Zborník príspevkov
z medzinárodnej konferencie

PAPÍR A CELULÓZA
2026

„Nové směry ve výrobě buničiny a papíru “
Liblice, Česká republika

24. – 26.6. 2026

ISBN: 978-80-69204-03-4
DOI zborníka: doi.org/10.37763/proceedings.sppc.2026

Bratislava 2026

Obsah

Obsah

From Industrial Kraft Black Liquor to Value-Added Biomaterials: Isolation, Cavitation-Assisted Processing, and Chemical and Biological Modification of Lignin
Majerčiak, M., Ház, A., Jančíková, V., Kaniaková, K. 3

Úprava elastických vlastností papiera pomocou prírodných polymérnych aditív
Nižnanský, B., Skotnicová, I., Chrvalová, L., Šutý, Š. 24

Parametre a využitie papiera na báze OCC a vláknitých odpadov zo škrobárenskej výroby
Pažitný, A., Krišta, J. 28

Nanocelulóza a jej inovatívne aplikácie v praxi
Boháček, Š., Stankovská, M., Krišta, J., Horban, E., Ihnát, V. 35

Pohľad na súčasnosť a budúcnosť celulózo-papierenského priemyslu
Šutý, Š., Jančíková, V., Majerčiak, M., Skotnicová, I., Ház, A., Majová, V., Tiňo, R., Vizárová, K. 47

Modification of paper properties using mechanical and chemical treatments.
Chrvalová, L., Skotnicová, I., Šutý, Š., Majová, V. 60

Porovnanie extrakcie bioaktívnych látok z dubovej kôry pomocou zelených (hlbokoeutektických) rozpúšťadiel a konvenčnej metódy ASE
Krokhmalna, T., Štosel, M., Ház, A. 69

Extrakcia bioaktívnych látok z jedľovej kôry pomocou zelených rozpúšťadiel
Stašová, M., Ház, A., Štosel, M. 74

From Industrial Kraft Black Liquor to Value-Added Biomaterials: Isolation, Cavitation-Assisted Processing, and Chemical and Biological Modification of Lignin

Matúš Majerčiak[1], Aleš Ház[1], Veronika Jančíková[1], Katarína Kaniaková[2]
[1]Slovak University of Technology in Bratislava, FCHPT, Institute of Natural and Synthetic Polymers, Department of Wood, Pulp and Paper,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava,
[2]Slovak University of Technology in Bratislava, FCHPT, Institute of Biotechnology,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia
matus.majerciak@stuba.sk

DOI: doi.org/10.37763/proceedings.sppc.2026.3-23

Abstract

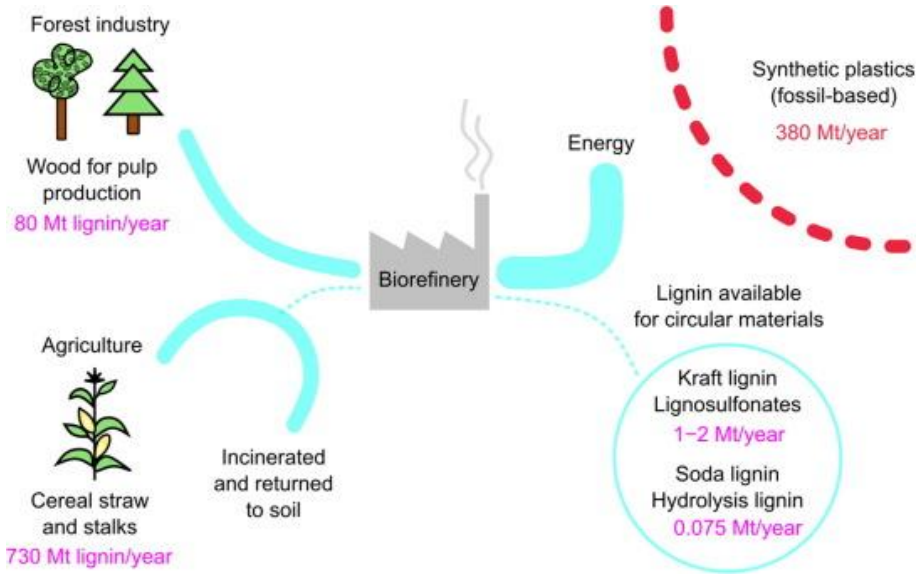
Lignin is the second most abundant natural aromatic biopolymer and a strategic renewable source of aromatic carbon; however, its industrial utilization remains significantly limited by structural heterogeneity, the variability of functional groups, and the presence of process impurities. The aim of this work is to present an integrated valorization approach to kraft lignin isolated from industrial black liquor, encompassing optimization of isolation, chemical and biotechnological modification, and applications in advanced biomaterials. Acid precipitation is an industrially relevant method for lignin isolation, in which the pH and temperature of precipitation act as key process parameters with a demonstrable synergistic effect on the distribution of phenolic OH groups and the sulfur content in the isolated product. Cavitation-assisted precipitation using an ultrasonic probe or an ultrasonic bath expands the process space and allows for further modulation of the functional group profile. Design of Experiments (DoE) is an effective tool for the systematic optimization of these parameters. In the field of chemical modification, a distinction can be made between depolymerization strategies and functional modifications of hydroxyl groups. These approaches differ in their impact on the reactivity, compatibility with the polymer matrix, and processability of lignin. Biotechnological modification using enzymatic systems enables selective oxidation and cross-linking under mild conditions without the need for aggressive chemicals. Modified lignin finds application in biocomposites as a reactive component of polymer matrices and in hydrogels. The content of phenolic OH groups and sulfur content are decisive quality parameters for the downstream processing of lignin within an integrated lignocellulosic biorefinery.

Keywords: kraft lignin; cavitation; chemical modification; biological modification; biopolymers

Introduction

Currently, there is a growing emphasis on implementing the principles of green chemistry and the circular economy, which guide the design of processes and products characterized by reduced energy consumption, minimized waste generation, and a focus on the life cycle of materials (Anastas and Eghbali 2010; Geissdoerfer et al. 2017; IPCC 2023). At the forefront of these efforts are biorefineries – integrated platforms that fractionate and convert renewable feedstocks into a portfolio of products including fuels, energy, chemicals, and renewable materials. The long-term technical and economic sustainability of lignocellulosic biorefineries (Picture 1) depends on a comprehensive utilization of all structural components of biomass, not just the polysaccharide fractions (de Jong et al. 2011; Ashokkumar et al. 2022).

Picture 1. Overview of annual lignin production and availability in isolated grades of various types and purities



Source: Tardy, Blaise L. et al. "Prospects for the integration of lignin materials into the circular economy." *Materials Today* (2023)

Lignocellulosic biomass from agricultural and forestry residues represents a rich, yet still underutilized renewable resource. Annual global production of lignocellulosic biomass is estimated at approximately 181.5 billion tons, while the amount actually utilized is significantly lower (approximately 8.2 billion tons), highlighting the significant untapped potential of this available raw material (Ashokkumar et al. 2022). In terms of composition, biomass consists primarily of cellulose, hemicelluloses, and lignin (Ashokkumar et al. 2022; Jagtap et al. 2018). While cellulose and hemicellulose are well-established raw materials for paper applications and fermentation-based chemical platforms, lignin – the aromatic component of the plant cell wall – has historically been viewed primarily as a byproduct. The pulp and paper industry generates large volumes of lignin, particularly in the form of black liquor during the kraft process, with the majority of lignin being incinerated as part of an energy recovery cycle for heat/electricity production and the regeneration of inorganic chemicals (Ashokkumar et al. 2022; Argyropoulos et al. 2023). At the same time, available

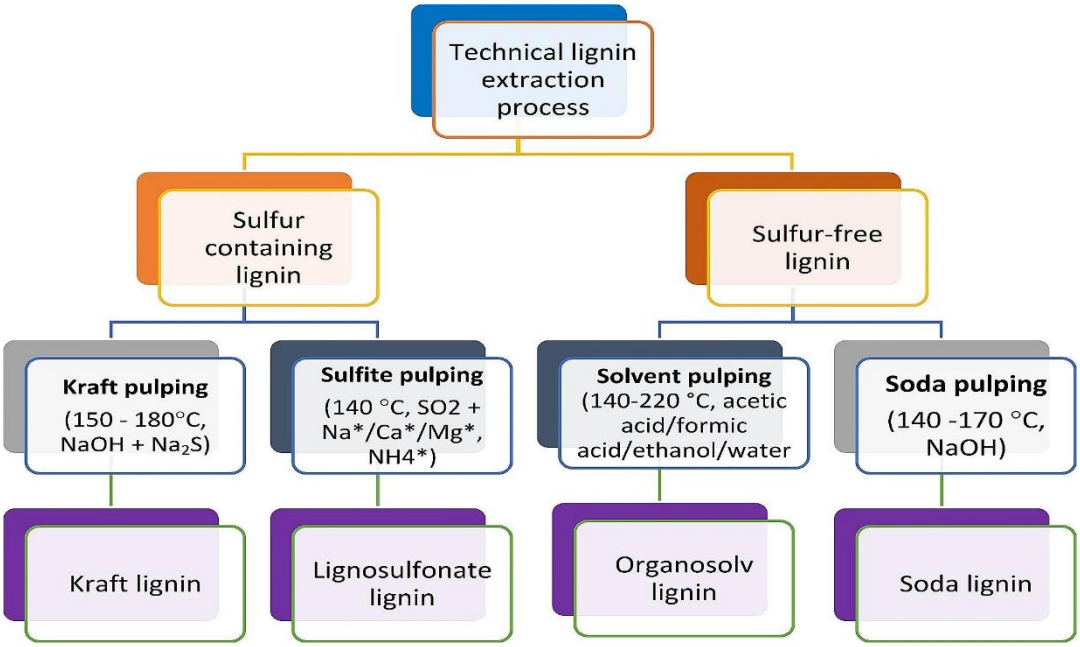
data repeatedly indicate that material/chemical recovery accounts for only a small fraction of the total lignin volume (often less than 2%), which highlights the need to develop new valorization chains (Ayyachamy et al. 2013). However, thanks to advances in research, the perception of lignin is changing. Lignin is emerging as a strategic renewable raw material, as it represents one of the most significant available renewable sources of aromatic carbon. In plant biomass, it typically accounts for approximately 15–30% of dry matter (depending on the species), and it is the second most abundant natural polymer after cellulose (Boerjan et al. 2003). As a renewable alternative to fossil-based aromatic platforms, lignin has the potential to contribute to the decarbonization of chemical and materials production, but only if the effects of heterogeneity are mitigated and purifiability is improved (Boerjan et al. 2003; Schutyser et al. 2018).

Despite this potential, there are significant scientific and technical barriers that hinder the widespread utilization of lignin. Lignin is a structurally highly complex and heterogeneous biopolymer, and its chemical structure and reactivity depend on both its botanical origin and the isolation process. During depolymerization and conversion, complex mixtures often form, and undesirable condensations of reactive fragments occur, which reduces the yields of target monomers and complicates product separation (Schutyser et al. 2018a; Lan and Luterbacher 2019). Modern approaches aim to overcome these limitations primarily through (i) controlled isolation and fractionation of lignin and (ii) the development of selective conversion and modification strategies. Alongside the kraft process, alternative isolation methods are being developed that can yield lignins with higher purity or different profiles of functional groups and molecular weights (e.g., organosolv, deep eutectic solvents – DES, sonochemical processes). Therefore, the choice of isolation methodology directly influences the resulting properties of lignin and, consequently, its processability and compatibility in material applications (Chen et al. 2020; Hasanov et al. 2020; Li et al. 2025; Pérez-Rafael et al. 2023; Puss et al. 2024). Conversion approaches include chemocatalytic depolymerization (e.g., hydrogenolysis and oxidation) or functional modifications of the polymer matrix, with strategies to minimize condensation and stabilize reactive intermediates being critical (Schutyser et al. 2018a; Lan and Luterbacher 2019). In addition to thermochemical and chemocatalytic routes, photocatalytic and electrochemical methods for lignin oxidation are also being developed (Xiang et al. 2020). Biological approaches (enzymes and microorganisms) for modifying lignin allow for more specific interventions under mild conditions and also enable a controllable process to produce materials with scalable properties (Schutyser et al. 2018a; Nargotra et al. 2025; Hämäläinen et al. 2018). In terms of applications, lignin is no longer viewed exclusively as a fuel, and its use in polymer systems and functional materials is increasingly being considered. A practical example is the production of vanillin from lignosulfonates, a method already being industrially applied by Borregaard (D'Arrigo et al. 2024; Wongtanyawat et al. 2018). At the same time, material applications relevant to biopolymers, composites, and hydrogels are increasing: lignin-based polyurethanes (as a partial substitute for fossil polyols) (Shafiq et al. 2024), precursors for carbon fibers (Zeng et al. 2025), additive manufacturing and 3D printing of lignin composites (Yu and Kim 2020), lignin hydrogels for medical applications (especially dressings and controlled-release systems) (Huang et al. 2025; Hachimi Alaoui et al. 2023), and lignin sorbents/biosorbents for water purification (heavy metals, dyes, pharmaceuticals) (Zhang et al. 2024). A key prerequisite for broader commercialization remains managing the variability of feedstock, standardizing quality parameters, and optimizing process parameters and processing economics within an integrated biorefinery.

Isolation of kraft lignin from black liquor

Lignin can be extracted from lignocellulosic biomass through a combination of various physical, chemical, and biochemical processes; methods for isolating lignin are generally classified based on the extraction (isolation) technology used (Picture 2). Conventional pulp production processes, specifically delignification processes, are primarily based on the cleavage of ether and ester bonds between lignin and cellulose. However, the resulting technical lignin differs significantly in structure and chemical composition from the native lignin present in plant biomass, due to chemical transformations occurring during the extraction process (Zakzeski et al. 2010). There is a wide range of technical lignins on the market, whose chemical and physical properties are directly influenced by the method of extraction. The method of lignin purification is also a key factor affecting not only the yield of the lignin itself but also its purity and final properties. Each isolation method has specific advantages and limitations, and it also significantly influences the possibilities for subsequent lignin processing, including the removal of byproducts and chemical impurities (Vishtal and Kraslawski 2011). Optimization of the isolation process is therefore essential to achieve the desired properties of lignin, which are critical for its further industrial applications.

Picture 2. Technical lignin extraction process



Source: Nurul, Mohamad et al. "Recent Progress in Development of Functionalized Lignin Towards Sustainable Applications." Journal of Polymers and the Environment 32 (2024).

Technical lignin is not a homogeneous raw material; it is produced by direct isolation from black liquor, which determines its subsequent properties. The composition of black liquor is essentially two-component: (i) it contains an organic fraction (primarily lignin and carbohydrate degradation products) and (ii) an inorganic fraction (sodium and sulfur salts, residual impurities). Technical lignins are evaluated based on several quality indicators that

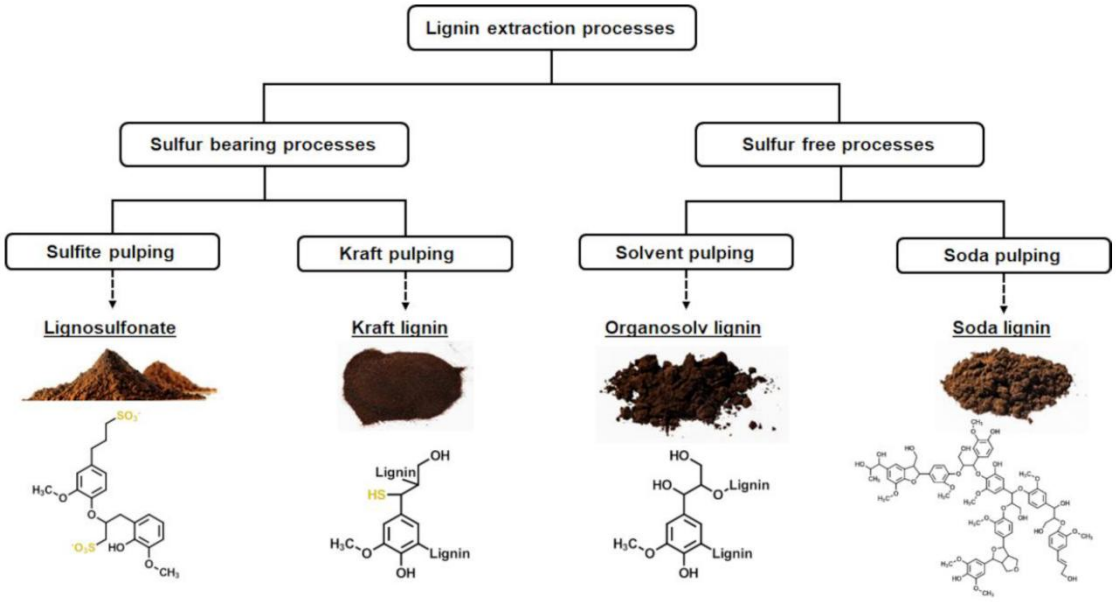
influence their processing and utilization. The most important of these include ash content (inorganic components), residual sugar content (carbohydrates), bound sulfur and nitrogen content, molar mass (and its distribution), and the content of phenolic hydroxyl groups. Table 1 describes the properties of technical lignins that were isolated using various methods. The values listed in the table represent indicative ranges reported in the literature for technical lignins and may vary depending on the botanical origin of the biomass, the isolation and purification procedure, as well as the analytical method used.

Tab. 1: Properties of technical lignins

Characteristic Properties	Sulfate (Kraft) lignin	Sulphite lignin (Lignosulfonates)	Soda and alkaline lignin	Organosolv lignin
Ash (%)	0.5 – 3.0	4.0 – 8.0	0.7 – 2.3	~ 1.7
Moisture (%)	3.0 – 6.0	~ 5.8	2.5 – 5.0	~ 7.5
Carbohydrates (%)	1.0 – 2.3	-	1.5 – 3.0	1.0 – 3.0
Acid-soluble lignin (ASL) (%)	1.0 – 4.9	-	1.0 – 11.0	~ 1.9
Nitrogen (%)	0.05	0.02	0.2 – 1.0	0.0 – 0.3
Sulfur (%)	1.0 – 3.0	3.5 – 8.0	~ 0.0	~ 0.0
Phenolic OH (%)	2.6 – 5.0	2.0 – 2.5	2.9 – 5.1	3.4 – 3.7
Methoxy groups (%)	11.0 – 14.0	9.0	10.0 –19.0	~ 15.0
Purity	High	Low to moderate	Moderate to high	High
Molar mass (g/mol)	1 500 – 5 000 (up to 25 000)	1 000 – 50 000 (up to 150 000)	1 000 – 3 000 (up to 15 000)	500 – 5 000
Polydispersity	2.5 – 3.5	~ 7.0	2.5 – 3.5	1.5 – 4.2
Tg (°C)	140.0 – 170.0	150.0 – 175.0	140.0 – 170.0	90.0 – 130.0

From an application perspective, it is therefore crucial to distinguish between lignins derived from sulfur-containing processes (sulfate, sulfite) and sulfur-free lignins (soda, organosolv), where, in addition to chemical compatibility (Picture 3), actual industrial availability is also a limiting factor. For environmental applications, lignins with low levels of inorganic impurities and sulfur (e.g., organosolv, soda, or purified kraft lignin) are often more suitable than lignosulfonates, which contain a higher percentage of sulfur. At the same time, lignins without sulfonation and significant condensation (organosolv, some kraft lignins) have higher reactivity (for example, organosolv lignin is readily modifiable by phenolation or alkylation (International Lignin Institute n.d.). In practice, however, the availability of lignin and the economics of the process are key, which is why kraft lignin has the greatest potential for the circular economy, as it is produced in large quantities as a byproduct in the pulp and paper industry.

Picture 3. Overview of the most common lignin extraction processes and representative structures of the generated technical lignins



Source: Fabbri, Filippo et al. "The Biomodified Lignin Platform: A Review." Polymers 15 (2023)

Chemical modification of lignin

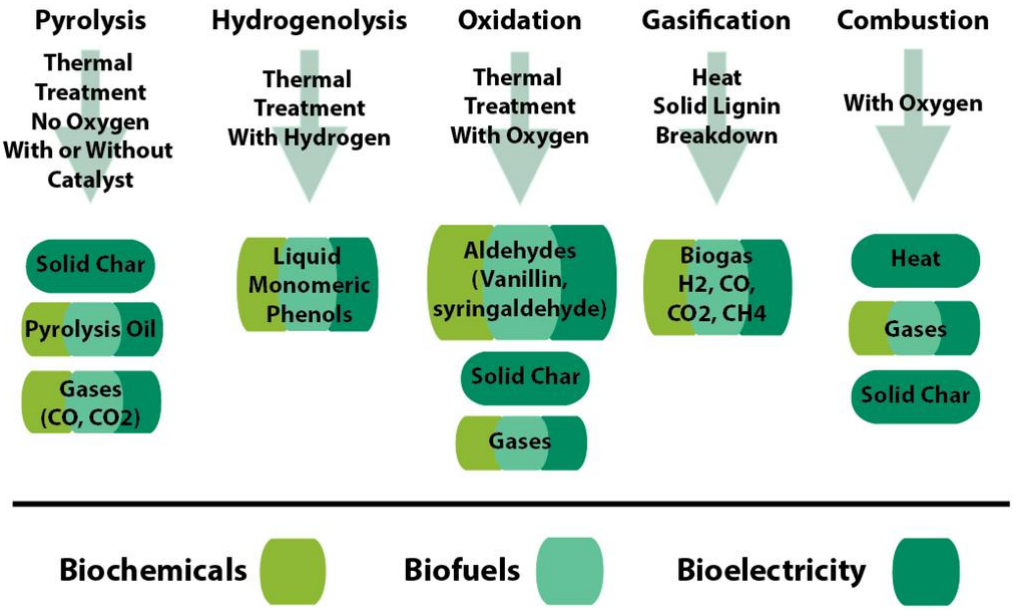
Lignin, with its aromatic structure, is one of the most promising renewable resources on Earth – it is the second most abundant natural polymer in lignocellulosic biomass, after cellulose (Vasile and Baican 2023; Pei et al. 2024). However, its direct application without chemical modification is significantly limited by its inherent properties: significant structural heterogeneity, a broad molecular weight distribution, and variable representation of functional groups, which results in lower predictability of reactivity, poorer compatibility with certain matrices, and more challenging processability (Pei et al. 2024; Paez and Fatehi 2025). Furthermore, technical lignins do not exhibit a single universal decomposition temperature; their degradation occurs over a broader temperature range and depends significantly on botanical origin, isolation method, and analytical conditions (Paez and Fatehi 2025; Hossain and Reza 2025; López-Beceiro et al. 2021). Through chemical modification of the lignin structure, these disadvantages can be specifically mitigated while simultaneously expanding the scope of its applications (Vasile and Baican 2023; Pei et al. 2024; Sun et al. 2022). Chemical modifications of lignin can be categorized into two main strategies. The first step is the depolymerization of the lignin macromolecular structure, with the aim of obtaining low-molecular-weight products with higher added value. Depending on the chosen process and reaction conditions, phenolic monomers and other aromatic compounds may be formed, such as vanillin, guaiacol, syringol, catechol, or BTX-type aromatic hydrocarbons, which are of interest for the production of both chemicals and biofuels (Vasile and Baican 2023). The second strategy involves functional modification while preserving the polymeric nature of lignin, which includes modifications of the aromatic ring, hydroxyl, and methoxy groups, as well as grafting polymer chains onto the lignin backbone (Ghorbani et al. n.d.; Zhao et al. 2025). Lignin modified in this way finds

application primarily in polymer blends, composites, resins, surface treatments, and other functional materials (Gan et al. 2022). The choice of a suitable modification route must always be based on the origin and type of lignin. The botanical source influences the proportion of H-, G-, and S-units as well as the degree of condensation, while the isolation process used fundamentally alters the molecular weight, content of phenolic and aliphatic hydroxyl groups, purity, sulfur content, and overall chemical reactivity of technical lignin. For this reason, kraft lignin, lignosulfonates, soda lignin, and organosolv lignin behave differently during subsequent functionalization and depolymerization and require individual optimization of reaction conditions (Pei et al. 2024; Zhao et al. 2025; Bährle et al. 2015; Ruwoldt et al. 2023).

Depolymerization of lignin

Lignin is a promising renewable source of aromatic compounds (or basic chemicals), which are currently produced almost exclusively from fossil raw materials (Vasile and Baican 2023; SmartLi n.d.). Through controlled degradation of its polymeric structure, it is possible to obtain benzene, toluene, xylene (the BTX fraction), and phenolic compounds such as vanillin, guaiacol, syringol, catechol, and other derivatives (Vasile and Baican 2023). A key factor in successful depolymerization is the selection of appropriate technology and reaction conditions. Methods currently under industrial investigation (Picture 4) include pyrolysis, oxidative degradation, hydrogenolysis, hydrolytic degradation, gasification, and enzymatic or microbial conversion of lignin (Vasile and Baican 2023; Pei et al. 2024). Recently, the focus has been primarily on thermochemical processes (pyrolysis, hydrogenolysis, hydrolysis), as biochemical pathways (enzymes, microorganisms) are often time-consuming and tend to lead to complete decomposition or metabolites rather than the controlled production of target aromatic compounds.

