenitou, ktorá sa odráža v meraniach intenzít príslušných pík.

## Záver

Prezentované výsledky štúdia vplyvu chemickej a fyzikálnej úpravy konopného pazderia pomocou FTIR spektroskopie dokázali, že degradácia štruktúry celulózy a necelulóзовých zložiek závisí na ich povahe ako aj na spôsobe a podmienkach úpravy. Zatiaľ čo fyzikálna modifikácia povrchu bio-agregátov pazderia nevedla k žiadnym významným zmenám zložiek, chemická úprava viedla k parciálnemu odstraňovaniu hlavných necelulóзовých zložiek (hemicelulózy a lignínu) ako aj nečistôt (voskov) z povrchu častíc. Alkalická úprava s roztokom NaOH sa zdá byť najefektívnejším procesom degradácie necelulóзовých zložiek z konopného pazderia. Stupeň kryštalinity celulózy určený zo FTIR spektier je tiež ovplyvnený degradačným procesom. Vyššie hodnoty indexov celkovej kryštalinity (TCI) a laterálneho poriadku (LOI) v prípade alkalicky modifikovaného KP v porovnaní s referenčnou vzorkou indikujú vzrast stupňa kryštalinity a usporiadania štruktúry celulózy, čo môže byť pripísané redukcii amorfných podielov celulózy a iných zložiek prítomných v KP.

*Práca vznikla vďaka podpore v rámci riešenia projektu VEGA 1/0648/17 a projektu OPVaV Univerzitný vedecký park TECHNICOM pre inovačné aplikácie s podporou znalostných technológií (ITMS: 26220220182), spolufinancovaného zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.*

## LITERATÚRA

- Jiang H., Hussain A., Heidari D.M., Lawrence M., Ansell M., v knihe: *Sustainable Agriculture Reviews* (Crini G., Lichtfouse E., ed.) 42, str. 147, Springer, Cham 2020.
- Pappu A., Pickering K. L., Thakur V. K.: *Ind. Crops Prod.* 137, 260 (2019).
- Sáez-Pérez M. P., Brümmer M., Durán-Suárez J. A.: *J. Build. Eng.* 31, 101323 (2020).
- Arnaud L., Gourlay E.: *Constr. Build. Mater.* 28, 50 (2012).
- Laborel-Préneron A., Magniont C., Aubert J.E.: *Waste Biomass Valor.* 9, 1095 (2018).
- Magniont C., Escadeillas G., Coutand M., Oms-Multon C.: *Eur. J. Environ. Civ. Eng.* 16, 17 (2016).
- Chauhan A., Chauhan P.: *J. Chem. Eng. Process. Technol.* 6, 1 (2013).
- Williams J., Lawrence M., Walker P.: *Construct. Build. Mater.* 116, 45 (2016).
- Ornaghi H. L. Jr, Poletto M. P., Zattera A. J., Amico S. C.: *Cellulose* 21, 177 (2014).
- Poletto M. P., Zattera A. J., Santana R. M. C.: *J. Appl. Polym. Sci.* 126, 336 (2012).
- Ingrao C., Giudice A. L., Bacenetti J., Tricese C., Dotelli G., Fiala M., Siracusa V., Mbohwa C.: *Renew. Sust. Energ. Rev.* 51, 29 (2015).
- Hussain A., Calabria-Holley J., Lawrence M., Jiang Y.: *Constr. Build. Mater.* 212, 247 (2019).
- Mohammed L., Ansari M. N. M., Pua G., Jawaid M., Islam M. S.: *Int. J. Polym. Sci.* 243947 (2015).
- Kabir M. M., Wang H., Lau K. T., Cardona F.: *Appl. Surf. Sci.* 276, 13 (2013).
- Cordeiro N., Ornelas M., Ashori A., Sheshmani S., Norouzi H.: *Carbohydr. Polym.* 87, 2367 (2012).
- Grubeša I. N., Markovič B., Gojevič A., Brdarič J.: *Constr. Build. Mater.* 184, 473 (2018).
- Liu M., Thygesen A., Summerscales J., Meyer A. S.: *Ind. Crops Prod.* 108, 660 (2017).
- Renouard S., Hano C., Doussot J., Blondeau J. P., Lainé E.: *Mater. Lett.* 129, 137 (2014).
- Pickering K. L., Aruan Efendy M. G., Le T. M.: *Composites, Part A* 83, 98 (2016).
- Pejič B. M., Kramar A. A., Obradović B. M., Kuraica M. M., Žekič A. A., Kostič M. M.: *Carbohydr. Polym.* 236, 11600 (2020).
- Stevulova N., Cigasova J., Estokova A., Terpakova E., Geffert A., Kacik F., Singovszka E., Holub M.: *Materials* 7, 8131 (2014).
- Stevulova N., Estokova A., Cigasova J., Schwarzova I., Kacik F., Geffert A.: *J. Therm. Anal. Calorim.* 128, 1649 (2017).
- Nelson M. L., O'Connor R. T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 8, 1311 (1964).
- Carilo F., Colom X., Suñol J. J., Saurina J.: *Eur. Polym. J.* 40, 222 (2004).
- Fan M., Dai D., Huang B., v knihe: *Fourier Transform – Materials Analysis* (Salih S., ed.). IntechOpen, London 2012.
- Nascimento P., Marim R., Carvalho G., Mali S.: *Mater. Res.* 19, 167 (2016).
- Popescu M. C., Popescu C. M., Lisa G., Sakata Z.: *J. Mol. Struct.* 988, 65 (2011).
- Poletto M., Ornaghi H. L. Jr., Zattera A. J.: *Materials* 7, 6105 (2014).
- Liu Y.: *Materials* 6, 299 (2013).
- Schwarzova I., Stevulova N., Singovszka E., Terpakova E., Junak J.: *Pollack Periodica* 10, 1 (2015).