Picture 4. Chemical methods of lignin depolymerization and its end use in the production of chemicals, fuel and electricity



Source: Welker, Cassie Marie et al. "Engineering Plant Biomass Lignin Content and Composition for Biofuels and Bioproducts." *Energies* 8 (2015)

Pyrolysis

Pyrolysis is a thermochemical transformation of lignin in the absence of oxygen, during which ether and certain C–C bonds are cleaved, and demethoxylation, decarbonylation, and concurrent recondensation reactions occur. As a result, a mixture of gaseous, liquid, and solid products is formed. Slow pyrolysis at a lower heating rate and longer residence time generally promotes the formation of solid residue, while fast pyrolysis at a higher heating rate and short residence time increases the proportion of liquid products. However, for isolated technical lignins, ash formation remains significant even during fast pyrolysis, and the composition of the bio-oil depends heavily on the type of lignin, temperature, reactor, and the presence of a catalyst. Catalytic pyrolysis, particularly on zeolite catalysts, can promote the deoxygenation of pyrolysis vapors and increase the proportion of monoaromatic hydrocarbons, including BTX, but often at the cost of catalyst deactivation (Vasile and Baican 2023; Lazaridis et al. 2018; Lu and Gu 2022).

Gasification

Unlike pyrolysis, the goal of gasification is to convert lignin primarily into gaseous products, particularly a mixture of H2 and CO, supplemented by CO2, CH4, and smaller amounts of other light gases. Conventional gasification typically takes place at high temperatures of approximately 700–1000 °C in the presence of steam, air, oxygen, or CO2. A special category is gasification in supercritical water, which takes place at pressures above the critical point of water. The advantage of gasification is the production of syngas usable for subsequent chemical syntheses or energy applications; however, in the case of lignin, the limiting factors are higher tar and solid carbon residue formation, as well as lower selectivity for defined aromatic monomers compared to reductive or oxidative depolymerization processes (Castro Garcia et al. 2022).

Oxidative depolymerization

Oxidative approaches utilize oxygen, air, hydrogen peroxide, or other oxidizing agents and primarily lead to the formation of aromatic aldehydes, ketones, and carboxylic acids. Alkaline nitrobenzene oxidation is one of the classic and highly selective reference methods that have long been used for the analytical evaluation of lignin structure. From a technological and environmental perspective, however, greater attention is being paid to oxidation with molecular oxygen. Lignins isolated from coniferous trees are generally more suitable for vanillin production, while lignins richer in syringyl units offer higher potential for syringaldehyde formation. A key limitation of oxidative depolymerization is the fact that aldehydes already formed can further oxidize to acids or decompose into low-molecular-weight unidentified products; therefore, precise control of alkalinity, temperature, oxygen partial pressure, and reaction time is crucial (Tarabanko and Tarabanko 2017; Schutyser et al. 2018).

Hydrolysis

Hydrogenolysis is a reductive depolymerization strategy based primarily on the cleavage of aryl-ether bonds in the presence of hydrogen or a hydrogen donor and a metal catalyst. Typically, Ni-, Ru-, Pd-, or Pt-based catalysts are used, often in water-alcohol or alcohol media. A significant advantage of hydrogenolysis over purely thermal processes is the continuous stabilization of reactive intermediates through hydrogenation, thereby limiting their recondensation and ash formation. The result is typically a higher proportion of stable phenolic monomers, although both selectivity and overall yield depend significantly on the

structure of the lignin, particularly on the content of β-O-4 bonds and the degree of condensation, as well as on the type of metal and the properties of the catalyst support (Shen et al. 2023; Liu et al. 2020).

Hydrothermal depolymerization

Hydrothermal depolymerization, often referred to as hydrothermal liquefaction, utilizes water at elevated temperatures and pressures, typically in the range of 280–370 °C and 10–25 MPa. Its main advantage is the ability to process wet lignin streams without energy-intensive drying. As the temperature increases, the physicochemical properties of water change; its dielectric constant decreases, and water becomes a more effective reaction medium for breaking lignin bonds. The main products formed are methoxyphenols, guaiacols, syringols, catechols, water-soluble oxygen-containing compounds, gases, and solid residue. A limiting factor of this method is the simultaneous occurrence of depolymerization and recondensation reactions, so that at excessively high temperatures or with prolonged reaction times, the proportion of solid inorganic residue and heavier oligomeric fractions increases (Dell'Orco et al. 2020; Zhou et al. 2022).

Polymerization modifications of lignin

Unlike depolymerization processes, polymerization or functional modifications of lignin do not focus on breaking down its macromolecular structure, but rather on chemically modifying reactive sites so that lignin can act as a macromonomer or comonomer in the synthesis of polymeric materials (Picture 5). Their aim is to increase the accessibility and reactivity of functional groups, improve solubility and compatibility with polymer matrices, and limit aggregation, which in unmodified lignin often leads to non-homogeneous morphology and impaired mechanical properties of the resulting materials (Komisarz et al. 2022; Ganewatta et al. 2019; Laurichesse and Avérous 2014).

Common approaches of polymerization are:

Aromatic ring substitution

Substitution reactions on the aromatic ring represent one of the most common pathways for lignin activation. Hydroxymethylation most commonly occurs through the reaction of lignin with formaldehyde in an alkaline environment and leads to the introduction of hydroxymethyl groups, thereby increasing the reactivity of lignin in condensation systems, particularly in phenol-formaldehyde resins. The literature indicates that following such activation, partial substitution of phenol can be achieved at levels of tens of weight percent, with the exact limit depending on the type of lignin, the degree of modification, and the specific resin formulation. Glyoxal and glutaraldehyde are also being investigated as less toxic aldehyde alternatives, but their reaction behavior is not entirely equivalent to that of formaldehyde (Komisarz et al. 2022; Sarika et al. 2020; Van Nieuwenhove et al. 2020).

Phenolation

Another significant activation treatment is phenolation, in which lignin reacts with phenol, typically in an acidic environment. The result is typically an increase in the content of phenolic hydroxyl groups and the number of reactive sites available for subsequent condensation. Depending on the type of lignin, partial fragmentation and a decrease in molecular weight may also occur. Phenolization is therefore used primarily to increase the reactivity of lignin toward formaldehyde in phenol-formaldehyde resins and to improve compatibility in polyurethane systems (Liu et al. 2024; Falireas et al. 2024).

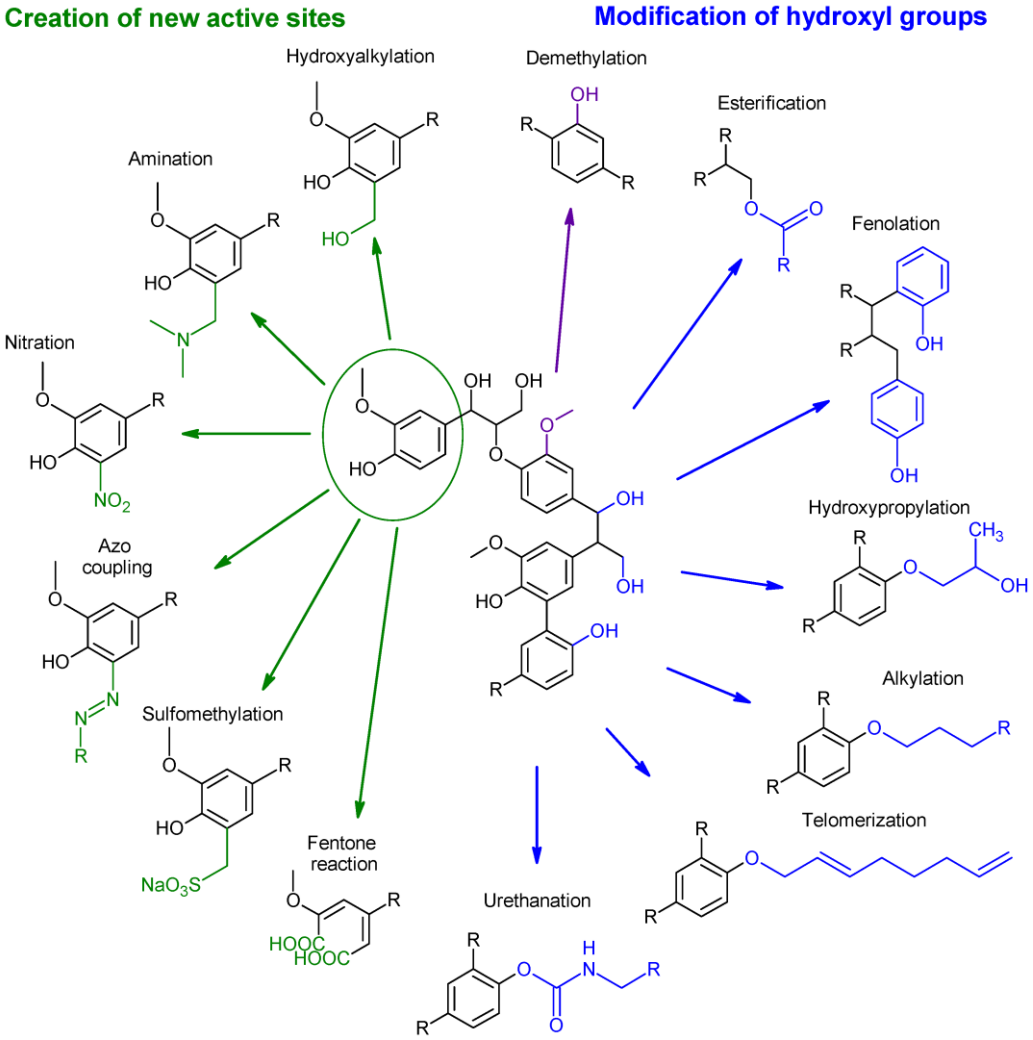
Amination

Amination via the Mannich reaction introduces aminomethyl groups. In guaiacyl units, under suitable conditions, this can occur selectively at the C-5 position, resulting in cationic lignin derivatives that can be used, for example, as flocculants, surfactants, or reactive intermediates for further polymeric functionalization (Komisarz et al. 2022).

Sulfonation and sulfomethylation

Sulfonation and sulfomethylation are among the modifications that significantly increase the anionic character and water solubility of lignin. Sulfonated lignins and lignosulfonates are therefore used primarily as dispersants, plasticizers, and surfactants. Sulfomethylation of kraft lignin yields products with higher charge density and better dispersing efficiency, which is utilized, for example, in cement and mineral suspensions (He and Fatehi 2015; Aro and Fatehi 2017).

Picture 5. Simplified schematic of the most promising and studied modifications of lignin



Source: Lisý, A.; Ház, A.; Nadányi, R.; Jablonský, M.; Šurina, I. About Hydrophobicity of Lignin: A Review of Selected Chemical Methods for Lignin Valorisation in Biopolymer Production. Energies 2022

Modification of –OH Groups

The second major group consists of modifications of hydroxyl groups. Phenolic and aliphatic hydroxyl groups are the main reactive sites in lignin for esterification, etherification, alkylation, and reactions with isocyanates. Esterification using anhydrides, chlorides, or carboxylic acids is among the most commonly used modifications. As a rule, it reduces the polarity of lignin, weakens internal hydrogen bonds, and improves its compatibility with more hydrophobic polymers (Komisarz et al. 2022; Laurichesse and Avérous 2014).

Acetylation holds a special place, as it is used not only as an analytical derivatization but also as a practical method to improve the dispersibility of lignin in thermoplastics and biopolymers. Conversely, methylation is used to increase the content of phenolic hydroxyl groups and thus the reactivity of lignin in subsequent condensation or cross-linking reactions (Komisarz et al. 2022; Laurichesse and Avérous 2014; Luo et al. 2020). From the perspective of lignin polyol production, esterification, particularly oxyalkylation or oxypropylation, is of particular importance. When reacted with propylene oxide or cyclic carbonates, flexible polyether segments are introduced into the lignin, transforming it into a more fluid polyol intermediate suitable for polyurethane applications. However, oxyalkylation generally does not increase the number of hydroxyl groups but improves their accessibility and alters their character, often in favor of aliphatic OH groups (Sadeghifar et al. 2012).

The urethanization of lignin is based on the reaction of its hydroxyl groups with diisocyanates to form urethane bonds, allowing lignin to enter the synthesis of polyurethane materials as a multifunctional aromatic polyol or as a reactive macromolecular component. However, the direct use of unmodified technical lignin is often limited by its structural heterogeneity, tendency to aggregate, limited solubility, and the varying reactivity of individual hydroxyl groups. Experiments have confirmed that the aliphatic hydroxyl groups in lignin generally react more readily with diisocyanates than the phenolic hydroxyl groups, which results in uneven cross-linking and variations in the properties of the resulting material. For this reason, lignin is often fractionated or chemically pre-modified before use in polyurethane systems, for example by hydroxyalkylation, to increase the availability of reactive sites, improve the homogeneity of the reaction mixture, and facilitate more effective incorporation of lignin into the polymer network (Ma et al. 2021; Antonino et al. 2021).

Grafting of polymer chains onto a lignin backbone

A separate group of functional modifications is represented by the grafting of polymer chains onto a lignin backbone, in which side polymer segments are covalently attached to the lignin to improve compatibility with the polymer matrix, solubility, thermoplastic behavior, elasticity, or surface properties of the resulting material. In the approach where chains grow directly from the lignin, the lignin carries initiation or regulation sites, and side chains are formed by polymerization directly on its structure. An advantage of this procedure is the higher density of attached chains. In an approach where pre-synthesized polymers with a terminal reactive group are attached to lignin, the molecular weight and structure of the side chains can be controlled more precisely; however, the grafting density is typically lower due to steric hindrance. In lignin chemistry, copolymers with polyacrylate, polymethacrylate, polyethylene glycol, or poly(ε-caprolactone) segments have been prepared in this manner (Ganewatta et al. 2019; Vega-Hernández et al. 2021; Li et al. 2021; Pourmahdi et al. 2023).

Biotechnological and Enzymatic Modification of Lignin

Enzymatic Modification

Enzymes of the ligninolytic system are key tools for the biotechnological modification of lignin. Laccase catalyzes the oxidation of a phenolic substrate using molecular oxygen to form radicals, which can recombine, oligomerize, or copolymerize with other macromolecules (Widsten and Kandelbauer 2008). In practice, laccases are used for the enzymatic polymerization of lignin to prepare rigid gels and elastomers, as well as for the enzymatic cleavage of β-O-4 bonds during lignin degradation. The choice of mediator (ABTS, HBT, and others) allows the substrate specificity of laccase to be extended to non-phenolic structures as well. Manganese peroxidase (MnP) oxidizes lignin via the Mn^{2+}/Mn^{3+} redox pair; Mn^{3+} acts as a diffusive oxidant that penetrates the compact lignin network and initiates the cleavage of C-C and ether bonds. Lignin peroxidase (LiP) is capable of oxidizing non-phenolic aromatic structures and is unique due to its very low redox potential. The combination of enzymatic oxidation followed by chemical modification (e.g., laccase-catalyzed copolymerization of lignin with acrylates or biotiol substitution) represents a promising route to defined bifunctional polymers.

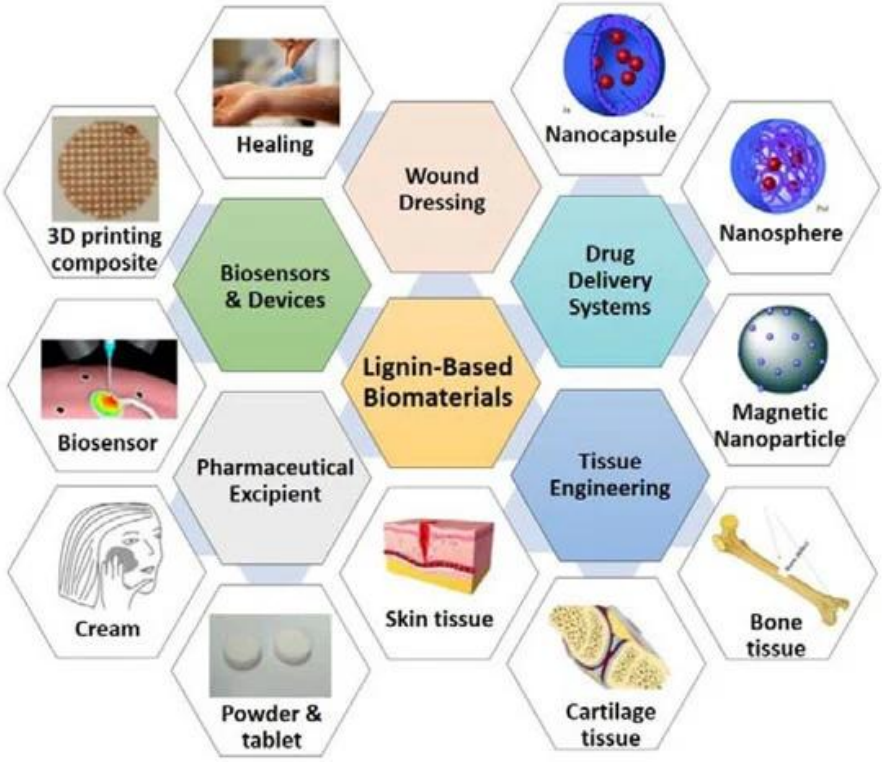
Microbial Biotransformation and Lignin-Degrading Bacteria

In addition to enzymes, research is being conducted on the direct use of white rot fungi (Phanerochaete chrysosporium, Trametes versicolor) and bacteria (Pseudomonas putida, Sphingobium sp.) for the depolymerization and biotransformation of lignin. Microorganisms break down lignin into low-molecular-weight aromatic intermediates – such as vanillin, syringaldehyde, and ferulic acid – which are valuable raw materials for fine chemicals. Metabolic engineering of microbial strains enables the increase of target product yields and paves the way for the integration of lignin biotransformation into biorefinery schemes (Zakzeski et al. 2010).

Lignin as a Platform for New Biomaterials

In biomaterials science, a biomaterial is defined as a natural or synthetic substance designed to interact safely and functionally with a biological system in a therapeutic or diagnostic context, or to be in direct contact with a biological environment such as tissues, blood, cells, or biomolecules (Migonney 2014; Hickok et al. 2019). In this sense, biomaterials encompass not only the conventional concept of implant materials, but also soft polymeric networks, such as hydrogels, highly porous three-dimensional carriers like aerogels and cryogels, bioactive films, biocomposites, as well as bioprinting formulations intended for additive manufacturing, provided they are specifically designed for contact with biological systems (Trucillo 2024; Karamikamkar et al. 2023; Hixon et al. 2017; Saini et al. 2015). In the context of biomaterials, lignin is unique primarily because it is a renewable aromatic biopolymer with a high density of phenolic and aliphatic hydroxyl groups, and it occurs in large quantities as a component of lignocellulosic biomass (Rico-García et al. 2020). However, from the perspective of biomaterial applications (Picture 6), it is important to note that in practice, lignin with all desired properties remaining constant is rarely used. Technical lignins, such as kraft lignin, soda lignin, organosolv lignin, and lignosulfonate, exhibit significant structural and property variability, which directly affects the reproducibility, processability, and biological behavior of the resulting materials (Hachimi Alaoui et al. 2023; Rico-García et al. 2020).

Picture 6. Schematic illustration of the applications of lignin-based biomaterials



Source: Nan, Nan et al. "Lignin-Based Porous Biomaterials for Medical and Pharmaceutical Applications." Biomedicines 10 (2022)

Results and Discussion

Acid precipitation remains the most widespread and industrially relevant method for isolating kraft lignin. The principle involves lowering the pH of the alkaline black liquor using a mineral acid (most commonly H_2SO_4), thereby destabilizing the lignin and precipitating it in the form of a suspension. Precipitation temperature also plays an important role, as it influences lignin diffusion, macromolecule aggregation, and the selectivity of fractionation based on molecular weight. The combination of pH and temperature has a synergistic effect on the distribution of phenolic OH groups and the sulfur content in the isolated product. Within the scope of the present study, 13 experimental conditions covering a pH range of 2.00–4.50 and temperatures of 40–90 °C were carried out in a central composite DoE design. Precipitation was carried out by adding 2M H_2SO_4 under constant stirring, with the suspension aged for 30 minutes under the target conditions. Lignin was filtered off by vacuum filtration, washed with demineralized water, and dried to constant weight. The results for selected samples are summarized in Table 2.

Tab. 2. Selected results of acid precipitation of kraft lignin (L1-L13)

Sample	T (°C)	pH	Weight loss to 800 °C (%)	S (%)	Total OH concentration (mmol/g)
L1	65	3.25	60.33	1.61	1.86
L4	83	4.13	56.19	1.63	2.22

L5	40	3.25	42.63	1.11	1.44
L9	65	3.25	56.18	1.75	1.85
L13	65	3.25	57.03	1.59	1.91

* The table lists representative samples, including those from the center of the plot (L9, L13), the maximum total OH value (L4: T=83°C, pH=4.13, OH=2.22 mmol/g), and the minimum sulfur content (L5: T=40 °C, pH=3.25, S=1.11 %).

Ultrasonic cavitation represents an alternative or complementary approach to lignin precipitation. Acoustic cavitation generates local extreme conditions (temperature > 5,000 K, pressure > 1,000 atm) and leads to the formation of reactive radical species, which can significantly affect the structure of lignin and the distribution of functional groups. Two configurations were used in the experiments: an ultrasonic probe (90% amplitude, 5 min, ice bath) and an ultrasonic bath (120 min). Selected results are shown in Table 3.

Tab. 3. Selected results of cavitation-assisted precipitation (PL=ultrasonic probe and BL=ultrasonic bath)

Sample	System	pH	Weight loss to 800 °C (%)	S (%)	Total OH concentration (mmol/g)
PL 1	Probe	4.53	55.87	1.88	1.80
PL 2	Probe	2.97	60.62	1.99	1.53
BL 1	Bath	4.50	56.10	2.00	1.24
BL 2	Bath	3.27	59.17	1.93	0.92

Among the cavitation-assisted samples, the precipitation pH was the main variable governing the functional-group profile. With the ultrasonic probe, sample PL 1 (pH 4.53) reached a higher total OH concentration (1.80 mmol/g) than PL 2 (pH 2.97; 1.53 mmol/g); the same trend appeared for the ultrasonic-bath samples, where BL 1 (pH 4.50) retained more total OH groups (1.24 mmol/g) than BL 2 (pH 3.27; 0.92 mmol/g). A higher precipitation pH thus favoured the recovery of lignin fractions richer in hydroxyl groups, whereas the sulfur content was only weakly affected by pH (1.88–2.00 %). At a comparable pH, the probe-treated samples reached higher total OH concentrations than the bath-treated ones, reflecting the stronger cavitation intensity of the probe.

Conclusion

Kraft lignin from black liquor is a renewable, valuable raw material for modern biomaterials, but only if its isolation and modification are carried out with a sufficient understanding of the relationships between process and structure. This work demonstrates that acid precipitation with controlled pH and temperature, supplemented by ultrasonic cavitation within a DoE approach, enables the preparation of lignin with defined values of phenolic OH and sulfur content. Chemical modification – both depolymerization and functional modifications of hydroxyl groups (esterification, etherification, oxypropylation), expands the functional scope of lignin toward biocomposites and polyurethanes (Li et al. 2025; Pérez-Rafael et al. 2023; Xiang et al. 2020). Enzymatic modification using laccase and peroxidases offers a greener route to functionalization and cross-linking without aggressive chemicals. Lignin hydrogels, as the resulting material, combine a renewable raw material with biofunctional properties: antioxidant activity, biodegradability, and the ability to incorporate active substances and represent a promising platform for biomedical and

environmental applications. A key prerequisite for realizing this potential is the reliable characterization of lignin from the isolation stage, with phenolic OH and sulfur content being the most important quality parameters for downstream processing.

Acknowledgement

This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contracts Nos. APVV-22-0388, and VEGA Grant 1/0743/24. The authors would like to thank the financial assistance from the STU Grant support schemes for Young researchers under the contract No. 1334 (LIGNEX). This work was supported by a call for doctoral students and young researchers of the STU in Bratislava within the Grant scheme for supporting Excellent Teams of Young Researchers under the contract No. 1665 (LIGNOVATE).

Bibliography

ANASTAS, P., EGHBALI, N. (2010): Green chemistry: Principles and practice. In *Chemical Society Reviews*, 39 (1), 301–312. doi.org/10.1039/b918763b

ANTONINO, L. D., GOUVEIA, J. R., DE SOUSA JÚNIOR, R. R., GARCIA, G. E. S., GOBBO, L. C., TAVARES, L. B., & DOS SANTOS, D. J. (2021): Reactivity of aliphatic and phenolic hydroxyl groups in kraft lignin towards 4,4′ mdi. *Molecules*, *26*(8), 2131. https://doi.org/10.3390/molecules26082131

ARGYROPOULOS, D. D. S., CRESTINI, C., DAHLSTRAND, C., FURUSJÖ, E., GIOIA, C., JEDVERT, K., HENRIKSSON, G., HULTEBERG, C., LAWOKO, M., PIERROU, C., SAMEC, J. S. M., SUBBOTINA, E., WALLMO, H., & WIMBY, M. (2023): Kraft lignin: A valuable, sustainable resource, opportunities and challenges. *ChemSusChem*, *16*(23), e202300492. https://doi.org/10.1002/cssc.202300492

ARO, T., FATEHI, P. (2017): Production and application of lignosulfonates and sulfonated lignin. In *ChemSusChem*, 10 (9), 1861–1877. doi.org/10.1002/cssc.201700082

ASHOKKUMAR, V., VENKATKARTHICK, R., JAYASHREE, S., CHUETOR, S., DHARMARAJ, S., KUMAR, G., CHEN, W.H. and NGAMCHARUSSRIVICHAI, C. (2022): Recent advances in lignocellulosic biomass for biofuels and value-added bioproducts – A critical review. In *Bioresource Technology*, 344 (8), 126195. doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126195

AYYACHAMY, M., CLIFFE, F.E., COYNE, J.M., COLLIER, J. & TUOHY, M.G. (2013): Lignin: Untapped biopolymers in biomass conversion technologies. In *Biomass Conversion and Biorefinery*, 3 (3), 255–269. doi.org/10.1007/s13399-013-0084-4

BÄHRLE, C., NICK, T.U., BENNATI, M., JESCHKE, G. & VOGEL, F. (2015): High-field electron paramagnetic resonance and density functional theory study of stable organic radicals in lignin: Influence of the extraction process, botanical origin, and protonation reactions on the radical g tensor. In *The Journal of Physical Chemistry A*, 119 (24), 6475–6482. doi.org/10.1021/acs.jpca.5b02200

BOERJAN, W., RALPH, J. & BAUCHER, M. (2003): Lignin biosynthesis. In *Annual Review of Plant Biology*, 54, 519–546. doi.org/10.1146/annurev.arplant.54.031902.134938

CASTRO GARCIA, A., CHENG, S. & CROSS, J.S. (2022): Lignin gasification: Current and future viability. In *Energies*, 15 (23), 9062. doi.org/10.3390/en15239062

CHEN, Z., RAGAUSKAS, A. and WAN, C. (2020): Lignin extraction and upgrading using deep eutectic solvents. In *Industrial Crops and Products*, 147, 112241. doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112241

D'ARRIGO, P., ROSSATO, L.A.M., STRINI, A. & SERRA, S. (2024): From waste to value: Recent insights into producing vanillin from lignin. In *Molecules*, 29 (2), 442. doi.org/10.3390/molecules29020442

DE JONG, E., LANGEVELD, H. & VAN REE, R. (2011): *IEA Bioenergy Task 42 Biorefinery*. [Online]. [Retrieved February 19, 2026]. Available: research.wur.nl/en/publications/iea-bioenergy-task-42-biorefinery/.

DELL'ORCO, S., MILIOTTI, E., LOTTI, G., RIZZO, A.M., ROSI, L. & CHIARAMONTI, D. (2020): Hydrothermal depolymerization of biorefinery lignin-rich streams: Influence of reaction conditions and catalytic additives on the organic monomers yields in biocrude and aqueous phase. In *Energies*, 13 (5), 1241. doi.org/10.3390/en13051241

FALIREAS, P.G., GRACIA-VITORIA, J., HENSEN, A., VANBROEKHOVEN, K. & VENDAMME, R. (2024): Incorporating phenolated lignin into polyurethane materials: Impact on mechanical, thermal, and adhesion performance. In *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 63 (9), 3921–3935. doi.org/10.1021/acs.iecr.3c03453

GAN, M.J., NIU, Y.Q., QU, X.J. and ZHOU, C.H. (2022): Lignin to value-added chemicals and advanced materials: Extraction, degradation, and functionalization. In *Green Chemistry*, 24 (20), 7705–7750. doi.org/10.1039/d2gc00092j

GANEWATTA, M.S., LOKUPITIYA, H.N. & TANG, C. (2019): Lignin biopolymers in the age of controlled polymerization. In *Polymers*, 11 (7), 1176. doi.org/10.3390/polym11071176

GHORBANI, M., LIEBNER, F., VAN HERWIJNEN, H.W.G., PFUNGEN, L., KRAHOFER, M., BUDJAV, E. & KONNERTH, J. (2016): Lignin phenol formaldehyde resoles: The impact of lignin type on adhesive properties. In *BioResources*, 11 (3), 6727–6741. doi.org/10.15376/biores.11.3.6727-6741

HACHIMI ALAOUI, C., RÉTHORÉ, G., WEISS, P. & FATIMI, A. (2023): Sustainable biomass lignin-based hydrogels: A review on properties, formulation, and biomedical applications. In *International Journal of Molecular Sciences*, 24 (17), 13493. doi.org/10.3390/ijms241713493

HÄMÄLÄINEN, V., GRÖNROOS, T., SUONPÄÄ, A., HEIKKILÄ, M.W., ROMEIN, B., IHALAINEN, P., MALANDRA, S. & BIRIKH, K.R. (2018): Enzymatic processes to unlock the lignin value. In *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 6, 20. doi.org/10.3389/fbioe.2018.00020

HASANOV, I., RAUD, M. & KIKAS, T. (2020): The role of ionic liquids in the lignin separation from lignocellulosic biomass. In *Energies*, 13 (18), 4864. doi.org/10.3390/en13184864

HE, W., FATEHI, P. (2015): Preparation of sulfomethylated softwood kraft lignin as a dispersant for cement admixture. In *RSC Advances*, 5 (58), 47031–47039. doi.org/10.1039/c5ra04526f

HICKOK, N.J., ROCHFORD, E.T.J., JAEKEL, D.J., RICHARDS, R.G., MORIARTY, T.F. & POULSSON, A.H.C. (2019): Bacterial interactions with PEEK. In *PEEK Biomaterials Handbook*, 2nd ed., 121–145. doi.org/10.1016/B978-0-12-812524-3.00009-0

HIXON, K.R., LU, T. & SELL, S.A. (2017): A comprehensive review of cryogels and their roles in tissue engineering applications. In *Acta Biomaterialia*, 62, 29–41. doi.org/10.1016/j.actbio.2017.08.033

HOSSAIN, M.T., REZA, S. (2025): Lignin stability and properties. In *Handbook of Lignin*, 447–472. doi.org/10.1007/978-981-96-7633-0_21

HUANG, Y., CHEN, Q., ZHOU, J., XU, J. and WANG, X. (2025): Research progress and prospects of lignin-based hydrogels for wound dressing applications: A review. In *International Journal of Biological Macromolecules*, 322 (Pt 2), 146881. doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.146881

INTERNATIONAL LIGNIN INSTITUTE (n.d.): *Modification*. [Online]. [Retrieved February 22, 2026]. Available: www.ili-lignin.com/progress/lignin-progress-topic.html?topic=modification/.

IPCC (2023): *AR6 Synthesis Report: Climate Change 2023*. [Online]. [Retrieved February 19, 2026]. Available: www.ipcc.ch/report/ar6/syr/. doi.org/10.59327/IPCC/AR6-9789291691647

JAGTAP, S., DHIMAN, S., KANT BHATIA, S., BARUAH, J., KAR NATH, B., SHARMA, R., KUMAR, S., CHANDRA DEKA, R., CHANDRA BARUAH, D. & KALITA, E. (2018): Recent trends in the pretreatment of lignocellulosic biomass for value-added products. In *Frontiers in Energy Research*, 6, 141. doi.org/10.3389/fenrg.2018.00141

KARAMIKAMKAR, S., YALCINTAS, E.P., HAGHNIAZ, R., DE BARROS, N.R., MECWAN, M., NASIRI, R., DAVOODI, E., NASROLLAHI, F., ERDEM, A., KANG, H., LEE, J., ZHU, Y., AHADIAN, S., JUCAUD, V., MALEKI, H., DOKMECI, M.R., KIM, H.J. and KHADEMHOSSEINI, A. (2023): Aerogel-based biomaterials for biomedical applications: From fabrication methods to disease-targeting applications. In *Advanced Science*, 10 (23), 2204681. doi.org/10.1002/advs.202204681

KOMISARZ, K., MAJKA, T.M. and PIELICHOWSKI, K. (2022): Chemical and physical modification of lignin for green polymeric composite materials. In *Materials*, 16 (1), 16. doi.org/10.3390/ma16010016

LAN, W., LUTERBACHER, J.S. (2019): Preventing lignin condensation to facilitate aromatic monomer production. In *CHIMIA*, 73 (7–8), 591. doi.org/10.2533/chimia.2019.591

LAURICHESSE, S., AVÉROUS, L. (2014): Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. In *Progress in Polymer Science*, 39 (7), 1266–1290. doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004

LAZARIDIS, P.A., FOTOPOULOS, A.P., KARAKOULIA, S.A. & TRIANTAFYLLIDIS, K.S. (2018): Catalytic fast pyrolysis of kraft lignin with conventional, mesoporous and nanosized ZSM-5 zeolite for the production of alkyl-phenols and aromatics. In *Frontiers in Chemistry*, 6, 295. doi.org/10.3389/fchem.2018.00295

LI, M., PU, Y., CHEN, F. & RAGAUSKAS, A.J. (2021): Synthesis and characterization of lignin-grafted-poly(ε-caprolactone) from different biomass sources. In *New Biotechnology*, 60, 189–199. doi.org/10.1016/j.nbt.2020.10.005

LI, X., YANG, J., HE, W., ZHAO, S., FANG, Z., GUO, K. & LI, Y. (2025): A review: Using ionic liquids for lignin extraction from lignocellulose and high-value utilization. In *Molecules*, 30 (12), 2514. doi.org/10.3390/molecules30122514

LIU, L.Y., CHIANG, W.S., CHANG, H.M. & YEH, T.F. (2024): Phenolation to improve hardwood kraft lignin for wood adhesive application. In *Polymers*, 16 (13), 1923. doi.org/10.3390/polym16131923

LIU, X., BOUXIN, F.P., FAN, J., BUDARIN, V.L., HU, C. & CLARK, J.H. (2020): Recent advances in the catalytic depolymerization of lignin towards phenolic chemicals: A review. In *ChemSusChem*, 13 (17), 4296. doi.org/10.1002/cssc.202001213

LÓPEZ-BECEIRO, J., DÍAZ-DÍAZ, A.M., ÁLVAREZ-GARCÍA, A., TARRÍO-SAAVEDRA, J., NAYA, S. & ARTIAGA, R. (2021): The complexity of lignin thermal degradation in the isothermal context. In *Processes*, 9 (7), 1154. doi.org/10.3390/pr9071154

LU, X., GU, X. (2022): A review on lignin pyrolysis: Pyrolytic behavior, mechanism, and relevant upgrading for improving process efficiency. In *Biotechnology for Biofuels and Bioproducts*, 15 (1), 106. doi.org/10.1186/s13068-022-02203-0

LUO, B., JIA, Z., JIANG, H., WANG, S. & MIN, D. (2020): Improving the reactivity of sugarcane bagasse kraft lignin by a combination of fractionation and phenolation for phenol–formaldehyde adhesive applications. In *Polymers*, 12 (8), 1825. doi.org/10.3390/polym12081825

MA, X., CHEN, J., ZHU, J. & YAN, N. (2021): Lignin-based polyurethane: Recent advances and future perspectives. In *Macromolecular Rapid Communications*, 42 (3). doi.org/10.1002/marc.202000492

MIGONNEY, V. (2014): Definitions. In *Biomaterials*, 11–25. doi.org/10.1002/9781119043553.ch2

NARGOTRA, P., SHARMA, V., WANG, H.M.D., SHIEH, C.J., LIU, Y.C. & KUO, C.H. (2025): Biocatalysis for lignin conversion and valorization: Driving sustainability in the circular economy. In *Catalysts*, 15 (1), 91. doi.org/10.3390/catal15010091

PAEZ, J., FATEHI, P. (2025): Incorporation of lignin into adhesives: A review. In *Green Chemistry*, 27 (40), 12499–12537. doi.org/10.1039/d5gc02998h

PEI, Z., LIU, X., CHEN, J., WANG, H. & LI, H. (2024): Research progress on lignin depolymerization strategies: A review. In *Polymers*, 16 (17), 2388. doi.org/10.3390/polym16172388

PÉREZ-RAFAEL, S., FERRERES, G., KESSLER, R.W., KESSLER, W., BLAIR, J., RATHEE, G., MORENA, A.G. & TZANOV, T. (2023): Continuous sonochemical nanotransformation of lignin – Process design and control. In *Ultrasonics Sonochemistry*, 98, 106499. doi.org/10.1016/j.ultsonch.2023.106499

POURMAHDI, M., ABDOLLAHI, M. & NASIRI, A. (2023): Effect of lignin source and initiation conditions on graft copolymerization of lignin with acrylamide and performance of graft copolymer as additive in water-based drilling fluid. In *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 220, 111253. doi.org/10.1016/j.petrol.2022.111253

PUSS, K.K., PAAVER, P., LOOG, M. & SALMAR, S. (2024): Ultrasound effect on a biorefinery lignin–cellulose mixture. In *Ultrasonics Sonochemistry*, 111, 107071. doi.org/10.1016/j.ultsonch.2024.107071

RICO-GARCÍA, D., RUIZ-RUBIO, L., PÉREZ-ALVAREZ, L., HERNÁNDEZ-OLMOS, S.L., GUERRERO-RAMÍREZ, G.L. and VILAS-VILELA, J.L. (2020): Lignin-based hydrogels: Synthesis and applications. In *Polymers*, 12 (1), 81. doi.org/10.3390/polym12010081

RUWOLDT, J., BLINDHEIM, F.H. & CHINGA-CARRASCO, G. (2023): Functional surfaces, films, and coatings with lignin – A critical review. In *RSC Advances*, 13 (18), 12529. doi.org/10.1039/d2ra08179b

SADEGHIFAR, H., CUI, C. & ARGYROPOULOS, D.S. (2012): Toward thermoplastic lignin polymers. Part 1. Selective masking of phenolic hydroxyl groups in kraft lignins via methylation and oxypropylation chemistries. In *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (51), 16713–16720. doi.org/10.1021/ie301848j

SAINI, M., SINGH, Y., ARORA, P., ARORA, V. & JAIN, K. (2015): Implant biomaterials: A comprehensive review. In *World Journal of Clinical Cases*, 3 (1), 52. doi.org/10.12998/wjcc.v3.i1.52

SARIKA, P.R., NANCARROW, P., KHANSAHEB, A. & IBRAHIM, T. (2020): Bio-based alternatives to phenol and formaldehyde for the production of resins. In *Polymers*, 12 (10), 2237. doi.org/10.3390/polym12102237

SCHUTYSER, W., RENDERS, T., VAN DEN BOSCH, S., KOELEWIJN, S.F., BECKHAM, G.T. & SELS, B.F. (2018a): Chemicals from lignin: An interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. In *Chemical Society Reviews*, 47 (3), 852–908. doi.org/10.1039/c7cs00566k

SCHUTYSER, W., KRUGER, J.S., ROBINSON, A.M., KATAHIRA, R., BRANDNER, D.G., CLEVELAND, N.S., MITTAL, A., PETERSON, D.J., MEILAN, R., ROMÁN-LESHKOV, Y. & BECKHAM, G.T. (2018b): Revisiting alkaline aerobic lignin oxidation. In *Green Chemistry*, 20 (16), 3828–3844. doi.org/10.1039/c8gc00502h

SHAFIQ, A., BHATTI, I.A., AMJED, N., ZESHAN, M., ZAHEER, A., KAMAL, A., NAZ, S. & RASHEED, T. (2024): Lignin derived polyurethanes: Current advances and future prospects in synthesis and applications. In *European Polymer Journal*, 209, 112899. doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.112899

SHEN, Z., SHI, C., LIU, F., WANG, W., AI, M., HUANG, Z., ZHANG, X., PAN, L. & ZOU, J.J. (2023): Advances in heterogeneous catalysts for lignin hydrogenolysis. In *Advanced Science*, 11 (1), 2306693. doi.org/10.1002/advs.202306693

CLIC INNOVATION OY (n.d.): *SmartLi*. [Online]. CLIC Innovation. [Retrieved February 24, 2026]. Available: clicinnovation.fi/project/smartli/.

SUN, H., WANG, G., GE, J., WEI, N., SUI, W., CHEN, Z., JIA, H., PARVEZ, A.M. & SI, C. (2022): Reduction of lignin heterogeneity for improved catalytic performance of lignin nanosphere supported Pd nanoparticles. In *Industrial Crops and Products*, 180, 114685. doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114685

TARABANKO, V.E., TARABANKO, N. (2017): Catalytic oxidation of lignins into the aromatic aldehydes: General process trends and development prospects. In *International Journal of Molecular Sciences*, 18 (11), 2421. doi.org/10.3390/ijms18112421

TRUCILLO, P. (2024): Biomaterials for drug delivery and human applications. In *Materials*, 17 (2), 456. doi.org/10.3390/ma17020456

VAN NIEUWENHOVE, I., RENDERS, T., LAUWAERT, J., DE ROO, T., DE CLERCQ, J. & VERBERCKMOES, A. (2020): Biobased resins using lignin and glyoxal. In *ACS*

Sustainable Chemistry & Engineering, 8 (51), 18789–18809. doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c07227

VASILE, C., BAICAN, M. (2023): Lignins as promising renewable biopolymers and bioactive compounds for high-performance materials. In *Polymers*, 15 (15), 3177. doi.org/10.3390/polym15153177

VEGA-HERNÁNDEZ, M.Á., CANO-DÍAZ, G.S., VIVALDO-LIMA, E., ROSAS-ABURTO, A., HERNÁNDEZ-LUNA, M.G., MARTINEZ, A., PALACIOS-ALQUISIRA, J., MOHAMMADI, Y. & PENLIDIS, A. (2021): A review on the synthesis, characterization, and modeling of polymer grafting. In *Processes*, 9 (2), 375. doi.org/10.3390/pr9020375

VISHTAL, A., KRASLAWSKI, A. (2011): Challenges in industrial applications of technical lignins. In *BioResources*, 6 (3), 3547–3568. doi.org/10.15376/biores.6.3.3547-3568

WIDSTEN, P., KANDELBAUER, A. (2008): Laccase applications in the forest products industry: A review. In *Enzyme and Microbial Technology*, 42 (4), 293–307. doi.org/10.1016/j.enzmictec.2007.12.003

WONGTANYAWAT, N., LUSANANDANA, P., KHWANJAISAKUN, N., KONGPANNA, P., PHROMPRASIT, J., SIMASATITKUL, L., AMORNRAKSA, S. & ASSABUMRUNGRAT, S. (2018): Comparison of different kraft lignin-based vanillin production processes. In *Computers & Chemical Engineering*, 117 (1), 159–170. doi.org/10.1016/j.compchemeng.2018.05.020

XIANG, Z., HAN, W., DENG, J., ZHU, W., ZHANG, Y. & WANG, H. (2020): Photocatalytic conversion of lignin into chemicals and fuels. In *ChemSusChem*, 13 (17), 4199–4213. doi.org/10.1002/cssc.202000601

YU, O., KIM, K.H. (2020): Lignin to materials: A focused review on recent novel lignin applications. In *Applied Sciences*, 10 (13), 4626. doi.org/10.3390/app10134626

ZAKZESKI, J., BRUIJNINCX, P.C.A., JONGERIUS, A.L. & WECKHUYSEN, B.M. (2010): The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. In *Chemical Reviews*, 110 (6), 3552–3599. doi.org/10.1021/cr900354u

ZENG, X., PAN, Y., QI, Y., QIN, Y. & QIU, X. (2025): Lignin-derived carbon fibers loaded with NiO/Fe3O4 to promote oxygen evolution reaction. In *Biochar*, 1 (1). doi.org/10.48130/bchax-0025-0011

ZHANG, H., XUE, K., WANG, B., REN, W., SUN, D., SHAO, C. & SUN, R. (2024): Advances in lignin-based biosorbents for sustainable wastewater treatment. In *Bioresource Technology*, 395, 130347. doi.org/10.1016/j.biortech.2024.130347

ZHAO, J., ZHU, M., JIN, W., ZHANG, J., FAN, G., FENG, Y., LI, Z., WANG, S., LEE, J.S., LUAN, G., DONG, Z. & LI, Y. (2025): A comprehensive review of unlocking the potential of lignin-derived biomaterials: From lignin structure to biomedical application. In *Journal of Nanobiotechnology*, 23 (1), 538. doi.org/10.1186/s12951-025-03604-7

ZHOU, N., THILAKARATHNA, W.P.D.W., HE, Q.S. & RUPASINGHE, H.P.V. (2022): A review: Depolymerization of lignin to generate high-value bio-products: Opportunities, challenges, and prospects. In *Frontiers in Energy Research*, 9, 758744. doi.org/10.3389/fenrg.2021.758744

Zhrnutie

Od priemyselného kraftového čierneho výluhu k vysokohodnotným biomateriálom: izolácia, kavitáciou podporované spracovanie a chemická a biologická modifikácia lignínu

Lignín je druhým najhojnejším prírodným aromatickým biopolymerom, avšak drvivá väčšina technického lignínu vyprodukovaného v celulózovo-papierenskom priemysle sa spaľuje na účely získania energie. Táto práca predstavuje integrovaný prístup k zhodnocovaniu, ktorý zahŕňa tri fázy: izoláciu, modifikáciu a aplikáciu v pokrokových biomateriáloch. Kraftový lignín bol izolovaný z čierneho výluhu kontrolovanou kyslou precipitáciou pri určitých procesných podmienkach (pH, teplota) a kavitáciou podporovanou precipitáciou (ultrazvuková sonda a kúpeľ). Proces bol optimalizovaný stratégiou centrálneho kompozitného návrhu plánovaných experimentov podľa štatistického modelu DoE. Obsah fenolických OH skupín a obsah síry – dva najkritickejšie parametre kvality pre následné spracovanie boli systematicky zmapované ako funkcia pH, teploty. Chemické modifikačné postupy (esterifikácia, etherifikácia, epoxidácia, oxypropylácia) a enzymatické/biotechnologické prístupy sú diskutované ako nástroje na funkcionalizáciu lignínu smerom k špecifickým materiálovým aplikáciám. Aplikácie sú orientované na perspektívne využitie modifikovaného lignínu v biokompozitoch a hydrogéloch.

Contact information

Matúš Majerčiak
Institute of Natural and Synthetic Polymers
Department of Wood, Pulp and Paper
Slovak University of Technology in Bratislava, FCHPT
Radlinského 9
812 37 Bratislava, Slovak Republic
matus.majerciak@stuba.sk

Úprava elastických vlastností papiera pomocou prírodných polymérnych aditív

Branislav Nižnanský, Ida Skotnicová, Lota Chrvalová, Štefan Šutý

Oddelenie dreva, celulózy a papiera, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Slovensko, xniznansky@stuba.sk

DOI: doi.org/10.37763/proceedings.sppc.2026.24-27

Abstrakt

Práca sa zaoberá úpravou elastických vlastností papiera pomocou prírodných polymérnych aditív pridávaných priamo do papieroviny. Skúma vplyv biopolymérov, ako sú želatína, chitozán, PVA a CMC, na zlepšenie elastických a pevnostných vlastností papiera pri výrobe ekologicky udržateľných obalových materiálov.

Kľúčové slová: aditíva, mechanické vlastnosti, elasticita papiera

Úvod

V súčasnosti je v obalovom priemysle snaha nahradiť jednorazové plasty na báze ropy ekologicky udržateľnými a biologicky rozložiteľnými materiálmi. Papier je ideálnou alternatívou, avšak jeho širšie využitie v pokročilých 3D aplikáciách, ako sú tvarované obaly, vrecia alebo tašky, je obmedzené jeho nízkou elasticitou. Tento príspevok sa zaoberá vývinom papiera so zvýšenou schopnosťou deformácie bez poškodenia štruktúry prostredníctvom cielených chemických modifikácií vláknitých sietí.

Materiály a metodika

Použili sme štandardizovanú dlhovláknitú sulfátovú bielenú buničinu RM 8495. Ako aditíva sme zvolili želatínu z prasacej kože typu A, chitozán, polyvinyl alkohol (PVA) a karboxymetylcelulózu (CMC).

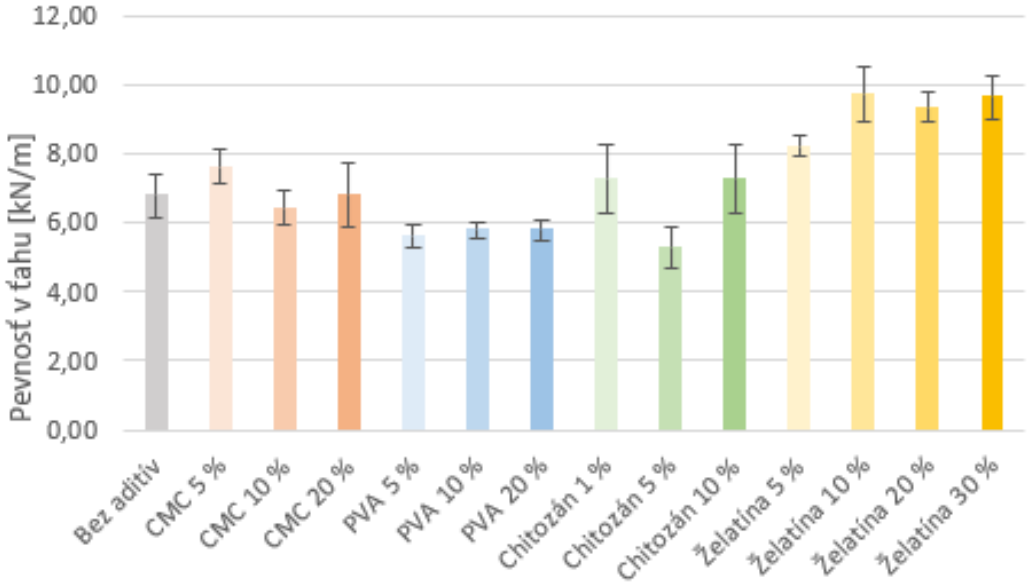
Rozvláknenie prebehlo podľa normy ISO 5263-1 (2005) použitím laboratórneho rozvlákňovača pri 10 000 rpm. Mletie buničiny podľa ISO 5264-1 (1993) pomocou Valley holandera na stupeň mletia 30 SR. K buničine bolo následne pridané aditívum a zmes sa zhomogenizovala pomocou miešadla. Hárky sa vyrábali na ručnom laboratórnom hárkovači podľa normy ISO 5269-1 (2005) a mechanické vlastnosti hárkov boli stanovené podľa ISO 1924-2 (1994). Postup je schematicky znázornený na obrázku 1.