31. Šutka A., Kukle S., Gravitis J., Grave L.: *International Conference on Natural Fibres – Sustainable Materials for Advanced Applications 2013, Guimarães, Portugal, 9 – 11 June 2013*, Conference Papers in Materials Science (Fangueiro R. et al., ed.), Article number ID 171867.
32. Gandolfi S., Ottolina G., Riva S., Fantoni G. P., Patel I.: *Bioresources* 8, 2641 (2013).
33. Fackler K., Stevanic J. S., Ters T., Hinterstoisser B., Schwanninger M., Salmén L.: *Holzforschung* 65, 411 (2011).
34. Lionetto F., Del Sole R., Cannoletta D., Vasapollo G., Maffezzoli A.: *Materials* 5, 1910 (2012).
35. Le Troëdec M., Sedan D., Peyratout C., Bonnet J. P., Smith A., Guinebretiere R., Gloaguen V., Krausz P.: *Composites, Part A* 39, 514 (2008).

**N. Številová and E. Singovszká** (*Institute of Environmental Engineering, Faculty of Civil Engineering, Technical University of Kosice*): **FTIR Study of Hemp Hurds Components Degradation in Chemical and Physical Treatment Process**

The removal of non-cellulosic constituents from hemp hurds is an important factor influencing the properties and behaviour of the surface modified bio-aggregate at its interaction with inorganic matrix in bio-composite. The effect of chemical and physical treatments on the degradation of the main components of the hemp hurds, i.e. cellulose, hemicelluloses, and lignin has been investigated by using Fourier transformed infrared spectroscopy. Chemical

modification with three chemical reagents (EDTA, NaOH and Ca(OH)<sub>2</sub>) was related to the partial removal of non-cellulosic components of lignin and hemicelluloses as well as waxes from the surface of hemp hurds. The most significant changes in this biomaterial were observed in alkaline treated hemp hurds by NaOH. Two physical treatments (ultrasound and boiling in hot water) of hemp hurds were applied. The ultrasonic modification led to the partial removal of lignin from surface of bio-aggregates, while boiling in hot water removed only water-soluble substances. The modification of hemp hurds also affected the structure of cellulose. Degree of cellulose crystallinity in treated samples in comparison to reference sample was assessed by the total crystallinity index (TCI) and lateral order index (LOI) of cellulose. Higher values of these indicators found for the alkali-modified hemp hurds in comparison to the reference sample indicate an increase in the degree of crystallinity and arrangement of the cellulose structure, which can be attributed to the reduction of amorphous cellulose and other components present in the hemp hurds.

**Keywords:** hemp hurds, bio-aggregate, cellulose, hemicellulose, lignin, treatment, FTIR, crystallinity

#### *Acknowledgements*

*The authors are grateful to the Slovak Scientific Grant Agency (Grant number: VEGA 1/0648/17). This paper is the result of the Project implementation: University Science Park TECHNICOM for Innovation Applications Supported by Knowledge Technology, ITMS:26220220182, supported by the Research & Development Operational Programme funded by the ERDF.*