Obrázok 1: Schéma prípravy a testovania mechanických vlastností laboratórnych hárkov



Výsledky a diskusia

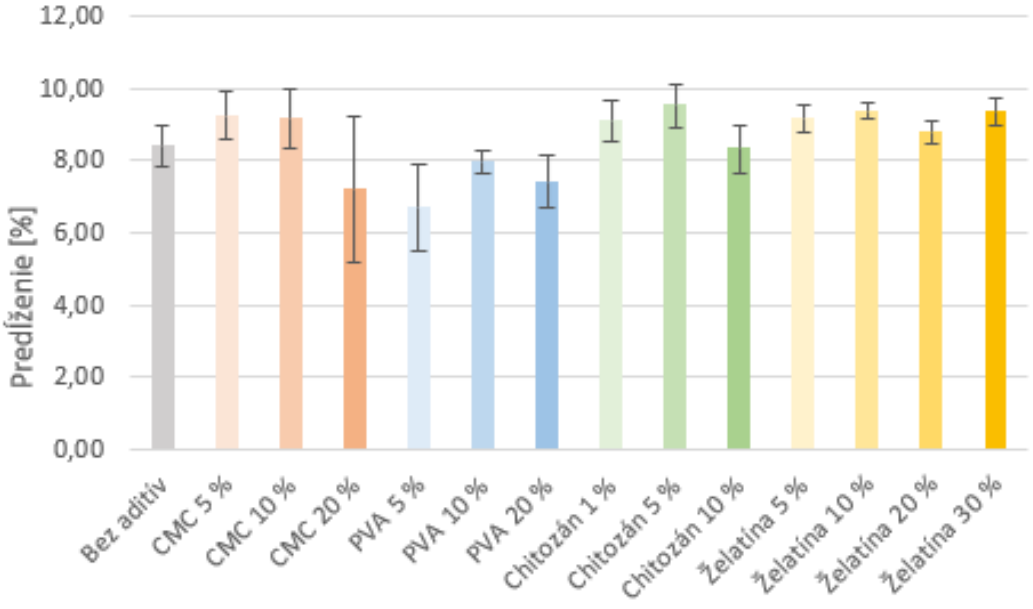
Graf 1: Závislosť pevnosti v ťahu laboratórnych hárkov od druhu a množstva aditíva



Ako môžeme vidieť v grafu 1, výsledky ukázali, že okrem PVA má na pevnostné vlastnosti pozitívny vplyv každé aditívum v určitom množstve. Najlepšie pritom pôsobí želatína, ktorá na rozdiel od ostatných aditív pevnosť v ťahu nezhoršuje.

Pri relatívnom predĺžení podobne pozorujeme nepriaznivý vplyv PVA, ako aj pri prídavku väčšieho množstva CMC alebo chitozánu, čo je zrejmé z grafu 2.

Graf 2: Závislosť predĺženia laboratórnych hárkov od druhu a množstva aditíva



Záver

Práca sa zaoberala vplyvom prírodných polymérnych aditív na pevnostné a elastické vlastnosti papiera. Prínos tejto práce je najmä v spôsobe aplikácie aditív, ktoré neboli použité povrchovo, ale priamo prídavkom do hmoty papieroviny pred formáciou hárkov. To umožnilo ovplyvnenie vnútornej štruktúry papierovej siete a interakcie vlákien počas formácie papiera.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy APVV-22-0277 a projektu VEGA 1/0651/23.

Zoznam použitých zdrojov

ČSN EN ISO 5264-1 (1993): *Pulps - Laboratory beating - Part 1: The Valley Hollander method.*

EN ISO 5269-1: *Pulps – Preparation of laboratory sheets for physical testing. Part 1: Conventional sheet-former method.*

STN EN ISO 1924-2:1998 (1994): *Paper and board – Determination of tensile properties. – Part 2: Constant rate of elongation method*. Slovenský ústav technickej normalizácie, Bratislava.

STN EN ISO 5263-1:2005: **Pulps – Laboratory wet disintegration – Part 1: Disintegration of chemical pulps (ISO 5263-1:2004)**. Bratislava: Slovenský ústav technickej normalizácie, 2005.***

Summary

Modification of paper elastic properties using natural polymeric additives

This study investigates the modification of paper mechanical and elastic properties through the incorporation of natural polymeric additives directly into the pulp suspension before sheet formation. The research is motivated by the growing demand for sustainable and biodegradable alternatives to petroleum-based single-use plastics in the packaging industry. Bleached kraft pulp was used as the fibrous material, while gelatin, chitosan, polyvinyl alcohol (PVA), and carboxymethyl cellulose (CMC) were selected as additives. Laboratory sheets were prepared according to standardized procedures, and their tensile properties were evaluated.

The results demonstrated that most of the tested additives positively influenced the strength properties of paper when applied at appropriate dosages. Gelatin showed the most promising performance, providing an increase in tensile strength without causing deterioration of other mechanical properties. In contrast, PVA exhibited a negative effect on both tensile strength and elongation. Similar adverse effects were observed at higher dosages of CMC and chitosan. The study highlights the importance of additive incorporation directly

into the paper stock, enabling modification of the internal fibre network and fibre–fibre interactions during sheet formation. The obtained results contribute to the development of paper materials with improved deformation capability and enhanced suitability for advanced packaging applications requiring higher elasticity and mechanical performance.

Kontaktné adresy
Branislav Nižnanský
Ústav prírodných a syntetických polymérov
Oddelenie dreva, celulózy a papiera
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU v Bratislave
Radlinského 9
812 37 Bratislava, Slovenská Republika
xniznansky@stuba.sk

Parametre a využitie papiera na báze OCC a vláknitých odpadov zo škrobárenskej výroby

Andrej Pažitný, Juraj Krišta
Výskumný ústav papiera a celulózy, a.s., Dúbravská cesta 14, 841 04 Bratislava 4, Slovenská republika, pazitny@vupc.sk
DOI: doi.org/10.37763/proceedings.sppc.2026.28-34

Abstrakt

V práci sa sleduje vplyv prídavku šupiek resp. obalov kukuričných zŕn k sekundárnym vláknam na báze OCC (Old Corrugated Containers – stará vlnitá lepenka) na pevnostné (hustota, tržné zaťaženie, index pretrhnutia, absorpcia ťahovej energie, tržná dĺžka, pevnosť v ťahu, relatívne predĺženie), optické (belosť) a bariérové (priepustnosť vzduchu podľa Gurleyho) vlastnosti papierových hárkov. Bol testovaný obsah 40 % a 60 % kukuričných šupiek v zmesi so sekundárnymi vláknami na báze OCC. Suspenzie pripravené acidifikáciou a mletím boli podrobené chelatácii a trojstupňovému bieleniu. Metóda bielenia pozostávajúca z troch krokov bola aplikovaná pri dvoch sériách – pri acidifikácii bez predchádzajúceho mletia (B0) a s mletím suspenzie buničiny (B1) na stupeň mletia 72 °SR podľa Schoppera-Rieglera. Proces bielenia sa vykonal v 3 krokoch – peroxidové bielenie s prídavkom hydroxidu sodného, bielenie oxidom chloričitým a peroxidové bielenie v alkalickom prostredí. Bol skúmaný vplyv mletia a chemického spracovania buničinových vláken na výsledné parametre laboratórnych papierových hárkov.

Kľúčové slová: kukuričná vláknina, OCC, chemická úprava, mletie, mechanické vlastnosti, papier

Úvod

Lignocelulózová biomasa s vysokým obsahom vlákniny pozostávajúca prevažne z holocelulózy, ktorá nemá významné využitie v spracovateľskom priemysle alebo sa používa na výrobu kŕmnych zmesí, ale nevyhnutne s pridaním živín, poskytuje nové možnosti spracovania na výrobu papiera zo sekundárnych vlákien na báze OCC s významným prídavkom nevyužitej nedrevnej biomasy (Pažitný et al., 2025a). Príkladom takejto nedrevnej biomasy je vedľajší produkt prvej generácie – liehovarnícky odpad na báze kukuričného zrna alebo kukuričných otrúb. Prvé štúdie sa zaoberali využitím liehovarníckeho odpadu ako vedľajšieho produktu pri výrobe bioetanolu prvej generácie a spektrálnou analýzou papierových hárkov (Pažitný et al., 2010; Pažitný et al., 2011).

Niektoré štúdie sa tiež zaoberajú spracovaním odpadového papiera na výrobu sekundárnej buničiny, na výrobu novinového a baliaceho papiera v rámci obehového hospodárstva (Li & Ma, 2015). Nedávne štúdie preukázali potenciál celulózy z recyklovaného papiera vo funkčných kompozitoch a environmentálnych aplikáciách (Saberi et al., 2025).

Odpadové kartóny tzv. OCC (Old corrugated containers) sa v súčasnosti využívajú v rozličných aplikáciách. Môžu byť použité pri výrobe tissue papiera ako náhrada nedostupného vlákna z recyklovaného papiera vyššej kvality alebo pri výrobe hygienických papierov, kde belosť nie je kľúčovou vlastnosťou výrobku (Zambrano et al., 2021). OCC môžu byť použité ako alternatívny zdroj lignocelulózových vláken, z ktorého možno izolovať mikrofibrilovanú (MFC) (González-Pérez et al., 2022) alebo nanofibrilovanú

celulózu (NFC) (Copenhaver et al., 2021) a tak ušetriť energiu v porovnaní s energiou potrebnou na jej izoláciou z drevných zdrojov. Zaujímavú aplikáciu predstavuje rozpúšťanie OCC v iónovej kvapaline bez ich predchádzajúcej úpravy. Možno takto získať celulózové filmy, ktoré vykazujú lepšie tienenie UV-žiarenia a hydrofóbnosť v porovnaní s tradičnými čisto celulózovými filmami. Tieto filmy môžu byť použiteľné v obalovom priemysle (Xia et al., 2021). Ak sa vlákna obsiahnuté v OCC v dôsledku viacnásobnej recyklácie stanú príliš krátkymi na použitie vo výrobe papiera, možno ich použiť na výrobu ultratenkých vysokohustotných vláknitých dosiek (HDF), kde sa používa lignín ako pojivo (Luo et al., 2022).

Materiály a metódy

Vláknina zo šupky kukuričného zrna (chemické zloženie v Tab. 1) sa získala od spoločnosti Tate & Lyle Boleraz, s.r.o. (SR). Staré kartóny (OCC) sa získali zo zberných dvorov. Hydroxid sodný NaOH, kyselina sírová H_2SO_4 a heptahydrát síranu horečnatého $MgSO_4.7H_2O$ boli získané od spoločnosti Slavus s.r.o. (Bratislava, SR). Kyselina dietyléntriamínpentaoctová (DTPA) bola získaná od spoločnosti E. Merck KG (Nemecko). Peroxid vodíka H_2O_2 (c = 459 g/l) a vodný roztok oxidu chloričitého ClO_2 (c = 8 g/l) boli získané z Mondi Štětí a.s. (ČR).

Všetky následné chemické úpravy suspenzie buničiny sa vykonali v 7,5 l vsádzkovom miešanom laboratórnom reaktore pri atmosférickom tlaku a konzistencii zmesi 10 hm. %.

Príprava suspenzie buničiny

Suspenzia buničiny zložená z kukuričných vlákien a OCC v pomere 40:60 (vzorka B1) sa pripravila v laboratórnom mlyne Valley Holander podľa ISO 5264-1 pri konzistencii 2 %. Vzorky na stanovenie stupňa mletia sa odobrali v časových intervaloch 0, 20, 40 a 60 minút. Stupeň mletia podľa Schoppera-Rieglera (°SR) sa určil podľa STN ISO 5267-1. Konečná hodnota stupňa mletia bola 72°SR.

Acidifikácia suspenzií buničiny

Na okyslenie buničiny zloženej z kukuričných vlákien a OCC v pomere 60:40 (vzorka B0) sa použila 2M H_2SO_4. Okyslenie sa uskutočnilo pri pH = 5,0, retenčnom čase 1 hod. a teplote 50°C. Získaná vzorka sa použila ako referenčná na porovnanie mechanických vlastností s ostatnými vzorkami. Okyslenie sa vykonalo pre prvú sériu bez mletia (vzorka B0). Vzorka B1 mala pomer kukuričných vlákien a OCC - 40:60 a bola mletá a následne okyslená. Obe vzorky sa premyli samostatne horúcou vodou.

Chelatácia

Odstránenie kovov pred peroxidovým bielením sa uskutočnilo pomocou DTPA pri pH = 5,0, retenčnom čase 3 hod. a teplote 80 °C. V chelatačnom procese sa použili okyslené a premyté vzorky B0 a B1. Na okyslenie suspenzie s cieľom podporiť chelatačný proces sa použila 2M H_2SO_4 a finálne vzorky sa premyli horúcou vodou.

Peroxidové bielenie s prídavkom alkálií

Prvým stupňom bielenia vzoriek B0 a B1 bolo bielenie peroxidom vodíka s prídavkom NaOH – stupeň P1 pri pH = 9,2, retenčnom čase 3 hod. a teplote 90 °C. Na zabránenie degradácie celulózy bol pridaný $MgSO_4.7H_2O$. Konečné vzorky boli premyté horúcou vodou.

Bielenie v D stupni

V ďalšej fáze sa na bielenie vzoriek B0 a B1 použil vodný roztok ClO2. Použil sa ekvivalent 15 kg aktívneho Cl na tonu absolútne suchej buničiny. Na okyslenie vodnej suspenzie sa použila 2M H2SO4. Bielenie sa uskutočnilo pri pH = 3,8, retenčnom čase 70 minút a teplote 75 °C. Finálne vzorky sa premyli horúcou vodou.

Peroxidové bielenie v alkalickom prostredí

Stupeň P2, teda peroxidové bielenie v alkalickom prostredí bolo realizované so vzorkami B0 a B1 pri pH = 12,0, retenčnom čase 3 hod. a teplote 90 °C. Na zabránenie degradácie celulózy bol pridaný MgSO4.7H2O. Konečné vzorky boli premyté horúcou vodou.

Príprava papierových hárkov

Z vybraných vzoriek zmesovej buničiny boli pripravené laboratórne papierové hárky štandardným postupom na laboratórnom hárkovači Rapid-Köthen (Frank-PTI, Nemecko) podľa normy ISO 5269-2. Buničinová suspenzia s konzistenciou 0,5 % sa naliala do valcového hrdla hárkovača a pridalo sa také množstvo vody, aby po jej odsatí došlo k vyformovaniu papierového hárku o plošnej hmotnosti 60 g/m2. Hárky boli sňaté zo sita hárkovača pomocou kartónu a prikryté z vrchnej strany ďalším kartónom. Takto boli umiestnené medzi 2 výhrevné platne v sušiacej časti hárkovača a sušené pri 85°C.

Meranie vlastností papierových hárkov

Tržné zaťaženie, index pretrhnutia, absorpcia ťahovej energie (TEA), tržná dĺžka, pevnosť v ťahu a relatívne predĺženie boli stanovené prístrojom Instron (Instron Corporation, USA) podľa ISO 1924. Belosť hárkov bola meraná prístrojom ELREPHO (Lorentzen & Wettre, Švédsko) pri difúznej modrej reflektancii pri λ= 457 nm a osvetľovacom médiu C podľa ISO 2469 a ISO 2470. Priepustnosť vzduchu podľa Gurleyho bola stanovená pomocou densometra Gurley (Lorentzen & Wettre, Švédsko).

Výsledky a diskusia

1.1 Porovnanie chemického zloženia buničiny a kukuričnej vlákniny

V Tab.1 je uvedené porovnanie chemického zloženia sulfátovej buničiny a kukuričnej vlákniny. Kukuričná vláknina má podobné niektoré vlastnosti s chemickou sulfátovou buničinou. Ako je zrejmé z údajov v tabuľke obe suroviny vykazujú podobné percentuálne zastúpenie holocelulózy aj podobný obsah extraktívnych látok. Sulfátová buničina má približne dvakrát väčší obsah celulózy ako kukuričná vláknina. Celkový obsah lignínu je u kukuričnej vlákniny približne 1,8-krát menší než v prípade sulfátovej buničiny. KOÇ et al. (2017) uvádzajú nasledovné chemické zloženie OCC: holocelulóza 83,87 ± 0,18 %; celulóza 74,62 ± 0,12 %, α-celulóza 67,50 ± 0,13 %, lignín 15,40 ± 0,24 %.

Tab. 1: Porovnanie chemického zloženia kukuričnej vlákniny a sulfátovej buničiny

Zložka	Zastúpenie zložky (hm.%/hm% a.s.)		Metóda
	Kukuričná vláknina	Sulfátová buničina	
Holocelulóza	60,10	69,69	Wise
Celulóza	19,90	41,90	ISO 692
Popol	1,67	0,25	ISO 1762
Extraktívne látky	2,91	2,70	ISO 624
Klasonov lignín	6,84	27,17	Tappi T 222om-98
Kyselinou rozpustný lignín	8,54	0,19	Tappi UM 250
Celkový lignín	15,38	27,36	-

*Klasonov lignín bol korigovaný na obsah popola

Zdroj: (Pažitný et al., 2025b)

Porovnanie mechanických, optických a bariérových vlastností laboratórnych papierových hárkov

Hodnoty hustoty a belosti papierových hárkov z pripravených z buničiny bez mletia (B0) a s mletím (B1) sa výrazne nelíšia. Pri papieroch sme skúmali hodnoty nasledovných parametrov: tržné zaťaženie, index pretrhnutia, absorpcia ťahovej energie, tržná dĺžka, pevnosť v ťahu, relatívne predĺženie a priepustnosť vzduchu podľa Gurleyho (Tab. 2).

Tab. 2: Parametre papierových hárkov zo zmesi chemicky upravenej kukuričnej vlákniny a OCC v pomere 60:40 (vzorka B0 bez mletia) a 40:60 (vzorka B1 s mletím)

Parameter (jednotky)	Stanovená hodnota parametrov vzoriek	
	Séria B0	Séria B1
Hustota (kg/m^3)	610	600
Belosť ISO 2469 a 2470 (%)	26,92 ± 0,89	33,08 ± 0,31
Tržné zaťaženie (kN/m)	2,7	3,2
Index pretrhnutia(Nm/g)	37,6	62,4
Absorpcia ťahovej energie– TEA (J/m^2)	14,6	38,0
Tržná dĺžka(km)	3,8	5,3
Pevnosť v ťahu (MPa)	23,0	31,2
Relatívne predĺženie (%)	0,65	1,40
Priepustnosť vzduchu podľa Gurleyho (s)	44,1	159,3
Pevnosť v ťahu pri nulovej upínacej dĺžke (N/cm)	41,8	54,4

Najvýraznejší nárast sa pozoruje v prípade priepustnosti vzduchu podľa Gurleyho. Medzi vzorkou bez mletia B0 a vzorkou s mletím B1 je zrejmý takmer štvornásobný nárast odporu papiera proti prieniku vzduchu. Ďalšie sledované parametre, ktoré sa výrazne zvyšujú zahrnutím mletia sú TEA – absorpcia ťahovej energie (zo 14,6 J/m^2 na 38,0 J/m^2) a relatívne predĺženie (z 0,65 % na 1,40 %). TEA a relatívne predĺženie sa zvyšujú približne o 160 %,

respektíve 115 %. Ostatné mechanické vlastnosti sa tiež zvyšujú vplyvom účinku mletia. Nárast však nie je až taký výrazný a je pod 100 %. Predpokladáme tu zanedbateľný vplyv rôznych pomerov kukuričných vlákien a OCC na vlastnosti papierových hárkov pripravených zo suspenzií zmesí kukuričných vlákien a OCC. Vďaka vyššie uvedeným hodnotám parametrov hárkov možno kukuričné vlákno považovať za ďalší alternatívny lignocelulózový materiál na výrobu papierových obalov.

Záver

Papierenské suspenzie pripravená kombináciou nedrevnej biomasy (kukuričné vlákna) a sekundárnych vlákien na báze OCC (stará vlnitá lepenka) boli použité na štúdium parametrov pripravených papierových hárkov. Suspenzie boli upravené mechanicky mletím a chemicky acidifikáciou a bielením, čo viedlo k zmenám pevnostných a optických vlastností pripravených papierových hárkov. Hárky pripravené zo suspenzie po mletí (vzorka B1) vykazovali lepšie mechanické vlastnosti než hárky pripravené zo suspenzie bez mletia (vzorka B0). Vďaka relatívne dobrým mechanickým parametrom pripravených papierových hárkov a relatívne vysokému obsahu holocelulózy možno kukuričné vlákno z vláknitých odpadov zo škrobárenskej výroby považovať za vhodný nedrevný lignocelulózový materiál na výrobu kompozitných obalov z príslušných plošných materiálov.

Poďakovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-24-0143.

Zoznam použitých zdrojov

COPENHAVER, K., LI, K., LAMM, M.E., WALKER, C., JOHNSON, D., HAN, Y., WANG, L., ZHAO, X., PU, Y., HINTON, H., TEKINALP, H., BHAGIA, S., RAGAUSKAS, A.J., GARDNER, D.J. & OZCAN, S. (2021): Recycled cardboard containers as a low energy source for cellulose nanofibrils and their use in poly(L-lactide) nanocomposites. In *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9 (40), 13460–13470. doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c03890

GONZÁLEZ-PÉREZ, M.M., MANRÍQUEZ-GONZÁLEZ, R., ROBLEDO-ORTÍZ, J.R., SILVA-GUZMÁN, J.A., DE MUNIZ, G.I.B. & LOMELÍ-RAMÍREZ, M.G. (2022): Old corrugated container (OCC) cardboard material: An alternative source for obtaining microfibrillated cellulose. In *Journal of Natural Fibers*, 19 (14), 9296–9308. doi.org/10.1080/15440478.2021.1982820

KOÇ, B.O., GÜMÜŞKAYA, E., ERİŞİR, E., PEŞMAN, E. & KIRCI, H. (2017): Comparison of reinforced oxygen delignification methods for old corrugated board (OCC) fibres. In *Drewno. Prace Naukowe, Doniesienia, Komunikaty = Wood. Research Papers, Reports, Announcements*, 60 (199), 47–64. doi.org/10.12841/wood.1644-3985.208.04

LI, Y., MA, C. (2015): Circular economy of a papermaking park in China: A case study. In *Journal of Cleaner Production*, 92, 65–74. doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.12.098

LUO, P., YANG, C. & WANG, T. (2022): Making ultra-thin high density fiberboard using old corrugated container with kraft lignin. In *BioResources*, 17 (2), 2696–2704. doi.org/10.15376/biores.17.2.2696-2704

PAŽITNÝ, A., BOHÁČEK, Š., KRIŠTA, J. & PÁTEKOVÁ, M. (2025): *Spôsob výroby papiera zo sekundárnej vlákniny a obalov kukuričného zrna (Slovenská patentová prihláška PP 00175-2025).* Úrad priemyselného vlastníctva Slovenskej republiky.

PAŽITNÝ, A., BOHÁČEK, Š. & RUSS, A. (2010): Properties of paper prepared from by-products of bioethanol production (Vlastnosti papiera pripraveného z vedľajších produktov výroby bioetanolu). In *Papír a Celulóza*, 65 (11), 336–339. ISSN 0031-1421.

PAŽITNÝ, A., BOHÁČEK, Š. & RUSS, A. (2011): Application of distillery refuse in papermaking: Novel methods of treated distillery refuse spectral analysis. In *Wood Research*, 56 (4), 533–544. ISSN 1336-4561.

PAŽITNÝ, A., KRIŠTA, J. & IHNÁT, V. (2025): Corn kernel fiber–alternative source of fiber added to pulp in production of wrapping paper. In *Wood, Pulp & Paper Polygrafia Academica 2025*, 150–155. wpppa.educell.sk/wp-content/uploads/2025/03/WPPPA2025_Zbornik_Proceedings_Small.pdf

SABERI, S., ABDEALI, G. & BAHRAMIAN, A.R. (2025): From waste to energy storage: Fabrication of shape-stabilized phase change composites using cellulose extracted from waste paper. In *RSC Advances*, 15 (13), 10049–10073. doi.org/10.1039/D4RA07932A

XIA, G., ZHOU, Q., XU, Z., ZHANG, J., JI, X., ZHANG, J., NAWAZ, H., WANG, J. & PENG, J. (2021): Cellulose-based films with ultraviolet shielding performance prepared directly from waste corrugated pulp. In *Polymers*, 13 (19), 3359. doi.org/10.3390/polym13193359

ZAMBRANO, F., MARQUEZ, R., JAMEEL, H., VENDITTI, R. & GONZALEZ, R. (2021): Upcycling strategies for old corrugated containerboard to attain high-performance tissue paper: A viable answer to the packaging waste generation dilemma. In *Resources, Conservation and Recycling*, 175, 105854. doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105854

Summary

Parameters and utilization of paper based on OCC and fibrous waste from corn starch production.

The main objective of this thesis is to evaluate the effect of incorporating fibrous waste from corn starch production into an Old Corrugated Containers (OCC)-based pulp suspension on the final properties of laboratory paper hand sheets. Forty-percent and sixty-percent fractions of corn kernel casings were added to the pulp suspension. Strength (density, tensile index, tensile strength, breaking length, tensile energy absorption, Young's modulus, relative elongation, zero-span tensile strength), optical (brightness), and barrier (air resistance according to the Gurley method) properties of the hand sheets were tested.

The pulp suspensions were prepared by acidification and beating in a Valley laboratory beater. Subsequently, they were subjected to chelation and a three-stage bleaching sequence as follows: I. hydrogen peroxide bleaching with sodium hydroxide addition; II. chlorine dioxide bleaching; III. hydrogen peroxide bleaching under alkaline conditions.

This sequence was applied in two series: acidification without prior beating (B0 series) and beating to a final value of 72° Schopper-Riegler (B1 series). The results indicate that hand sheets prepared from suspensions subjected to beating (B1 series) exhibit better

properties compared to hand sheets prepared from suspensions where the beating procedure was not applied.

Kontaktné adresy *(autorov)*

Andrej Pažitný

Výskumný ústav papiera a celulózy, a.s.

Dúbravská cesta 14

841 04 Bratislava, Slovensko

pazitny@vupc.sk

Nanocelulóza a jej inovatívne aplikácie v praxi

Boháček Štefan *, Stankovská Monika, Krišta Juraj, Horban Eduard, Ihnát Vladimír
Výskumný ústav papiera a celulózy a. s. e-mail: bohacek@vupc.sk

DOI: doi.org/10.37763/proceedings.sppc.2026.35-46

Abstrakt

Nanocelulóza predstavuje rýchlo sa rozvíjajúcu triedu obnoviteľných biomateriálov s výnimočnými mechanickými, reologickými a funkčnými vlastnosťami. Vďaka svojej vysokej pevnosti, nízkej hmotnosti, biokompatibilite a schopnosti vytvárať stabilné nanoštruktúry sa stala kľúčovým prvkom moderných inovatívnych technológií. Výskum sa orientuje na hlavné typy nanocelulózy – celulózové nanofibrily (CNF), celulózové nanokryštály (CNC), enzymaticky modifikované celulózové nanofibrily, micelárne a bakteriálne nanocelulózy (BC) – a analyzuje ich špecifické vlastnosti, ktoré určujú ich vhodnosť pre aplikácie. Osobitná pozornosť sa venuje využitiu nanocelulózy v kompozitoch, papierenských a obalových materiáloch, filtračných membránach, elektronike, medicíne a kozmetike. Analyzujú sa nové trendy, ako sú inteligentné materiály, aerogély, 3D tlač a povrchové modifikácie umožňujúce funkčnú personalizáciu. Cieľom je ukázať, ako nanocelulóza transformuje tradičné odvetvia a vytvára priestor pre udržateľné, vysoko výkonné riešenia v priemyselnej praxi.

Kľúčové slová: nanocelulóza, mikrofibrilovaná celulóza, nanokryštalická celulóza, bakteriálna celulóza, príprava, mechanická fibrilácia

Úvod

Celulóza je najrozšírenejší biopolymér na Zemi. Ročná produkcia biosférou sa odhaduje na približne $1{,}5 \times 10^{12}$ ton a tvorí primárnu štrukturálnu zložku bunkovej steny rastlín. V posledných dvoch dekádach sa popri klasickej vláknitej celulóze dostávajú do popredia nanoštrukturované formy, súhrnne označované ako nanocelulóza. Vyznačujú sa vysokým merným povrchom, vynikajúcimi mechanickými vlastnosťami, nízkou hustotou, biologickou odbúrateľnosťou a možnosťou rozsiahlej chemickej funkcionalizácie (Klemm et al. 2005; Klemm et al. 2011). Mechanické vlastnosti jednotlivých nanofibríl (Youngov modul až 150 GPa) sú porovnateľné s vlastnosťami aramidových vlákien, pričom materiál zostáva plne biokompatibilný a obnoviteľný.

Nanocelulóza sa využíva ako výstuž v polymérnych nanokompozitoch, ako funkčná zložka v papieri a kartónoch, v biodegradovateľných fóliách, v bariérových systémoch proti preniku kyslíka a mastnoty, ako reologický modifikátor v náterových a potravinárskych systémoch, ako aj v kozmetike. Obzvlášť perspektívne sú biomedicínske aplikácie ako napríklad hojenie rán, tkanivové inžinierstvo a biodegradovateľné implantáty, kde nanocelulóza spája atraumatickosť so schopnosťou vytvárať stabilné trojrozmerné hydrogélové štruktúry (Czaja et al. 2006).

Rozvoj priemyselnej výroby nanocelulózy však naráža na dve zásadné bariéry: (i) vysokú energetickú náročnosť mechanických procesov vedúcich k fibrilácii vlákien na nanoúroveň a (ii) environmentálne zaťaženie spojené s použitím koncentrovaných kyselín a oxidačných činidiel pri chemických metódach. Hľadanie „zelených“ alternatív, ako sú enzymatická a

biologická predúprava lignocelulózovej biomasy, optimalizácia mechanického mletia a využitie odpadovej a vedľajšej suroviny, je preto kľúčovou výskumnou prioritou.

Tento príspevok sumarizuje základnú klasifikáciu nanocelulózy, prehľad metód jej prípravy a vybrané fyzikálno-chemické vlastnosti s dôrazom na ich vplyv na možné aplikácie. Zvláštna pozornosť je venovaná skúsenostiam VÚPC s prípravou mikrofibrilovanej celulózy v planétovom guľovom mlyne ako alternatíve k vysokotlakovej homogenizácii, ako aj perspektíve využitia húb bielej hniloby pri biologickej predúprave lignocelulózových substrátov.

Klasifikácia a štruktúra nanocelulózy

Pojem nanocelulóza zahŕňa celulózové materiály, ktorých aspoň jeden rozmer sa nachádza v nanorozmerovej škále (1-100 nm). Z hľadiska pôvodu, morfológie a spôsobu prípravy sa najčastejšie rozlišujú tri hlavné skupiny (Klemm et al. 2011; Iguchi et al. 2000):

- mikrofibrilovaná/nanofibrilárna celulóza (MFC/CNF),
- nanokryštalická celulóza (NCC, resp. CNC – cellulose nanocrystals),
- bakteriálna nanocelulóza (BNC).

Mikrofibrilovaná celulóza (MFC, CNF)

Mikrofibrilovaná celulóza vzniká delamináciou drevnej alebo rastlinnej buničiny pôsobením intenzívnych šmykových síl, tlaku a prípadne kavitačných efektov. Výsledné mikrofibrily majú priemer približne 5 až 60 nm a dĺžku niekoľkých mikrometrov. Hierarchická štruktúra celulózového vlákna zahŕňa elementárne mikrofibrily (3,5 až 4,0 nm), ktoré agregujú do hrubších fibríl (~12 nm); tie sú usporiadané v rámci celulózového vlákna s priemerom stoviek nanometrov až niekoľkých mikrometrov.

Surovinou pre prípravu MFC sú bielené drevné buničiny (ihličnaté aj listnaté), ale aj nedrevné zdroje, ako sú konope, ľan a agrárne zvyšky (slama, bagasa, steblové zvyšky potravinárskych plodín). Priemyselne sa MFC pripravuje najmä vysokotlakovou homogenizáciou, mikrofluidizáciou alebo diskovým rafinovaním. Výsledná disperzia má výraznú shear-thinning reológiu, vysokú viskozitu aj pri nízkych koncentráciách a schopnosť tvoriť pevné hydrogély a filmy. Nevýhodou je extrémna energetická náročnosť: literatúra uvádza spotrebu až 20 000 až 25 000 kWh·t^{-1} pri výrobe MFC bez predúpravy (Klemm et al. 2011).

Nanokryštalická celulóza (NCC / CNC)

Nanokryštalická celulóza sa pripravuje najmä kyslou hydrolýzou, pri ktorej minerálne kyseliny (H_2SO_4, HCl, prípadne H_3PO_4) selektívne rozkladajú amorfné oblasti celulózy a zachovávajú vysoko kryštalické segmenty reťazcov. Výsledné častice majú zväčša tyčinkovitú morfológiu s priemerom 5 nm až 70 nm a dĺžkou 100 nm až 250 nm pri rastlinných zdrojoch; pri niektorých živočíšnych a mikrobiálnych zdrojoch (tunikáty, baktérie) môže dĺžka presahovať niekoľko mikrometrov (Klemm et al. 2005).

NCC vykazuje vysokú kryštalinitu (54–88 %), relatívne nízky stupeň polymerizácie (DP ~ 100–300) a pozoruhodné tekuto-kryštalické správanie vo vodných suspenziách. Pri dostatočne vysokej koncentrácii spontánne vytvára chirálne nematické fázy. Mechanické vlastnosti sú vynikajúce: Youngov modul jednotlivých kryštálov sa odhaduje až na 150 GPa, čo je porovnateľné s oceľou pri podstatne nižšej hustote.

Bakteriálna nanocelulóza (BNC)

Bakteriálna nanocelulóza je syntetizovaná aeróbnymi baktériami rodu Komagataeibacter (predtým Acetobacter), z ktorých je najznámejší druh K. xylinus. Baktérie tvoria celulózu extracelulárne, vo forme kontinuálnej trojrozmernej siete nanovlákien s priemerom 20 nm až 100 nm. BNC vyniká veľmi vysokým stupňom kryštalinity (80 - 90%), stupňom polymerizácie 2 000–10 000 a extrémnou čistotou, keďže neobsahuje lignín, hemicelulózy ani extraktívne látky (Iguchi et al. 2000).

Typická forma BNC je silno hydratovaný gél (obsah vody ~99 hm. %), ktorý možno tvarovať počas syntézy (membrány, duté trubice, 3D telesá). Youngov modul samostatnej fibrily BNC sa pohybuje v rozmedzí od 78 do 114 GPa, čo spolu s vysokou biokompatibilitou predurčuje tento materiál na biomedicínske a high-tech aplikácie.

Porovnanie hlavných typov nanocelulózy

Porovnanie kľúčových parametrov jednotlivých typov nanocelulózy je zhrnuté v nasledujúcej prehľadnej tabuľke.

Tab. 1: Porovnanie typov nanocelulózy

Parameter	MFC	NCC	BNC
Priemer [nm]	5–60	5–70	20–100
Dĺžka	µm	100–250 nm (rastlinné zdroje)	µm až desiatky µm
Kryštalinita [%]	50–70	54–88	80–90
Stupeň polymerizácie DP	500–1500	100–300	2 000–10 000
Energia výroby	veľmi vysoká	stredná	nízka (fermentácia)
Čistota	stredná	vysoká	excelentná

(Zdroj: Klemm et al. 2011; vlastné spracovanie)

Metódy prípravy nanocelulózy

Metódy prípravy nanocelulózy možno rozdeliť na mechanické, chemické, enzymatické a biologické. V praxi sa často kombinujú, aby sa dosiahla kompromisná kombinácia energetickej náročnosti, výťažku a kvality produktu.

Mechanická fibrilácia

Mechanická príprava nanocelulózy využíva rôzne formy silovej dezintegrácie: vysokotlakovú homogenizáciu, mikrofluidizáciu, rafinovanie, koloidné mletie, kryodrvenie či vysokovýkonnú sonikáciu. Spoločným cieľom je narušiť väzby medzi mikrofibrilami v stene celulózového vlákna a uvoľniť jednotlivé nanofibrily alebo ich tenké zväzky.

Konvenčná vysokotlaková homogenizácia spočíva v opakovanom pretláčaní vláknitej suspenzie cez úzke kapiláry pri tlakoch 100 až 200 MPa. Generované šmykové sily, turbulencie a kavitácia spôsobujú intenzívnu fibriláciu, avšak za cenu vysokej spotreby energie a vysokých nárokov na robustné zariadenie. Energetickú náročnosť možno znížiť

chemickou alebo enzymatickou predúpravou, znížením konzistencie suspenzie alebo optimalizáciou počtu cyklov.

Na VÚPC bola experimentálne overená príprava nanocelulózy v planétovom guľovom mlyne ako alternatíva k vysokotlakovej homogenizácii v laboratórnych a poloprevádzkových podmienkach. Sulfátová bielená buničina bola najprv rozvláknená a rozomletá na Jokro mlyne (220 ot./min, 30–40 min) na stupeň mletia 92 °SR; zároveň bolo 67% vlákien kratších ako 0,2 mm. Takto pripravená 2% až 3% suspenzia bola následne mletá v planétovom guľovom mlyne Emax pri otáčkach 1 800 ot./min, v čase 10 min a pri maximálnej teplote 70 °C.

Morfologická analýza pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie (SEM) potvrdila významnú fibriláciu vlákien, pričom priemer dosahoval hodnoty pod 100 nm už pri samotnom koloidnom mletí. Doplnenie procesu o vysokovýkonnú ultrazvukovú homogenizáciu (príkon desiatky $W \cdot cm^{-2}$, frekvencie rádovo desiatky kHz) ďalej redukovalo priemer fibríl a zvyšovalo homogenitu disperzie.

Kritickými parametrami procesu koloidného mletia sú:

- konzistencia suspenzie (typicky 1 - 3 hm. %),
- otáčky planétovej stanice a pomer otáčok planéta/mlecí pohárik,
- čas mletia a režim mletia - pauza (nutnosť chladenia),
- maximálna teplota (z hľadiska stability celulózových reťazcov a viskozity suspenzie),
- priemer, materiál a plnenie mlecích guľôčok.

Pre poloprevádzkové aplikácie bol z hľadiska kapacity a energetickej účinnosti odporúčaný planétový mlyn PM 400 (4 mlecie stanice × 500 ml), ktorý umožňuje súbežné spracovanie viacerých vzoriek a lepšiu kontrolu teploty.

Chemická príprava (kyslá hydrolýza, TEMPO oxidácia a povrchová funkcionalizácia)

Chemická cesta výroby nanokryštalickej celulózy (NCC) začína chemickou predúpravou lignocelulózovej biomasy. Východisková surovina obsahuje okrem celulózy aj lignín, hemicelulózy, extraktívne látky a minerálne zložky, ktoré znižujú čistotu a reprodukovateľnosť produktu.

Alkalické spracovanie (mercerizácia) v roztokoch NaOH odstraňuje časť lignínu a hemicelulóz, napučiava vlákna a zvyšuje ich reaktivitu. Nasleduje bielenie (H_2O_2, $NaClO_2$ alebo ClO_2) za účelom úplného odstránenia lignínu a chromofórnych skupín. Jadrom procesu je kyslá hydrolýza koncentrovanou H_2SO_4 (typicky 60 - 65 hm. %), pri ktorej sú amorfné oblasti celulózy selektívne degradované, zatiaľ čo kryštalické lamely zostávajú relatívne neporušené. Reakcia prebieha za zvýšenej teploty (40 - 60 °C) v trvaní niekoľkých desiatok minút a je ukončená riedením vodou; nasleduje centrifugácia, dialýza a ultrazvuková dispergácia.

Hydrolýza kyselinou sírovou vedie k parciálnej sulfatácii povrchu kryštálov, čím sa na ich povrchu vytvárajú záporné náboje zabezpečujúce elektrostatickú stabilitu suspenzie. Pri hydrolýze HCl je stupeň povrchovej funkcionalizácie nižší a výsledný produkt má tendenciu agregovať; je však tepelne stabilnejší, čo je výhodné pri aplikáciách v nanokompozitoch spracovávaných pri vyšších teplotách.

TEMPO-oxidácia (2,2,6,6-tetrametylpiperidín-1-oxyl) predstavuje kľúčový nástroj pri príprave nanofibrilárnej celulózy (CNF). V prítomnosti NaBr/NaClO dochádza k selektívnej

oxidácii primárnych hydroxylových skupín na C6 glukopyranózovej jednotky za vzniku karboxylátových skupín. Výsledkom je negatívne nabitý povrch vlákien, ktorý spôsobuje silné elektrostatické odpudzovanie v suspenzii a podstatne uľahčuje následnú mechanickú fibriláciu. Energetická náročnosť homogenizácie sa môže znížiť až o 50% či 70 % v porovnaní s neoxidovanou buničinou (Klemm et al. 2011).

Okrem TEMPO oxidácie sa využívajú aj ďalšie chemické modifikácie:

- karboxymetylácia (zlepšenie dispergovateľnosti vo vode a v polárnych rozpúšťadlách),
- fosforylácia (zvýšenie hydrofilnosti a retardácie horenia),
- periodátová oxidácia (štiepenie C2 - C3 väzieb, tvorba dialdehydcelulózy a následných hydrogélov),
- silanizácia a acetylácia (zvýšenie hydrofóbnosti pre aplikácie v nepolárnych polyméroch).

Po chemickom spracovaní sú nevyhnutné viacnásobné krokové premývania, dialýza a neutralizácia, prípadne odstraňovanie nízkomolekulových vedľajších produktov. Sušenie sa realizuje lyofilizáciou (zachovanie poréznej štruktúry aerogélov), rozprašovacím sušením (jemné prášky) alebo superkritickým sušením CO_2. Výber metódy sušenia ovplyvňuje mieru agregácie, rehydratačnú schopnosť aj konečné morfologické vlastnosti.

Enzymatická predúprava

Enzymatická predúprava predstavuje „intermediárny“ prístup medzi čisto chemickými a čisto mechanickými metódami. Využíva sa súbor celuláz (endoglukanázy, exoglukanázy, β-glukozidázy) a ďalších karbohydráz (xylanázy, mannanázy) na selektívnu hydrolýzu amorfných oblastí a hemicelulóz. Tým sa znižuje stupeň polymerizácie, narúšajú sa medzifibrilárne väzby a zvyšuje sa prístupnosť mikrofibríl k mechanickým silám.

Synergické pôsobenie endoglukanáz a lytických polysacharid- monooxygenáz (LPMO) môže znížiť energetickú náročnosť následnej homogenizácie o 20% až 30 %. Výhodou enzymatickej predúpravy je mierne pH, relatívne nízka teplota a možnosť cieleného ovplyvnenia výslednej distribúcie dĺžok a priemerov fibríl. Nevýhodou je citlivosť enzýmov na pH, teplotu a prítomnosť inhibičných látok (napr. produktov hydrolýzy) a riziko nadmernej degradácie, ktorá vedie k nadmernému skráteniu reťazcov a zhoršeniu mechanických vlastností.

Biologická predúprava - huby bielej hniloby

Huby bielej hniloby (Basidiomycetes, trieda Agaricomycetes) sú jediné organizmy schopné efektívne degradovať všetky zložky lignocelulózy vrátane lignínu. Disponujú bohatým ligninolytickým enzymatickým aparátom založeným na extracelulárnych oxidoreduktázach: lakcázy (EC 1.10.3.2), lignínperoxidázy (LiP) a mangánperoxidázy (MnP), ktoré synergicky rozkladajú fenolické štruktúry lignínu. Medzi technologicky významné druhy patria Trametes versicolor, Fomes fomentarius, Pleurotus ostreatus a ďalšie (Tišma et al. 2021). Biologická predúprava spočíva v kultivácii húb na lignocelulózovom substráte (drevo, piliny, slama, kukuričná siláž), pri ktorej huba vylučuje ligninolytické enzýmy a selektívne odstraňuje lignín, pričom relatívne šetrí celulózu. Napríklad T. versicolor dosiahla pri predúprave kukuričnej siláže v miešanom bioreaktore až 71 % konverziu lignínu za sedem dní, pričom strata celulózy bola podstatne nižšia.

Takto odlignínovaná biomasa vykazuje vyššiu savosť, nižšiu hustotu a väčšiu poréznosť, čo významne znižuje energiu potrebnú na následnú mechanickú fibriláciu.

Výhodami biologickej predúpravy sú:

- veľmi dobrá environmentálna bilancia (bez koncentrovaných kyselín a zásad),
- nízka spotreba energie (proces je poháňaný metabolizmom húb),
- možnosť využitia agrárnych a lesných zvyškov ako lacného substrátu,
- generovanie vedľajších produktov s pridanou hodnotou (enzýmy, pigmenty).

Hlavným obmedzením je časová náročnosť procesu (dni až týždne) a nutnosť dôslednej kontroly rastových podmienok, aby nedošlo k degradácii celulózy celulolytickými enzýmami húb. Optimalizácia kmeňov (mutagenéza, šľachtenie), dávkovanie nutrientov a kontrola obsahu kyslíka a vlhkosti sú predmetom intenzívneho výskumu.

Zaujímavý smer predstavujú hybridné myceliovo-nanocelulózové biokompozity. Attias et al. (2021) preukázali, že pri kultivácii druhu T. ochracea v médiách obsahujúcich nanocelulózu (CNF/CNC) nedochádza k degradácii nanocelulózovej zložky; naopak, nanofibrily sú obalené myceliom a integrujú sa do bunkovej steny húb. Výsledné biokompozity vykazujú vyššiu pevnosť v ťahu a lepšiu hydrofóbnosť v porovnaní so samotným myceliom, čo otvára nové možnosti pre obalové a izolačné materiály s vysokým podielom obnoviteľných zložiek.

Prehľad a hodnotenie metód

V tabuľke 2 sú zhrnuté hlavné metódy prípravy nanocelulózy z hľadiska typu produktu, energetickej náročnosti, ekologickosti a čistoty produktu.

Tab. 2: Porovnanie metód prípravy nanocelulózy

Metóda	Typ produktu	Energia	Ekologickosť	Čistota produktu
Vysokotlaková homogenizácia	MFC	extrémne vysoká	dobrá	stredná
Planétové guľové mletie	MFC/CNF	vysoká	dobrá	stredná
Kyslá hydrolýza (H_2SO_4)	NCC	stredná	slabá	vysoká
TEMPO oxidácia + mech. mletie	CNF	stredná	stredná	vysoká
Enzymatická predúprava + mechanika	MFC/CNF	nižšia	dobrá	stredná
Huby bielej hniloby	predupravená vláknina → MFC	nízka	výborná	stredná
Bakteriálna syntéza	BNC	nízka	výborná	excelentná

(vlastné spracovanie podľa Klemm et al. 2011)

Vlastnosti a aplikačný potenciál nanocelulózy

Nanocelulózové materiály zdieľajú niekoľko spoločných vlastností:

- vysoký merný povrch (typicky 50–500 $m^2 \cdot g^{-1}$),
- vysokú hustotu hydroxylových skupín, umožňujúcu bohaté vodíkové väzby,

- nízku hustotu (okolo 1,5 g·cm^{-3}),
- výraznú hydrofilnosť a schopnosť viazať vodu,
- možnosť ľahkej chemickej funkcionalizácie povrchu.
-

Tieto charakteristiky vedú k mimoriadnym mechanickým a bariérovým vlastnostiam nanocelulózových materiálov. Tenšie a lepšie zorientované fibrily poskytujú vyššie pevnosti v ťahu a moduly pružnosti; vysoká hustota vodíkových väzieb zaisťuje rozdelenie napätia na molekulárnej úrovni. Z pohľadu aplikácií možno využitie nanocelulózy rozdeliť do viacerých hlavných oblastí.

Papierenské obaly

V papierenskom priemysle sa MFC a NCC používajú ako prostriedky na zlepšenie pevnostných charakteristík papierov a kartónov, ako aj na zníženie plošnej hmotnosti pri zachovaní alebo zlepšení mechanických vlastností. Prídavok 1 - 5 hm.% MFC do papierenskej zmesi môže viesť k výraznému nárastu vnútroporuchovej pevnosti, pevnosti v ťahu a odolnosti proti pretrhnutiu.

Pri výrobe bariérových obalov (napr. pre potraviny) sa nanocelulóza používa ako tenká povrchová vrstva na zníženie priepustnosti kyslíka a aróm. V suchom stave môžu nanocelulózové filmy dosahovať hodnoty OTR (oxygen transmission rate) porovnateľné s hodnotami niektorých syntetických polymérov. Problémom však zostáva citlivosť bariérových vlastností na relatívnu vlhkosť; ich stabilizácia si vyžaduje kombináciu s hydrofóbnymi nátermi, s polárno-nepolárnymi laminátmi alebo s chemickou modifikáciou povrchu.

Polymérne nanokompozity a technické aplikácie

Nanocelulóza slúži ako výstužná zložka v polymérnych matriciach (PLA, PHA, PCL, PVA, škrob, epoxidové a akrylátové živice). Vzhľadom na vysoký modul pružnosti nanofibríl aj pri nízkej objemovej frakcii dochádza k výraznému zlepšeniu mechanických vlastností – pevnosti, modulu, húževnatosti – pri zachovaní nízkej hmotnosti kompozitu.

V technickej praxi sa uplatňujú aj rôzne funkčné modifikácie:

- nanocelulóza ako nosič kovových nanočastíc (Ag, Cu, Au) pre antimikrobiálne povlaky a senzory,
- magnetické kompozity s Fe_3O_4 pre separáciu ťažkých kovov z vody,
- vodivé kompozity s uhlíkovými nanorúrkami alebo grafénom pre flexibilnú elektroniku,
- kompozity s ílmi či oxidmi kremíka pre zlepšené bariérové a tepelnoizolačné vlastnosti.

Biomedicínske a farmaceutické aplikácie

Bakteriálna nanocelulóza (BNC) má mimoriadny význam v biomedicíne vďaka svojej čistote, tvarovej stálosti, vysokej nasiakavosti a biokompatibilite.

Používa sa ako:

- krytie rán pri popáleninách a trofických vredoch (udržiavanie vlhkého prostredia, ochrana pred infekciou),
- nosič pre tkanivové inžinierstvo chrupaviek, kože a ciev,
- nosič liečiv (antimikrobiálne, protizápalové látky) s riadeným uvoľňovaním,
- komponent pre umelé rohovky alebo membrány v regeneratívnej medicíne.

Nanokryštalická celulóza a nanofibrilárna celulóza sa používajú v tabletačných formách (ako plnivá a disintegračné činidlá), v hydrogéloch, očných kvapkách a kozmetických formuláciách (stabilizátory emulzií, reologické modifikátory). Všetky tieto aplikácie vyžadujú starostlivú kontrolu čistoty, endotoxínového profilu a rezíduí chemikálií v súlade s farmaceutickými normami.

Elektronika a funkčné materiály

V oblasti elektroniky sa nanocelulóza využíva najmä ako flexibilný, transparentný a tepelne stabilný substrát:

- nosič pre transparentné vodiace vrstvy (ITO, Ag nanodrôty, PEDOT:PSS),
- základ pre ohybné displeje, senzory a batériové separátory,
- akustické membrány v reproduktoroch s nízkym tlmením a vysokou tuhosťou (najmä BNC).

Vďaka nízkej tepelnej rozťažnosti a možnosti kombinácie s vodivými polymérmi a nanočasticami vznikajú konštrukcie, ktoré umožňujú výraznú miniaturizáciu a ohybnosť elektronických zariadení.

Diskusia

Výsledky experimentálnych prác na VÚPC potvrdzujú, že planétové guľové mletie predstavuje relevantnú alternatívu k vysokotlakovej homogenizácii pri príprave MFC v laboratórnych a poloprevádzkových podmienkach. Kľúčovým faktorom je adekvátna predúprava vlákniny - dosiahnutý stupeň mletia 92 °SR na Jokro mlyne a vysoký podiel krátkych vlákien (< 0,2 mm) sú predpokladom efektívneho prenosu mechanickej energie na mikrofibrilárnu úroveň. Kombinácia s ultrazvukovou homogenizáciou ďalej znižuje priemer fibríl a vedie k homogénnejšej suspenzii.

Z energetického a environmentálneho hľadiska je atraktívna integrácia mechanického mletia s enzymatickou alebo biologickou predúpravou. Enzymatická predúprava umožňuje skrátiť čas mechanickej fibrilácie a znížiť príkon na jednotku produkcie, avšak vyžaduje nákladné enzymatické prípravky a citlivé riadenie procesných podmienok. Biologická predúprava hubami bielej hniloby, hoci časovo náročná, prináša možnosť spracovania nízkohodnotných lignocelulózových odpadov na materiál vhodný pre výrobu nanocelulózy, a to bez použitia agresívnych chemikálií.

Chemické metódy, najmä kyslá hydrolýza a TEMPO oxidácia, umožňujú veľmi presnú kontrolu nad morfológiou a povrchovou chémiou produktu, čo je kľúčové pre high-tech aplikácie v elektronike, fotonike, či biomedicíne. Sú však spojené s vyššími nárokmi na bezpečnosť práce, likvidáciu odpadov a investície do čistiacich operácií. Pri priemyselnom škálovaní sa preto hľadajú kompromisné schémy, ktoré minimalizujú množstvo chemikálií a maximalizujú ich recykláciu v uzavretých okruhoch.

Bakteriálna nanocelulóza zostáva z hľadiska vlastností „zlatým štandardom“ medzi celulózovými nanomateriálmi, jej rozšírenie však limituje nízka objemová produktivita a problémy so šmykovým namáhaním v intenzívne miešaných bioreaktoroch. Priemyselné koncepty preto smerujú k membránovým bioreaktorom, rotačným bioreaktorom a genetickej optimalizácii producentov s cieľom zvýšiť produkciu na jednotku objemu a času bez straty kvality syntetizovanej celulózy.

Z aplikačného hľadiska sa čoraz viac presadzuje komplexný prístup, pri ktorom nanocelulóza neplní iba pasívnu výstužnú alebo bariérovú funkciu, ale je aj nosičom ďalších funkcií (vodivosť, antimikrobiálnosť, katalytická aktivita, selektívne sorpčné vlastnosti). To kladie zvýšené nároky na precíznu kontrolu povrchovej chémie, veľkostnej distribúcie a štruktúry materiálu od nanoúrovne po makroskopickú úroveň.

Záver

Príprava nanocelulózy sa nachádza na rozhraní viacerých technologických prístupov - mechanického, chemického, enzymatického a biologického, z ktorých každý ponúka špecifické výhody a limitácie. Mechanická fibrilácia v planétovom guľovom mlyne, overená na VÚPC, predstavuje energeticky prijateľnú a technicky flexibilnú cestu pre laboratórnu a poloprevádzkovú výrobu mikrofibrilovanej celulózy s rozmermi pod 100 nm.

Chemické metódy, predovšetkým kyslá hydrolýza a TEMPO-oxidácia, umožňujú pripraviť nanokryštalickú a nanofibrilárnu celulózu s veľmi dobre definovanou morfológiou a povrchovou chémiou, avšak za cenu vyššej environmentálnej záťaže a potreby sofistikovaných čistiacich procesov. Enzymatická predúprava ponúka kompromisné riešenie, keďže znižuje energetickú náročnosť mechanických krokov a súčasne obmedzuje používanie agresívnych chemikálií.

Biologická predúprava lignocelulózovej suroviny hubami bielej hniloby predstavuje „zelenú“ alternatívu ku klasickej chemickej delignifikácii. Umožňuje efektívne spracovanie agrárnych a lesných zvyškov na vlákninu vhodnú na ďalšiu mechanickú alebo chemickú izoláciu nanocelulózy. Výzvou zostáva skracovanie času predúpravy, potlačenie nežiaducich celulolytických aktivít a škálovanie procesov do priemyselného meradla.

Bakteriálna nanocelulóza je materiál s najvyšším aplikačným potenciálom v biomedicíne a high-tech elektronike vďaka svojej čistote, mechanickej integrite a možnosti tvarovania počas syntézy. Kľúčovým cieľom ďalšieho výskumu je zníženie výrobných nákladov prostredníctvom optimalizácie kmeňov, kultivačných podmienok a reaktorových konceptov.

Budúci vývoj v oblasti nanocelulózy bude pravdepodobne smerovať k:

- integrácii viacerých predúpravných prístupov (enzymatických, biologických a mechanických) do hybridných technologických schém,
- využitiu odpadových a vedľajších lignocelulózových tokov ako vstupnej suroviny,
- intenzívnejšiemu využitiu chemickej a biochemickej funkcionalizácie povrchu pre špecifické aplikácie (senzory, katalyzátory, inteligentné obaly),
- systematickému hodnoteniu environmentálnych dopadov (LCA) a ekonomickej efektívnosti (TEA) jednotlivých procesných variantov.

Nanocelulóza má potenciál stať sa jedným z kľúčových materiálov cirkulárnej bioekonomiky, za predpokladu, že sa podarí úspešne preniesť laboratórne a poloprevádzkové technológie do priemyselnej praxe, pričom sa zachová environmentálna a ekonomická udržateľnosť.

Poďakovanie

"Táto štúdia bola financovaná Európskou komisiou v rámci projektu LignoSilva Upgrade [Grant Agreement #101059552] v rámci akcie Horizon Europe Teaming for Excellence."

Zoznam použitých zdrojov

BALAN, R., ANTCZAK, A., BRETHAUER, S., ZIELENKIEWICZ, T. & STUDER, M. (2020): Steam explosion pretreatment of beechwood. Part 1: Comparison of the enzymatic hydrolysis of washed solids and whole pretreatment slurry at different solid loadings. In *Energies*, 13 (14), 3653. doi.org/10.3390/en13143653

BOHÁČEK, Š., KUŇA, V., BALBERČÁK, J. & JANDOVÁ, A. (2024): Increasing the efficiency of enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials by freezing pretreatment. In *Wood Research*, 69 (2), 187–195. doi.org/10.37763/wr.1336-4561/69.2.187195

BOHÁČEK, Š., PAŽITNÝ, A., HALAJ, M., BALBERČÁK, J. & KUŇA, V. (2020): Freeze-thaw pretreatment of poplar sapwood dust. In *Wood Research*, 65 (6), 905–916. doi.org/10.37763/wr.1336-4561/65.6.905916

BOHÁČEK, Š., PAŽITNÝ, A. & HANDLOVSKÁ, M. (2022): Intensification of the freeze-thaw pretreatment of disintegrated poplar wood. In *Wood Research*, 67 (6), 953–965. doi.org/10.37763/wr.1336-4561/67.6.953965

CZAJA, W., KRYSTYNOWICZ, A., BIELECKI, S. & BROWN, R.M. Jr. (2006): Microbial cellulose—The natural power to heal wounds. In *Biomaterials*, 27 (2), 145–151. doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.07.035

HALAJ, M., BOHÁČEK, Š., PAŽITNÝ, A., STANKOVSKÁ, M. & RUSS, A. (2022): Methods of preparation of nanofibrillated cellulose for special filter papers with effective air filtration. Short notes. In *Wood Research*, 67 (2), 340–347. doi.org/10.37763/wr.1336-4561/67.2.340347

IGUCHI, M., YAMANAKA, S. & BUDHIONO, A. (2000): Bacterial cellulose—A masterpiece of nature's arts. In *Journal of Materials Science*, 35, 261–270. doi.org/10.1023/A:1004775229149

KLEMM, D., HEUBLEIN, B., FINK, H.-P. & BOHN, A. (2005): Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. In *Angewandte Chemie International Edition*, 44 (22), 3358–3393. doi.org/10.1002/anie.200460587

KLEMM, D., KRAMER, F., MORITZ, S., LINDSTRÖM, T., ANKERFORS, M., GRAY, D. & DORRIS, A. (2011): Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. In *Angewandte Chemie International Edition*, 50 (24), 5438–5466. doi.org/10.1002/anie.201001273

MAŚLAK, P., PRZYBYŁEK, G. (2024): The method for assessing the causes of damage to a bearing in a rotary air preheater. In *Energies*, 17 (24), 6490. doi.org/10.3390/en17246490

PAŽITNÝ, A., HALAJ, M., RUSS, A., BOHÁČEK, Š., IHNÁT, V., SKOTNICOVÁ, I. & ŠUTÝ, Š. (2022): Steam explosion and steam extrusion pretreatment as auxiliary methods

for concentration enhancement of monosaccharides from hydrolysates based on the selected lignocellulosic materials. In *Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly*, 153 (11), 1077–1085. doi.org/10.1007/s00706-022-02925-9

PAŽITNÝ, A., RUSS, A., BOHÁČEK, Š., STANKOVSKÁ, M., IHNÁT, V. & ŠUTÝ, Š. (2019): Various lignocellulosic raw materials pretreatment processes utilizable for increasing holocellulose accessibility for hydrolytic enzymes. Part II. Effect of steam explosion temperature on beech enzymatic hydrolysis. In *Wood Research*, 64 (3), 437–448. https://www.woodresearch.sk/cms/various-lignocellulosic-raw-materials-pretreatment-processes-utilizable-for-increasing-holocellulose-accessibility-for-hydrolytic-enzymes-part-ii-effect-of-steam-explosion-temperature-on-beech-enzyma/

PÉREZ-MUÑOZ, C., MEDINA, F., SIMONET, A. & SUFFO, M. (2026): PLA–vine cellulose biocomposites from pruning waste: Design, fabrication and biocompatibility for biomedical applications. In *Applied Sciences*, 16 (9), 4250. doi.org/10.3390/app16094250

SISODIA, R., DAS, P.P. & CHAUDHARY, V. (2024): Natural and synthetic biopolymers: Classification and fundamental aspects of bionanocomposites. In *Advances in Bionanocomposites*, 3–16. doi.org/10.1016/B978-0-323-91764-3.00017-6

TIŠMA, M., ŽNIDARŠIČ-PLAZL, P., ŠELO, G., TOLJ, I., ŠPERANDA, M., BUCIĆ-KOJIĆ, A. & PLANINIĆ, M. (2021): *Trametes versicolor* in lignocellulose-based bioeconomy: State of the art, challenges and opportunities. In *Bioresource Technology*, 330, 124997. doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124997

WANG, B., LI, P., SHANGGUAN, L., MA, J., MAO, K., ZHANG, Q., WANG, Y., LIU, Z. & MAO, K. (2018): A novel bacterial cellulose membrane immobilized with human umbilical cord mesenchymal stem cells-derived exosome prevents epidural fibrosis. In *International Journal of Nanomedicine*, 13, 5257–5273. doi.org/10.2147/IJN.S167880

Summary

Preparation of nanocellulose: a review of methods, properties and applications

Nanocellulose represents a group of cellulose-based nanomaterials with at least one dimension in the 1-100 nm range, combining outstanding mechanical properties, biodegradability and renewable origin. This paper provides a comprehensive review of the current state of knowledge on nanocellulose preparation methods: mechanical, chemical, enzymatic and biological, with a focus on experimental results obtained at the Pulp and Paper Research Institute (VÚPC, Bratislava).

The performance of planetary ball milling (Emax mill, 1800 rpm, 10 min, max. 70 °C) as an alternative to high-pressure homogenisation was verified, achieving fibrillation below 100 nm in kraft-bleached pulp pre-refined to 92 °SR. Acid hydrolysis and TEMPO oxidation for the preparation of nanocrystalline cellulose (NCC) and cellulose nanofibrils (CNF) are discussed, as well as enzymatic pre-treatment approaches and the potential of white-rot fungi - particularly Trametes versicolor, Fomes fomentarius and Pleurotus ostreatus - as eco-friendly alternatives to chemical lignin removal.

Bacterial nanocellulose (BNC) synthesised by Komagataeibacter xylinus is characterised by a crystallinity of 80- 90%, a degree of polymerisation up to 10,000, and an extraordinary water-holding capacity, making it indispensable in biomedical and high-tech applications. The results confirm that integrating biological pre-treatment with mechanical milling offers

a viable route to reduced energy consumption and improved environmental sustainability in nanocellulose production.

Kontaktná adresa

Ing. Štefan Boháček, PhD.

Výskumný ústav papiera a celulózy, a.s.

Dúbravská cesta 14

841 04 Bratislava, Slovensko

bohacek@vupc.sk

Pohľad na súčasnosť a budúcnosť celulózo-papierenského priemyslu

Štefan Šutý, Veronika Jančíková, Matúš Majerčiak, Ida Skotnicová,
Aleš Ház, Veronika Majová, Radko Tiňo, Katarína Vizárová
Oddelenie dreva, celulózy a papiera, Ústav prírodných a syntetických polymérov, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, stefan.suty@stuba.sk

DOI: doi.org/10.37763/proceedings.sppc.2026.47-59

Abstrakt

V roku 2013 definovala Konfederácia európskeho papierenského priemyslu koncept hlbokoeutektických rozpúšťadiel ako jednu z ôsmich prelomových technológií s potenciálom radikálne transformovať globálnu výrobu buničiny. Hlbokoeutektické rozpúšťadlá boli pred viac ako dekádou označené za technologický míľnik, ktorý má nahradiť energeticky najnáročnejšie časti výroby buničiny a papiera. Táto inovatívna metóda nízkoteplotnej frakcionácie biomasy predstavuje energeticky efektívnu alternatívu k tradičným, konvenčným procesom, akým je napríklad sulfátový proces. Po trinástich rokoch od predstavenia tejto vízie sa zameriavame na kritické zhodnotenie prechodu tejto technológie z laboratórneho meradla do reálnej aplikačnej roviny. Príspevok prináša akademický pohľad na aktuálne technologické bariéry a súčasne prezentuje výsledky vedecko-výskumnej činnosti Oddelenia dreva, celulózy a papiera na FCHPT STU v Bratislave. Cieľom práce je analyzovať súčasný stav vývoja hlbokoeutektických rozpúšťadiel, načrtnúť budúce smerovanie odvetvia a prepojiť vedecké poznatky s potrebami priemyselnej praxe a moderného technického vzdelávania.

Kľúčové slová: hlbokoeutektické rozpúšťadlá; energetická efektivita; udržateľná výroba celulózy; prelomové technológie v celulózo-papierenskom priemysle, lignín, LignoBoost, LignoForce

Úvod

Celulózo-papierenský priemysel v Európe predstavuje jeden z kľúčových pilierov hospodárstva EÚ. S ročným obratom približne 75 miliárd eur, štvrtinovým podielom na svetovom trhu a priamym zamestnávaním viac ako 185 000 pracovníkov v 520 spoločnostiach, zohráva toto odvetvie nezastupiteľnú úlohu v globálnom ekonomickom reťazci. Súčasne sa však nachádza pod narastajúcim tlakom environmentálnych cieľov Európskej komisie, ktoré boli definované v strategických zámeroch z marca 2011. Tie ukladajú priemyslu ambicióznu povinnosť znížiť emisie CO2 o 80 % do roku 2050.

V reakcii na tieto výzvy spustil papierenský priemysel v novembri 2011 vlastný plán do roku 2050, ktorého cieľom bola nielen dekarbonizácia, ale aj zvýšenie pridanej hodnoty sektora o 50%. Kľúčovým nástrojom na dosiahnutie tejto vízie sa stal projekt „Two Team Project“ iniciovaný Konfederáciou európskeho papierenského priemyslu (CEPI). V rámci tejto celoročnej súťaže pracovali dva tímy zložené z vedcov, priemyselných lídrov a externých expertov na identifikáciu prelomových konceptov, ktoré by umožnili radikálnu zmenu fungovania celého odvetvia.

Táto iniciatíva nadväzovala na skôr formulovanú koncepciu lignocelulózovej biorafinérie, ktorá predstavuje prechod tradičného celulózo-papierenského priemyslu na

model obehového hospodárstva. Umožňuje spracovať drevnú biomasu na široké spektrum produktov s vyššou pridanou hodnotou, čím výrazne zvyšuje ekonomickú stabilitu podnikov a nahrádza fosílne suroviny. Dôvodom je, že tradičná výroba papiera a celulózy má často nízke marže. Biorafinérie umožňujú vyrábať aj cenné biochemikálie, bioplasty, nanomateriály, farmaceutiká a biopalivá, ktoré výrazne zvyšujú príjmy. Pričom ide o kaskádové využitie surovín, kde drevná hmota sa nespaľuje ani nevyhadzuje, ale jej jednotlivé zložky (celulóza, hemicelulóza a lignín) sa postupne vyťažia a maximálne zhodnotia.

Hlavné transformačné oblasti v praxi:

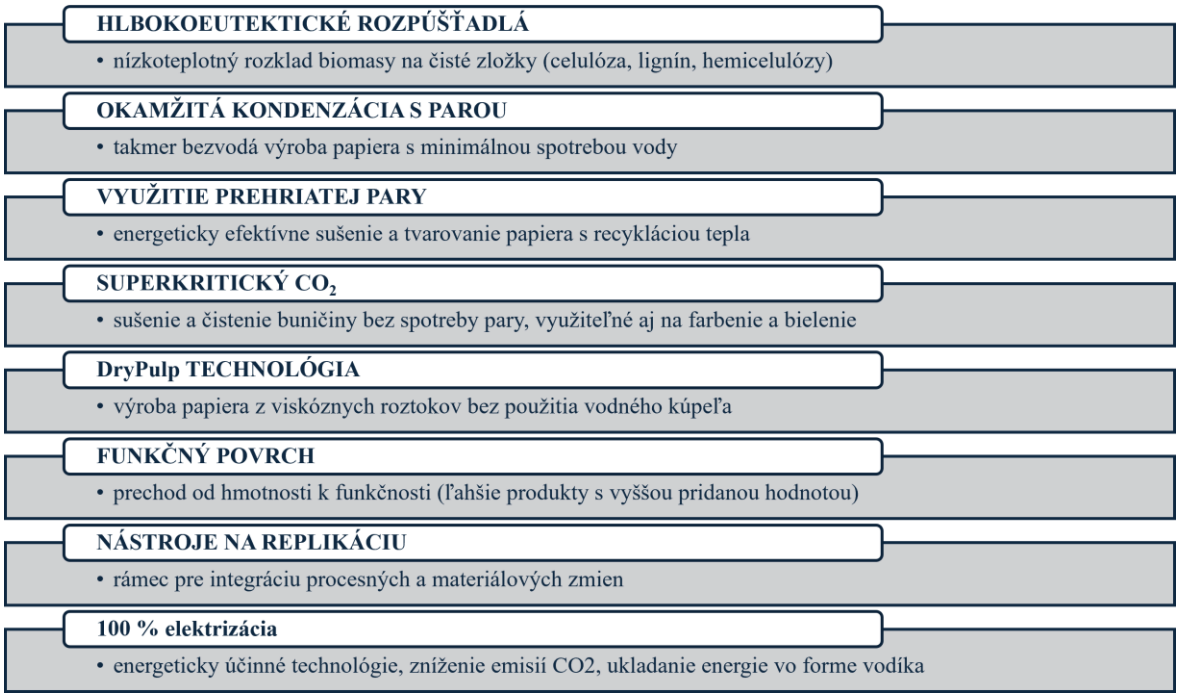
- **Využitie lignínu:** Až donedávna bol lignín vnímaný len ako lacné palivo. V modernej biorafinérii slúži ako polyaromatická surovina na výrobu lepidiel, živíc, uhlíkových vlákien či prísad do stavebných materiálov.
- **Rafinácia a spracovanie hemicelulóz:** Hemicelulózy možno oddeliť pred samotným varením buničiny a premeniť ich na xylitol (náhradný cukor), kyselinu mliečnu či bioetanol.
- **Vývoj udržateľných obalov:** S rastúcim tlakom na redukciu plastov sa celulózky preorientovávajú na výrobu biodegradovateľných obalových materiálov na báze papiera s pokročilými vlastnosťami.

Prelomová technológia transformácie celulózo-papierenského priemyslu

Two Team Project

V roku 2013 bolo v Bruseli predstavených osem víťazných technologických konceptov, ktoré mali poskytnúť riešenia pre udržateľnú budúcnosť európskeho papierenského sektora. Tento súbor inovácií predstavuje kombináciu úplne nových výskumných zistení a transferu technológií z iných priemyselných odvetví (Obr.1).

Obr.1. Technologické koncepty pre udržateľnú budúcnosť európskeho celulózo-papierenského sektora *(Two Team Project)*



Za najperspektívnejšiu inováciu bol označený koncept hlbokoeutektických rozpúšťadiel (DES). Táto technológia predstavuje úplne nový prístup k frakcionácii biomasy, ktorý prebieha pri nízkych teplotách a má potenciál nahradiť energeticky najnáročnejšie časti súčasných výrobných procesov, predovšetkým konvenčný sulfátový proces. Hoci DES preukázali v laboratórnom meradle pozoruhodné výsledky, ich transfer do priemyselnej praxe ostáva predmetom intenzívneho vedeckého skúmania. Predkladaný príspevok reflektuje trinásťročný vývoj v tejto oblasti z akademického pohľadu. Zameriava sa na aktuálne technologické bariéry a výzvy spojené s vývojom nových postupov, pričom vychádza z vedecko-výskumných a vzdelávacích aktivít realizovaných na Oddelení dreva, celulózy a papiera FCHPT STU v Bratislave. Príspevok analyzuje súčasný stav poznania a načrtáva budúce smerovanie výskumu v kontexte potrieb moderného celulózo-papierenského priemyslu.

Hlbokoeutektické rozpúšťadlá (z angl. Deep Eutectic Solvents) predstavujú jednu z najvýznamnejších inovácií v oblasti zelenej chémie za posledné dve desaťročia. Hoci sa v priemyselnom kontexte papiera a celulózy začali intenzívne skloňovať po roku 2013, ich vedecký základ bol položený skôr. Zmesi alebo systémy s nízkoteplotnými fázovými prechodmi sú vedeckej komunite známe už od konca devätnásteho storočia. K zásadnému prelomu došlo v roku 2003, keď Andrew Abbott a jeho tím zaviedli termín „hlbokoeutektické rozpúšťadlá“ (DES), kedy opísali unikátne vlastnosti zmesi cholín chloridu a močoviny (Abbott a kol. 2003). Pôvodne boli DES skúmané ako lacnejšia a ekologickejšia alternatíva k iónovým kvapalinám. Prvú definíciu DES sformulovala o rok neskôr skupina vedená Smithom, ktorá sa snažila preskúmať a vysvetliť ich rozdiely od iónových kvapalín a tým rozlíšiť tieto dva pojmy (Smith a kol. 2014).

Po tomto objave boli DES pôvodne klasifikované do štyroch primárnych typov na základe ich chemického zloženia (iónové DES). Typ I: kvartérna amóniová soľ + halogenid kovu (cholín chlorid + CuCl2); Typ II: kvartérna amóniová soľ + hydratovaný halogenid kovu

(cholín chlorid + FeCl3.6H2O); Typ III: kvartérna amóniová soľ + rôzne donory vodíkových väzieb, ako sú amidy alebo karboxylové kyseliny (najštudovanejšie: cholín chlorid + močovina); Typ IV: chloridy kovov + donor vodíkových väzieb (chlorid zinočnatý + glycerol). S postupom výskumu bola identifikovaná piata kategória DES: Typ V – neiónové molekulárne zmesi vytvorené silnou vodíkovou väzbou bez kvartérnych amóniových solí alebo halogenidov kovov (Jančíková a kol. 2026).

DES vo všeobecnosti predstavujú systémy tvorené zmesou dvoch alebo viacerých zložiek, ktoré sú v stanovenom molárnom pomere charakteristické výrazným poklesom teploty topenia v porovnaní s teplotou topenia ich čistých zložiek. Vznik DES je založený na intermolekulových interakciách medzi dvoma základnými zložkami: HBA (akceptor vodíkových väzieb – kvartérna amóniová soľ) a HBD (donor vodíkových väzieb – močovina, organické kyseliny, cukry). Po zmiešaní zložiek dochádza k vytvoreniu silnej siete vodíkových väzieb medzi HBA a HBD. Táto interakcia vedie k delokalizácii náboja a k narušeniu pôvodnej kryštálovej štruktúry tuhých látok. V dôsledku týchto väzieb sa výrazne zníži mriežková energia systému, čo spôsobí, že zmes prechádza do kvapalného stavu pri oveľa nižšej teplote, než by zodpovedalo ideálnemu správaniu zmesí (Jablonský a kol. 2022).

V oblasti spracovania biomasy nastal zlom okolo roku 2011, kedy sa začalo experimentovať s ich schopnosťou selektívne rozpúšťať lignín a hemicelulózy pri zachovaní integrity celulózového vlákna. Práve táto selektivita v kombinácii s nízkou toxicitou viedla k tomu, že ich CEPI v roku 2013 zaradila na vrchol rebríčka prelomových technológií (CEPI, 2013). DES si získali pozornosť v celulózovo-papierenskom priemysle predovšetkým vďaka nasledujúcim vlastnostiam: ekologický profil (na rozdiel od tradičných organických rozpúšťadiel sú DES často biologicky odbúrateľné, netoxické a nehorľavé); energetická nenáročnosť (procesy delignifikácie môžu prebiehať pri teplotách pod 100 °C a za atmosférického tlaku, čo dramaticky znižuje náklady v porovnaní so sulfátovým procesom vyžadujúcim vysoký tlak a teploty nad 160 °C); dizajnovateľnosť (vlastnosti DES - viskozitu, hustotu, pH je možné prispôsobiť konkrétnemu typu biomasy zmenou pomeru alebo typu zložiek); multifunkčnosť (okrem výroby primárnej buničiny sa skúmajú pri recyklácii papiera na efektívne odstraňovanie tlačiarenských farieb a odstraňovanie kontaminantov bez degradácie vlákien) (Chrvalová a kol. 2025).

Budúci výhľad odvetvia sa vyznačuje intenzívnou vedecko-výskumnou činnosťou zameranou na preklenutie priepasti medzi laboratórnymi výsledkami a kontinuálnou priemyselnou prevádzkou. Súčasné smerovanie výskumu sa koncentruje na tri kritické oblasti: selektivita a toxicita: optimalizácia zloženia pre konkrétne typy biomasy a zabezpečenie úplnej biologickej odbúrateľnosti všetkých komponentov; recyklovateľnosť a regenerácia: vývoj energeticky nenáročných metód spätnej izolácie rozpúšťadiel, čo je kľúčom k ekonomickej udržateľnosti celého cyklu; technologické inovácie: rozširujúce sa využitie DES v membránových technológiách a pri vývoji nových separačných procesov (Jančíková a kol. 2024).

Priemyselná implementácia a komercializácia technológií s DES

Formovanie strategických partnerstiev medzi akademickými inštitúciami, ako je STU v Bratislave, a priemyselnými lídrami je nevyhnutným predpokladom pre úspešné prekonanie zostávajúcich technologických bariér a plnú integráciu DES do moderných biorafinérií. Prechod od laboratórneho výskumu k priemyselnej aplikácii predstavuje kritickú fázu v životnom cykle každej novej chemickej technológie. DES a ich prírodné alternatívy

(NADES) dnes stoja presne na tejto hranici. Hoci sa väčšina publikovaných aplikácií stále nachádza vo fáze poloprevádzkových (pilotných) projektov, na trhu už etablované korporácie a agilné "deep-tech" startupy aktívne implementujú tieto systémy do reálnej výroby. Tento posun je poháňaný nielen snahou o zníženie prevádzkových nákladov, ale najmä bezprecedentným tlakom na dekarbonizáciu priemyslu, znižovanie emisií VOC a napĺňanie cieľov cirkulárnej ekonomiky.

Spracovanie biomasy, papiera a udržateľných materiálov

Využitie prírodných DES (NADES) otvára úplne nové možnosti aj v oblasti spracovania biomasy a v papierenskom priemysle, kde je kľúčová schopnosť týchto látok efektívne rozbíjať silné vodíkové väzby v lignocelulózových materiáloch. V rámci európskych konzorcií existujú pilotné prevádzky na frakcionáciu lignocelulózy. DES sa používajú na oddelenie lignínu od celulózy, čo umožňuje výrobu bioplastov a papiera s nižšou energetickou náročnosťou.

Pravdepodobne najvýznamnejšou iniciatívou v tomto smere je európsky projekt PROVIDES pod vedením holandského inštitútu ISPT. Konzorcium vyvinulo prevratnú technológiu na báze NADES, ktorá dokáže rozpustiť lignín a hemicelulózy pri teplotách pod 100 °C. Tento postup úspešne prešiel laboratórnymi testami a smeruje k pilotným linkám. Cieľom tohto projektu je znížiť energetickú náročnost výroby celulózy o 40 % a emisie CO2 o 50 %. Jeho hlavným prínosom je nahradenie tradičného, energeticky náročného sulfátového procesu, pričom umožňuje získať mimoriadne čistý lignín, ktorý sa dá ďalej komerčne využiť ako surovina pre bioplasty namiesto jeho bežného spaľovania.

Priamym pokračovaním projektu PROVIDES je priemyselne orientovaný projekt PRIDES, ktorého hlavným cieľom je aplikácia NADES v papierenskom a drevospracujúcom priemysle. Zatiaľ čo predchádzajúci projekt PROVIDES úspešne identifikoval stovky nových DES a preukázal, že dokážu rozpustiť lignín pri nízkych teplotách v laboratóriu, PRIDES mal za úlohu optimalizovať procesy so zameraním na regeneráciu a spätné získavanie rozpúšťadiel, čo je kritický bod pre ekonomickú udržateľnosť celej technológie. Okrem toho chcú zabezpečiť, aby získaná celulóza a lignín mali dostatočnú kvalitu pre priemyselné využitie (napr. na výrobu papiera alebo biochemikálií). Projekt PRIDES posúva celú metodiku z laboratórií do poloprevádzkových závodov a kladie si za cieľ znížiť spotrebu energie o 40 % (nízke prevádzkové teploty a tlaky), zníženie emisií CO_2 až o 80 % a využitie “zelených” surovín. Do tohto konzorcia sa zapojili najväčší hráči v európskom papierenskom priemysle, ako sú Mondi, Sappi, Stora Enso, Valmet a Mayr-Melnhof Karton, pričom výskumné kapacity dopĺňajú inštitúcie ako fínske centrum VTT či University of Twente (ISPT 2015), (ISPT 2019), (ISPT 2023).

V tesnom závese za papierenským priemyslom napreduje oblasť udržateľných materiálov prostredníctvom projektu BIOPOLI. Táto iniciatíva slúži ako aplikačný most pre technológie firmy Scionix, ktorá vďaka svojej tonovej produkcii dodáva DES priamo na priemyselné testovanie do papierní. V rámci týchto testov sa DES úspešne využívajú ako ekologická náhrada chemikálií pri čistení recyklovaného papiera (tzv. de-inking) a pri nanášaní ochranných povrchových vrstiev. Projekt BIOPOLI sa primárne zameriava na extrakciu prírodných polymérov, ako je celulóza, chitín z pancierov kôrovcov alebo lignín. Tradičné plasty sú založené na rope. BIOPOLI hľadá spôsoby, ako rozpúšťať a tvarovať biopolyméry bez poškodenia ich štruktúry, aby sa z nich dali vyrobiť ekologické obaly alebo textilné vlákna Významným cieľom projektu je tiež nahradenie toxických ftalátových zmäkčovadiel v plastoch novými, netoxickými a plne odbúrateľnými DES plastifikátormi.

Celý európsky ekosystém dopĺňa rozsiahly projekt Bionanopolys financovaný z programu Horizon 2020, ktorý vytvoril sieť štrnástich pilotných prevádzok po celej Európe. Niekoľko z týchto liniek sa špecializuje výhradne na extrakciu nanocelulózy a nanolignínu z poľnohospodárskeho odpadu pomocou DES, čím demonštruje ich ekonomickú životaschopnosť pri výrobe bionanomateriálov pre kozmetiku, textil a obalový priemysel. V oblasti čistenia priemyselných zariadení zasa pôsobí startup Deep Purge, ktorý využíva špecifické biodegradovateľné DES na odstraňovanie odolných nánosov polymérov a farieb z výrobných aparátov.

Inovačné úsilie dopĺňajú aj príbuzné technologické trendy, aké reprezentuje napríklad fínska spoločnosť Metsä Spring. Vo svojom pilotnom závode v Äänekoski vyvinuli technológiu výroby textilného vlákna Kuura, ktorá síce primárne využíva nové typy iónových kvapalín na báze technológie Ioncell, no spočíva na identickom princípe ako systémy DES – zaisťuje ekologické rozpúšťanie celulózy bez použitia vysoko toxického sírouhlíka. Dlhodobý potenciál týchto technológií navyše smeruje k vzájomnej konvergencii oboch odvetví. Hoci spoločnosti ako DEScycle primárne riešia kovy a projekty ako BIOPOLI spracovanie biomasy, vyvinuté postupy separácie zložiek nájdu v blízkej budúcnosti uplatnenie pri recyklácii komplexných kompozitných materiálov, kde sú kovové konštrukčné prvky pevne spojené s bioplastmi, čo predstavuje dôležitý krok vpred pre globálne odpadové hospodárstvo.

Medzinárodné centrá a pilotné prevádzky pre škálovanie DES

V oblasti celulózo-papierenského a drevárskeho priemyslu sa prechod od laboratórnych experimentov k reálnym poloprevádzkovým aplikáciám s využitím DES momentálne nachádza v kľúčovej, realizačnej fáze. Hoci svetovému trhu z hľadiska objemu produkcie stále jednoznačne dominuje klasický sulfátový (kraft) proces, nadnárodné inovačné ekosystémy formujú konkrétne technologické uzly a špecializované pilotné haly. Na týchto miestach sa technológia DES už reálne škáluje z mililitrových objemov do tonových kapacít.

Jedným z najvýznamnejších miest pre pilotné testovanie DES systémov v európskom priestore je Bio Base Europe Pilot Plant (BBEPP) v belgickom Gente. BBEPP funguje ako nezávislá, otvorená inovačná platforma, ktorá disponuje komplexným technologickým vybavením na frakcionáciu biomasy v tonových množstvách. Práve tu mnohé priemyselné konzorciá a partneri z významných projektov PROVIDES a PRIDES realizujú svoje kľúčové testy. Zariadenia v Gente umožňujú overovať stabilitu procesov, efektivitu oddelenia lignínu a následné čistenie celulózy v tisíclitrových reaktoroch, čo poskytuje inžinierom kritické dáta pre budúcu plnohodnotnú komerčnú prevádzku.

Ďalší pilier európskeho výskumu predstavuje nemecký inštitút Fraunhofer CBP (Centrum pre chemicko-biotechnologické procesy) v Leune. Tento inštitút prevádzkuje jednu z najmodernejších pilotných biorafinérií na svete. Hoci sa ich technologické portfólio primárne špecializuje na takzvané Organosolv procesy, ich univerzálne koncipované reaktorové linky boli modifikované aj na testovanie DES a iónových kvapalín. Prevádzka v Leune sa zameriava najmä na extrakciu čistého lignínu z drevnej štiepky, pričom jej súčasná kapacita umožňuje plynule spracovať až niekoľko stoviek kilogramov drevnej biomasy týždenne.

Významný posun v tejto oblasti nastáva aj mimo Európy, predovšetkým v Ázii. Čína momentálne masívne investuje do DES technológií, čo je priamym dôsledkom zavádzania nekompromisných environmentálnych regulácií v tamojšom papierenskom priemysle.

Výskumné uzly, na čele so Zhengzhou University, úspešne uvádzajú do prevádzky pilotné linky, ktoré využívajú DES na delignifikáciu netradičnej poľnohospodárskej biomasy, akou je pšeničná slama či ryžové šupky. Týmto prístupom Čína demonštruje vedúce postavenie v diverzifikácii vstupných surovín pre udržateľnú výrobu papiera.

V severskom regióne, ktorý je tradičnou baštou drevospracujúceho priemyslu, zohráva dominantnú úlohu fínske výskumné centrum VTT (Technical Research Centre). VTT prevádzkuje špecializované pilotné kapacity zamerané na pokročilé ekologické rozvlákňovanie, označované ako "deep eutectic pulping". Výskum na týchto linkách prebieha v tesnej koordinácii s fínskymi priemyselnými gigantmi, ako sú Metsä Group alebo Stora Enso. Hlavným cieľom testov vo VTT je exaktne monitorovať, ako prítomnosť DES ovplyvňuje mechanické vlastnosti a kvalitu výsledného papierenského vlákna, a zároveň vyvinúť energeticky optimálne metódy na rekuperáciu a uzavretie kolobehu rozpúšťadla v systéme. Snahy o transformáciu odvetvia uzatvára severoamerický kontinent prostredníctvom kanadskej organizácie InnoTech Alberta. Kanada, disponujúca rozsiahlym lesným bohatstvom, hľadá spôsoby, ako znižovať energetickú stopu spracovania dreva. Ich špičkovo vybavená pilotná hala umožňuje testovať alternatívne chemické procesy vrátane iónových kvapalín a DES pri podstatne nižších teplotách, než vyžadujú konvenčné priemyselné štandardy dosahujúce okolo 170 °C. Týmto spôsobom kanadské projekty významne prispievajú k overovaniu ekonomických a technologických limitov DES v celosvetovom meradle.

Bilancie projektov: Aktuálne výsledky a technologické limity

Zhodnotenie doterajších výstupov z projektu PRIDES prinieslo vedeckej i priemyselnej komunite cenné poznatky. Výskum definitívne potvrdil, že aplikácia DES umožňuje izolovať mimoriadne čistý a vysokokvalitný lignín, ktorý svojimi vlastnosťami ďaleko prekonáva vedľajšie produkty z konvenčných celulózok. Tento čistý lignín predstavuje cennú komoditu s obrovským potenciálom pre priamu náhradu syntetických fenolov pri výrobe priemyselných lepidiel, živíc a pokročilých kompozitných materiálov.

Na druhej strane však projekt narazil na komplexné inžinierske výzvy spojené s nahrádzaním obrovských, po desaťročia optimalizovaných Kraftových prevádzok. Hoci sú energetické úspory v laboratórnom meradle preukázateľné, regenerácia rozpúšťadla v makro-priemyselnom meradle a dosiahnutie mechanickej pevnosti celulózových vlákien porovnateľnej s tradičnými štandardmi si stále vyžadujú dodatočný výskum. Na základe týchto zistení sa konzorcium PRIDES rozhodlo nateraz upustiť od výstavby jednej centralizovanej pilotnej fabriky. Namiesto toho jednotliví priemyselní partneri, ako napríklad Mondi alebo Stora Enso, pokračujú vo vývoji samostatne. Využívajú pritom spoločne získanú databázu vedomostí pre interné aplikácie, primárne cielené na vývoj špeciálnych udržateľných obalových materiálov.

Tento pragmatický prístup odkrýva širšiu otázku, prečo v súčasnosti ešte nevidíme obrie fabriky spracovávajúce stovky ton biomasy denne pomocou DES. Prechod z tonových pilotných prevádzok na plnú komerčnú úroveň brzdia najmä dva zásadné technologické faktory:

Vysoká viskozita: Väčšina DES vykazuje pri bežných teplotách reologické vlastnosti podobné hustému sirupu. Táto vlastnosť extrémne komplikuje hydrodynamiku procesov – od energeticky náročného pumpovania cez potrubné systémy až po efektívne miešanie a prestup tepla vo veľkoobjemových nádržiach.

Ekonomika regenerácie rozpúšťadla: Zatiaľ čo v laboratórnych podmienkach je separácia celulózy a následné „vypranie“ rozpúšťadla vodou triviálnou záležitosťou, v priemyselnom meradle sa stáva jedným z hlavných technologických problémov. Pre opätovné použitie DES je nutné všetku pridanú vodu zo zmesi opäť odpariť, čo predstavuje energeticky nesmierne náročný proces, ktorý môže negovať primárne ekologické benefity technológie.

Výskum a aplikácia DES na FCHPT STU v Bratislave

V kontexte medzinárodného úsilia o integráciu DES do priemyselnej praxe zohráva na Slovensku dominantnú úlohu Oddelenie dreva, celulózy a papiera ktoré pôsobí v rámci Ústavu prírodných a syntetických polymérov na FCHPT STU v Bratislave. Pracovisko sa dlhodobo a systematicky venuje komplexnému zhodnoteniu lignocelulózovej biomasy. Výskum zameraný na DES a ich prírodné alternatívy - NADES tu predstavuje jednu z kľúčových strategických línií, ktoré priamo smerujú k rozvoju moderných biorafinérií a ekologizácii celulózo-papierenského odvetvia.

Laboratórny výskum na ODCP FCHPT STU je orientovaný na hľadanie nových, prelomových postupov frakcionácie lignocelulózových materiálov (najmä priemyselných drevín, ale aj druhotnej biomasy, kôry, jednoročných rastlín či poľnohospodárskych plodín) na ich základné štruktúrne zložky – celulózu, hemicelulózy a lignín. V laboratórnych podmienkach sa oddelenie zameriava na tri hlavné oblasti: Dizajn a optimalizácia nových zmesí: Príprava unikátnych binárnych a ternárnych (trojzložkových) DES/NADES systémov, najčastejšie na báze cholín chloridu v kombinácii s rôznymi HBD (ako sú kyselina mliečna, glycerol či glukóza). Výskum zahŕňa exaktné štúdium ich fyzikálno-chemických vlastností a dlhodobej izotermálnej stability. Delignifikácia lignocelulózových materiálov: Vývoj postupov na odstraňovanie lignínu a rozvlákňovanie drevnej hmoty a iných lignocelulózových materiálov. Selektívna extrakcia bioaktívnych látok: Využitie NADES na izoláciu cenných polyfenolických zlúčenín z kôry stromov a rastlinných materiálov. Bielenie buničiny: Integrácia DES priamo do bieliaceho cyklu buničiny, s cieľom plnohodnotne nahradiť konvenčné technológie.

Tab.1. Hlavné línie výskumu DES na ODCP FCHPT STU v Bratislave.

Výskumná oblasť	Publikácie
Fyzikálno-chemické vlastnosti DES	10.15376/biores.13.4.7545-7559; 10.15376/biores.13.3.5042-5051 10.1007/s10570-019-02322-2; 10.1016/j.molliq.2019.110991 10.15376/biores.17.3.3880-3882; 10.3390/en15249333 10.1016/j.molliq.2023.121731; 10.33263/BRIAC132.1672.167 10.1016/j.molliq.2023.122846; 10.1016/j.molliq.2023.123728
Frakcionácia, extrakcia a valorizácia biomasy	**10.15376/biores.10.4.8039-8047**; 10.15376/biores.12.4.7301-7310 10.15376/biores.12.3.6713-6722; 10.1016/j.jbiotec.2018.06.349 10.1007/s10570-019-02629-0; 10.3390/cryst10030217 10.3390/cryst10050402; 10.1016/j.molliq.2021.116691 10.3390/cryst10090800; 10.1515/gps-2021-0083 10.15376/biores.17.1.1232-1240; 10.33263/BRIAC133.261 10.3390/su152115343; 10.3390/su16020504 10.3390/pr12040653; 10.1016/j.microc.2024.110743
Bielenie a mechanické vlastnosti buničinových vlákien	10.15376/biores.12.4.7479-7486; 10.12841/wood.1644-3985.266.08 10.1515/gps-2021-0066; 10.1016/j.rechem.2024.101670 10.3390/pr13061930

Regenerácia DES a výroba nanomateriálov	10.3390/molecules24213978; 10.2478/acs-2022-0008 10.1016/j.molliq.2023.123645

Hore uvedená tabuľka sumarizuje hlavné výskumné smery ODCP na FCHPT STU v Bratislave v priamej súvislosti s vývojom DES/NADES a ich aplikáciou v biorafinériách, drevárskom a celulózo-papierenskom priemysle. Pre potreby tejto práce boli strategicky vybrané a do tabuľky (Tab.1.) zaradené tie najdôležitejšie a najcitovanejšie práce, ktoré najlepšie ilustrujú kľúčové technologické míľniky. Ide predovšetkým o prelomové štúdie zamerané na dlhodobú termálnu stabilitu zmesí, fyzikálno-chemické vlastnosti buničiny po delignifikácii, extrakciu a frakcionáciu biomasy a v neposlednom rade o najaktuálnejšie práce z rokov 2024 a 2025, ktoré otvárajú tému integrácie DES ako inovatívnych rozpúšťadiel do bieliaceho stupňa pri výrobe buničiny a papiera.

Výskum a aplikácia lignínu na FCHPT STU v Bratislave

Moderné technológie spracovania kraftového výluhu (tzv. čierneho lúhu) na lignín sa primárne zameriavajú na kyslú precipitáciu, ktorá umožňuje získať vysokokvalitný a čistý lignín. Tieto metódy premieňajú doterajší nízko hodnotný odpad na udržateľnú surovinu pre chemický a materiálový priemysel.

Medzi najvýznamnejšie technológie patria:

LignoBoost

LignoBoost (vyvinutý spoločnosťou Valmet) je celosvetovo najrozšírenejšia komerčná technológia. Proces: Čierny lúh sa najprv okyslí oxidom uhličitým, čím sa lignín zrazí. Následne sa prefiltruje, premýva kyselinou sírovou a opäť prefiltruje, aby sa znížil obsah minerálnych nečistôt (najmä sodíka). Prínosom okrem získania čistého lignínu pomáha celulózke uvoľniť kapacitu inak preťaženého regeneračnej kotla.

LignoForce

Systém vyvinutý výskumnou organizáciou FPInnovations a firmou NORAM Engineering. Hlavným rozdielom oproti LignoBoost je počiatočná oxidácia čierneho lúhu kyslíkom za zvýšenej teploty. Až potom nasleduje okysličenie. Oxidácia zlepšuje filtrovateľnosť zrazeného lignínu a zároveň eliminuje nepríjemné a zapáchajúce sírne plyny (zlúčeniny TRS). Výsledný produkt má nižší obsah popola a vyžaduje menej kyseliny.

Membránové technológie (Ultrafiltrácia a Nanofiltrácia)

Tieto separačné technológie sa často využívajú ešte pred samotným okyslením. Čierny lúh sa pretláča cez špeciálne keramické alebo polymérové membrány, ktoré selektívne oddeľujú veľké molekuly lignínu od ostatných zložiek lúhu. Tento proces umožňuje frakcionáciu (triedenie) lignínu podľa molekulovej hmotnosti a čistoty. Môže byť prevádzkované samostatne alebo ako predstupeň pre zníženie spotreby chemikálií v precipitačných jednotkách.

SLRP (Sequential Liquid-lignin Recovery)

Je pokročilá metóda extrakcie, pri ktorej sa v prvej fáze udržiava lignín v solvatovanom (tekutom) stave. To uľahčuje nepretržitú (kontinuálnu) prevádzku a efektívnejšie vymývanie nečistôt.

ALPHAs (Aqueous Lignin Purification with Hot Agents)

Riešenie, ktoré sa často kombinuje s technológiou SLRP a pracuje s vodnými roztokmi organických kyselín, výsledkom čoho je mimoriadne čistý kraftový lignín.

Extrahovaný lignín

Extrahovaný lignín sa uplatňuje ako udržateľná náhrada fosílnych palív, v stavebníctve, pri výrobe bioplastov, uhlíkových vlákien či ako prírodná prísada do asfaltu a lepidiel.

Jedno z ďalších výskumných oblastí na Oddelení dreva, celulózy a papiera Fakulty chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, je dlhodobo zameraná na materiálové zhodnotenie a chemickú transformáciu lignocelulózovej biomasy. Výskumné aktivity kolektívu sú orientované na napĺňanie princípov zelenej chémie a obehového hospodárstva (circular economy) prostredníctvom hľadania ekologických alternatív k syntetickým polymérom fosílneho pôvodu. Stratégia tímu spočíva v komplexnej valorizácii priemyselných vedľajších produktov a poľnohospodárskych odpadov na pokročilé biomateriály s vysokou pridanou hodnotou.

Vedecko-výskumná činnosť sa integruje do niekoľkých kľúčových oblastí:

Biorafinácia a zelená frakcionácia biomasy: Zameranie na vývoj a optimalizáciu šetrných delimitačných procesov s využitím modernej generácie zelených rozpúšťadiel, predovšetkým hlbokoeutektických rozpúšťadiel. Cieľom je efektívna separácia hlavných komponentov biomasy (celulóza, hemicelulózy, lignín) bez ich ireverzibilnej degradácie.

Vývoj biopolymérnych kompozitov a polyuretánov: Výskum zahŕňa čiastočnú alebo úplnú substitúciu syntetických polyolov technickými lignínmi pri syntéze polyuretánových pien, lepidiel a náterových systémov, čím sa zlepšuje environmentálny profil a biodegradovateľnosť výsledných matríc.

Zvyšovanie kvality biopalív: V rámci medzinárodnej spolupráce výskum zameral na modifikáciu vlastností tuhých biopalív (drevených peliet) aplikáciou lignínových aditív s cieľom zvýšiť ich mechanickú odolnosť, hydrofóbnosť a energetickú hustotu.

Modifikácia lignínu na hydrogélové štruktúry

Najaktuálnejším a vysoko progresívnym smerom výskumu je chemická modifikácia lignínu za účelom prípravy trojrozmerných hydrogélových sietí. Lignín, ako amorfný aromatický biopolymér, disponuje v natívnom a technickom stave (napr. kraftový lignín) rigidnou štruktúrou a nízkou afinitou k vode. Pre transformáciu na hydrogél – materiál schopný absorbovať a zadržiavať signifikantné objemy vody alebo vodných roztokov – vyvíjame postupy cielenej modifikácie jeho makromolekulárnej architektúry.

Metodický prístup k modifikácii:

Zvýšenie hydrofilnosti: Do polyfenolickej štruktúry lignínu sa chemicky zavádzajú polárne funkčné skupiny (napr. karboxymetyláciou, karboxyláciou alebo riadenou oxidáciou), čím sa radikálne mení charakter materiálu z hydrofóbneho na hydrofilný.

Kopolymerizácia a očkovanie (Grafting): Na reaktívne miesta lignínového skeletu sa očkujú hydrofilné syntetické alebo prírodné polymérne reťazce (napr. akryláty, polyetylénglykol, chitozán). Lignín tu pôsobí ako multifunkčné makrosieťovadlo alebo ako rigidná kostra kompozitu.

Sieťovanie (Cross-linking): Využitím kovalentného alebo iónového sieťovania s nízkotoxickými sieťovadlami dochádza k sformovaniu stabilnej trojrozmernej hydrogélovej siete s definovanou hustotou sieťovania.

Významné objavy a aplikačný potenciál

Výskumné výsledky tímu v oblasti lignínových hydrogélov vykazujú vysoký potenciál pre transfer do priemyselnej a environmentálnej praxe, kde nahrádzajú environmentálne zaťažujúce polyakryláty:

Inteligentné systémy v agrosektore (Smart Agriculture): Vyvinuté hydrogely vykazujú schopnosť reverzibilnej absorpcie vody, čo umožňuje ich aplikáciu ako pôdnych kondicionérov v aridných oblastiach. Výrazným benefitom je okrem riešenia klimatických zmien zhodnotenie hydrogélu na konci jeho životného cyklu.

Environmentálne sorbenty: Vďaka prítomnosti špecifických funkčných skupín (fenolické, alifatické hydroxylové a karboxylové skupiny) vykazujú modifikované hydrogely vysokú afinitu k ťažkým kovom a organickým farbivám, čo ich predurčuje na separáciu polutantov z priemyselných odpadových vôd.

Záver

Dlhodobá udržateľnosť a úspešná transformácia celulózo-papierenského priemyslu smerom k bezemisným a energeticky efektívnym technológiám si vyžaduje zásadnú zmenu prístupu nielen v samotnej výrobe, ale aj v príprave budúcich odborníkov. Ukazuje sa, že prekonanie súčasných inžinierskych bariér nie je možné bez priameho transferu najnovších vedeckých poznatkov do priemyselnej praxe. Kľúčovým pilierom tohto prechodu sa preto stáva moderné technické vzdelávanie, ktoré flexibilne reaguje na potreby trhu. Formovanie strategických partnerstiev medzi akademickými inštitúciami a priemyselnými lídrami umožní vychovať novú generáciu inžinierov, ktorí budú disponovať vedomosťami z oblasti zelenej chémie, prediktívneho modelovania pomocou umelej inteligencie a pokročilého riadenia procesov. Iba prostredníctvom tohto synergického prepojenia vzdelávacieho systému s inovačnými potrebami podnikov dokáže odvetvie efektívne pretaviť laboratórny výskum do podoby životaschopných, kontinuálnych priemyselných prevádzok a udržať si tak globálnu konkurencieschopnosť v ére cirkulárnej ekonomiky. Uvedená publikácia poukazuje že tieto iniciatívy a konzorcia sú schopné takéto inovácie vytvárať a dotiahnuť ich aj do priemyselnej aplikácie.

Hlbokoeutektické rozpúšťadlá predstavujú jeden z najvýznamnejších míľnikov modernej zelenej chémie s potenciálom od základu transformovať celulózo-papierenský priemysel a spracovanie biomasy. Po viac ako dvadsiatich rokoch od ich predstavenia ako prelomovej technológie preukázali DES v laboratórnom a poloprevádzkovom meradle výnimočné vlastnosti, najmä schopnosť energeticky nenáročnej delignifikácie biomasy pri nízkych teplotách a atmosférickom tlaku. Týmto spôsobom ponúkajú ekologickú a udržateľnú alternatívu ku konvenčnému, energeticky aj chemicky náročnému sulfátovému procesu. Plnohodnotná integrácia do veľkokapacitnej priemyselnej výroby celulózy stále naráža na technologické bariéry. Medzi kľúčové inžinierske výzvy patrí predovšetkým optimalizácia energeticky efektívnej regenerácie rozpúšťadiel v makro-priemyselnom meradle a dosiahnutie požadovanej mechanickej pevnosti celulózových vlákien.

Lignínová frakcia má k dispozíci moderné separácie lignínu z kraft procesu ako sú LignoBoost a LignoForce, ktoré sú efektívne a napomáhajú zvýšiť kapacitu produkcie buničiny bez navýšenia kapacity regenerácie chemikálii. Týmto sa získava procesnými parametrami pomerne dobre definovaný lignín, ktorý treba pretransformovať na výrobky

s vysokou pridanou hodnotou. V tejto oblasti je veľmi vysoká aktivita výskumníkov na celom svete.

STU v Bratislave hlavne cez kolektív ODCP na ÚPSP aktívne svojou vedecko výskumnou činnosťou prispieva k rozširovanie cenných vedecko výskumných poznatkov na svetovej úrovni v uvedených oblastiach.

Poďakovanie: Táto práca vznikla aj vďaka podpore Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy APVV-22-0277, projektu VEGA 1/0651/23 a VEGA 1/0743/24.

Zoznam použitých zdrojov

ABBOTT, A.P., CAPPER, G., DAVIES, D.L., RASHEED, R.K. & TAMBYRAJAH, V. (2003): Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. In *Chemical Communications*, (1), 70–71. doi.org/10.1039/B210714G

CEPI (2013): *Breakthrough technologies set to revolutionise paper and pulp industry and provide climate solution.* [Online]. [Retrieved May 16, 2026]. Available: cepi.org/breakthrough-technologies-set-to-revolutionise-paper-and-pulp-industry-and-provide-climate-solution/

CHRVALOVÁ, L., JANČÍKOVÁ, V., SKOTNICOVÁ, I., JABLONSKÝ, M. & ŠUTÝ, Š. (2025): A more environmentally friendly method for pulp processing using DES-like mixtures: Comparison of physical properties with oxygen bleached pulp. In *Processes*, 13 (6), 1930. doi.org/10.3390/pr13061930

ISPT (2005): *Provides.* [Online]. [Retrieved May 18, 2026]. Available: ispt.eu/projects/provides/

ISPT (2019): *PRIDES: Deep eutectic solvents in the paper industry.* [Online]. [Retrieved May 18, 2026]. Available: ispt.eu/projects/deep-eutectic-solvents/

ISPT (2023): *PRIDES project yields valuable insights into sustainable pulping.* [Online]. [Retrieved May 18, 2026]. Available: ispt.eu/news/prides-project-yields-valuable-insights-into-sustainable-pulping/

JABLONSKÝ, M., ŠIMA, J. (2022): Is it correct to name DESs deep eutectic solvents? In *BioResources*, 17 (3), 3880–3882. doi.org/10.15376/biores.17.3.3880-3882

JANČÍKOVÁ, V., JABLONSKÝ, M., MAJOVÁ, V. & ŠUTÝ, Š. (2024): Study of the effects of DES-like mixtures on the properties of unbleached softwood kraft pulp. In *Results in Chemistry*, 9, 101670. doi.org/10.1016/j.rechem.2024.101670

JANČÍKOVÁ, V., JABLONSKÝ, M. (2026): The future of green chemistry: Evolution and recent trends in deep eutectic solvents research. In *Applied Sciences*, 16 (2), 654. doi.org/10.3390/app16020654

SMITH, E.L., ABBOTT, A.P. & RYDER, K.S. (2014): Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. In *Chemical Reviews*, 114 (21), 11060–11082. doi.org/10.1021/cr300162p

Summary

The pulp and paper industry has been undergoing a fundamental transformation in recent years, moving this traditional sector from simple mass production of paper and cellulose towards the sophisticated concept of modern biorefineries. This shift is driven by the desire for maximum, environmentally sustainable and waste-free valorization of wood biomass.

Current scientific and technological progress allows the original factories to become integrated complexes capable of separating and further processing other wood components, such as lignin and hemicellulose, in addition to basic cellulose fibers. The subsequent direction of the pulp and paper industry is primarily oriented towards flexibility, innovative chemistry and the principles of the circular economy. The future of the industry lies in the introduction of universally designed reactor lines that can promptly respond to new ecological trends. A key direction of research and future industrial applications is the integration of "green" chemical agents, especially deep eutectic solvents (known as DES). These modern solvents should completely replace traditional chemicals, which will not only free the industry from dependence on toxic substances, but also gain the ability to produce high-purity biopolymers for medicine, food and advanced biochemical materials. In the future, the paper industry will not only be a supplier of packaging materials but will become the core of a modern low-carbon bioeconomy.

Kontaktné adresy
Štefan Šutý
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie
Radlinského 9
812 37 Bratislava, Slovensko
stefan.suty@stuba.sk

Modification of paper properties using mechanical and chemical treatments

Lota Chrvalová, Ida Skotnicová, Štefan Šutý, Veronika Majová

Department of Wood, Pulp and Paper, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava, Slovakia; lota.chrvalova@stuba.sk

DOI: doi.org/10.37763/proceedings.sppc.2026.60-68

Abstract

The use of paper as a packaging material is currently on the rise, reflecting the growing demand for environmentally friendly alternatives across various industrial sectors. This study focuses on the structural and mechanical properties of paper. Paper samples were characterized by determining the Schopper-Riegler degree, water retention value, zeta potential and mechanical properties. The results showed that mechanical refining enables the modification of paper properties, particularly increasing elongation, but at the expanse of strength properties. At the same time, increased shrinkage was observed, resulting in paper sheets unsuitable for practical use. For this reason, thermal pressing was applied to reduce the effect of shrinkage on the paper sheet. The combination of refining and controlled drying improved the strength properties, while the resulting elongation reached to 15,4 %. Based on the results of the first part of this study, pulps were refined to different beating degrees were subsequently mixed in various ratios. This approach made it possible to effectively control shrinkage while achieving comparable elongation values and improved strength properties.

Keywords: elongation; mechanical refining; modification in papermaking; sustainable packaging

Introduction

The growing population, intensive urbanization, and the consequences of global warming are creating increasing pressure on the efficient use of natural resources and the development of environmentally friendly materials. Therefore, environmental protection and the utilization of renewable resources have become important aspects of industrial and scientific activities in many areas of life (Keskin et al. 2020). Currently, considerable attention is being paid to the issue of plastic packaging materials, whose excessive production and low degradation rate represent a serious environmental problem. For this reason, ecological and recyclable alternatives are coming to the forefront, particularly paper as a renewable, biodegradable, and recyclable material (Oloyede and Lignou 2021). However, the development of new applications for paper products creates increased demands on their mechanical and functional properties. One of the important parameters affecting the quality and usability of paper materials is their extensibility, which plays a significant role especially in processing, printing, and the production of packaging products (Zeng et al. 2013).

For these reasons, it is necessary to focus on the development of new possibilities for the modification of paper materials to improve their properties while maintaining environmental sustainability. Research in this field can contribute not only to the expansion of paper product

applications, but also to the reduction of negative environmental impacts associated with the use of conventional plastic materials.

Properties of Paper

Paper is a sheet material produced depositing plant, animal, or synthetic organic and inorganic fibres, mixtures of these fibres, or fibres with additives from suspension or foam (Krkoška et al. 2014). The paper network is formed by the bonding of fibres and their fragments, creating a complex structure resulting from both the nature of the raw materials and the production process. The properties of all components, including fillers and additives, influence the final properties of the product (Levlin and Söderhjelm 1999). From a technological point of view, several types of paper exist, differing in the type of fibrous material used, production technology, presence of components, mechanical and chemical properties (Vizárová et al. 2024).

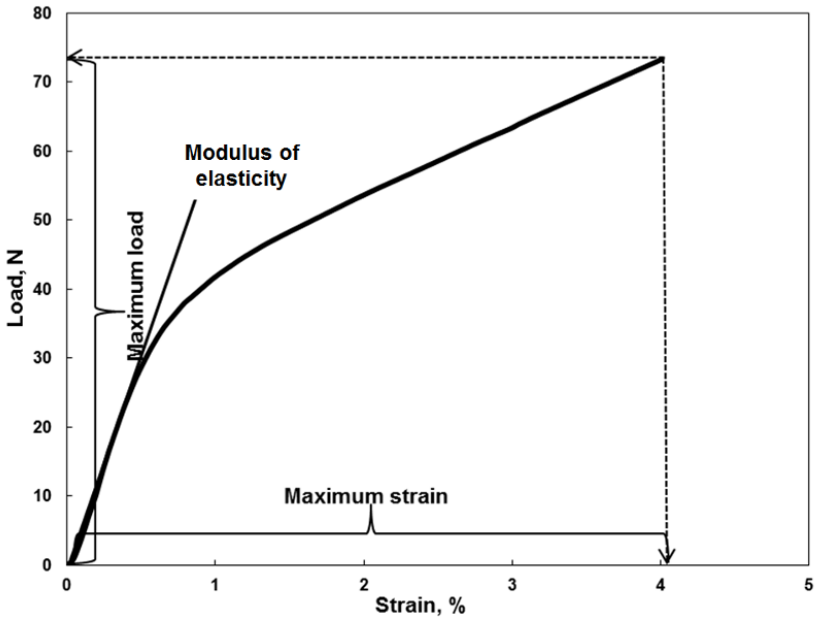
Mechanical Properties of Paper

During paper processing, paper is subjected to mechanical forces acting in different directions; therefore, it must meet specific quality requirements. Among the most important quality parameters are the strength properties of paper (Krkoška et al. 2014). When an external mechanical force acts on a material, the material undergoes deformation to a certain extent. If the applied force exceeds the strength limit of the material, the internal structure eventually fails (Sixta 2006). The mechanical properties of paper are influenced by its heterogeneity, which depends on the structure of the cellulose network and fibre bonds, fibre length, interfiber bonding, fibre density, fibre arrangement, composition, and the manufacturing process (Leheny et al. 2021).

Elastic Properties of Paper

Paper elasticity can be defined as the ability of paper to increase its linear dimensions as a result of elastic, viscoelastic, and plastic deformation under the influence of external forces. The most studied type of mechanical deformation is tensile deformation. In this case, paper extensibility is determined as a strain value at the breaking point on the stress-strain curve (Fig. 1) (Vishtal and Retulainen 2014). The strain at break is determined at the point of maximum stress on stress-strain curve, where paper rupture usually occurs (Leheny et al. 2021).

Figure 1. Stress-strain curve for paper from softwood pulp (Vishtal; Retulainen 2014)



Factors Affecting Paper Extensibility

Paper extensibility depends on two fundamental factors: fibre properties and interfiber bonding. These factors also influence tensile strength. Fibers should be strong, long, and capable of forming strong bonds with one another. In general, an increase in quality of fibre bonding also leads to increased paper extensibility. However, the structure of the fibre network also plays an important role. Paper with strong fibre bonding may not necessarily exhibit high extensibility if the network structure restricts deformation. Although these factors are discussed separately, they are closely interconnected during paper production and processing (Kouko et al. 2019; Seth 2005; Vishtal and Retulainen 2014).

Mechanical Treatment and Fiber Morphology

Pulp refining is a mechanical treatment of fibres and represents one of the most important operations in paper production. During the refining process, changes occur in pulp properties, which are subsequently reflected in paper properties. Fiber treatment modifies properties to improve paper strength, surface smoothness, optical properties, and sheet formation. Refining also increases the strength of fibre bonding by enlarging the fibre surface area, while fibres become more flexible. Most strength properties improve during refining because they depend on fibre bonding. However, undesirable effects such as fibre weakening and shortening may also occur during the refining process (Bajpai 2018; Krkoška et al. 2014; Paulapuro 2007). At present, two principal refining methods are distinguished: low-consistency and high-consistency refining. These refining methods differ mainly in solids content, the mechanism of fibre deformation, and their effect on fibre morphology. As a result, they significantly influence the final properties of produced paper (Paulapuro 2007; Vishtal and Retulainen 2014; Zeng et al. 2013).

Shrinkage During Drying

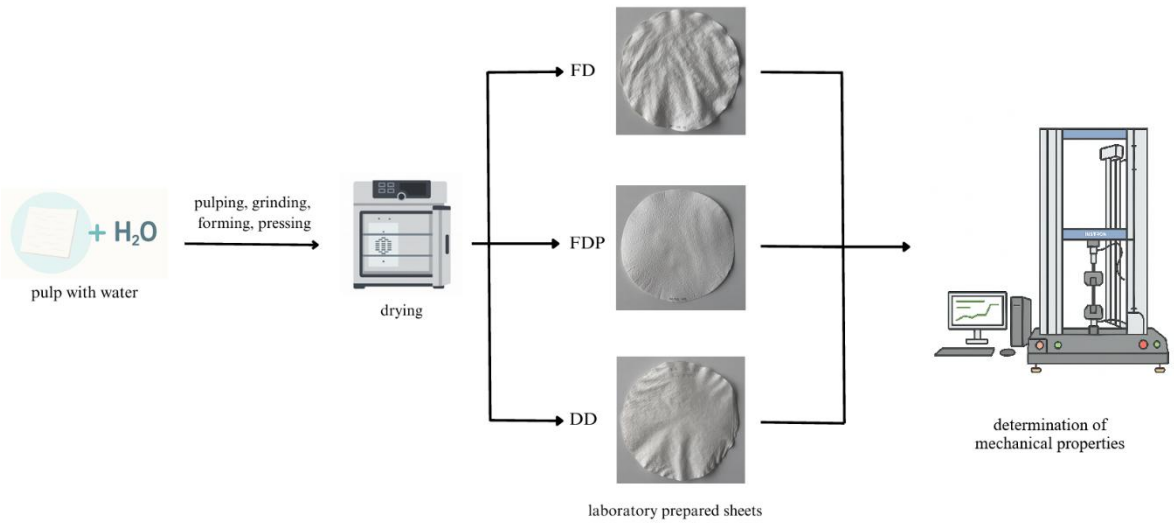
Depending on the drying method (free drying or restrained drying), paper may exhibit significantly different mechanical properties even at the same basis weight. This mainly affects elastic properties, tensile strength, and deformation ability (Vishtal and Retulainen

2014; Wahlström 1999). According to the amount of shrinkage or stretching acting on paper during drying, two basic drying strategies can be defined:

a) Free drying – when no external forces act on the paper, it can shrink freely without restriction. Shrinkage is more pronounced in the cross direction than in the machine direction due to fibre orientation. The resulting shrinkage depends on the initial swelling of fibres, the number of fibre bonds, and fibre adhesion.
b) Restrained drying – when shrinkage is mechanically restricted during drying, internal stresses develop within the paper structure. During drying the paper web is subjected to tension in the machine direction (Karlsson and Oyj 2000; Vishtal and Retulainen 2014; Wahlström 1999).

Materials and Methods

Bleached softwood pulp RM 8495 (Northern Softwood Bleached Kraft Pulp) supplied by The Procter & Gamble Cellulose Company (Memphis, Tennessee, USA) was used for the experiments. This approach was selected to ensure better compatibility between individual modifications. Pulp disintegration was carried according to ISO 5263-1 (2005) using a laboratory disintegrator operating at 10.000 rpm. This was followed by mechanical treatment through refining performed in a Valley Hollander in accordance with ISO 5264-1 (1993). The pulp suspension was refined for up to 55 min using 210 g of pulp and 20 L of water. During refining process, suspension samples were collected for further analyses. Subsequently, laboratory sheets were prepared from suspensions and subjected to three different drying methods (Fig. 2): free drying (FD), free drying followed by thermal pressing (FDP), and restrained drying between dry felts (DD). Mechanical properties of laboratory sheets were determined according to ISO 1924-2 (1994).



Results and discussion

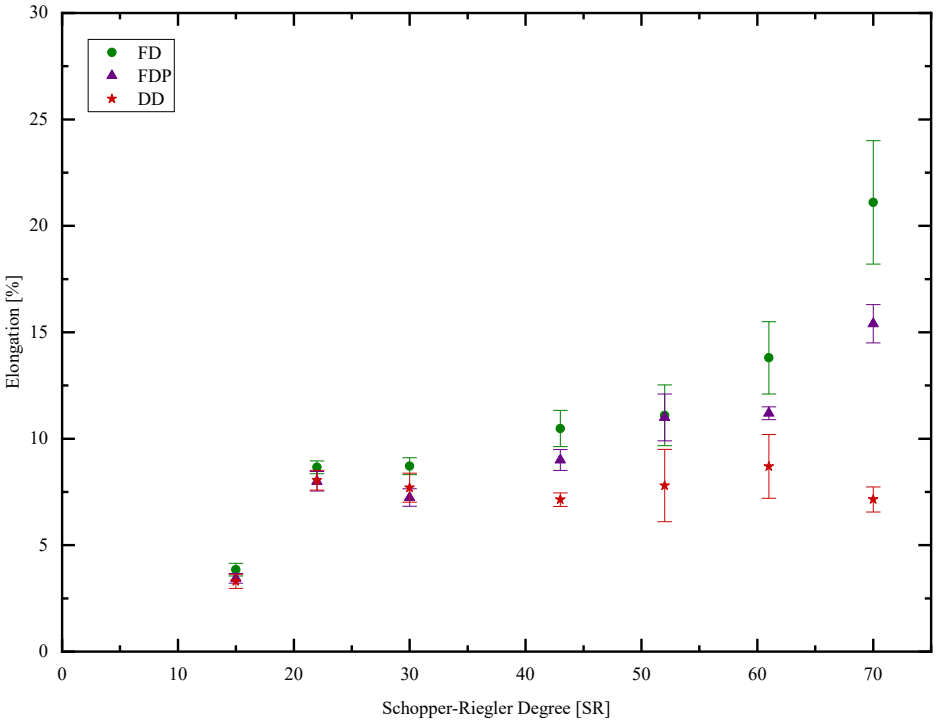
The first phase of the experiments involved the mechanical treatment of pulp by refining in a Valley Hollander. The aim was to achieve intensive fibre fibrillation and modify fibre morphology. The pulp was refined to different refining degrees ranging from 30 to 70 SR, and laboratory sheets were subsequently prepared from each pulp fraction. The objective was to evaluate the influence to refining intensity on the physical and structural properties of paper.

Several analytic measurements were performed to characterize both the refined pulp suspensions and the prepared laboratory sheets. Changes in physical, chemical, and structural parameters were monitored depending on the beating degree. The obtained results indicated increased fibre fibrillation with increasing refining intensity, which was confirmed by measurements of beating degree, water retention value (WRV), and microscopic observations.

The increase in WRV suggested enhanced fibre swelling and higher tendency of the laboratory sheets to shrink during drying. The highest shrinkage was observed in freely dried sheets prepared from highly refined pulp. However, excessive shrinkage also resulted in sheets deformation and loss of flatness. Therefore, different drying methods investigated to optimize sheets quality and suitability for further mechanical testing.

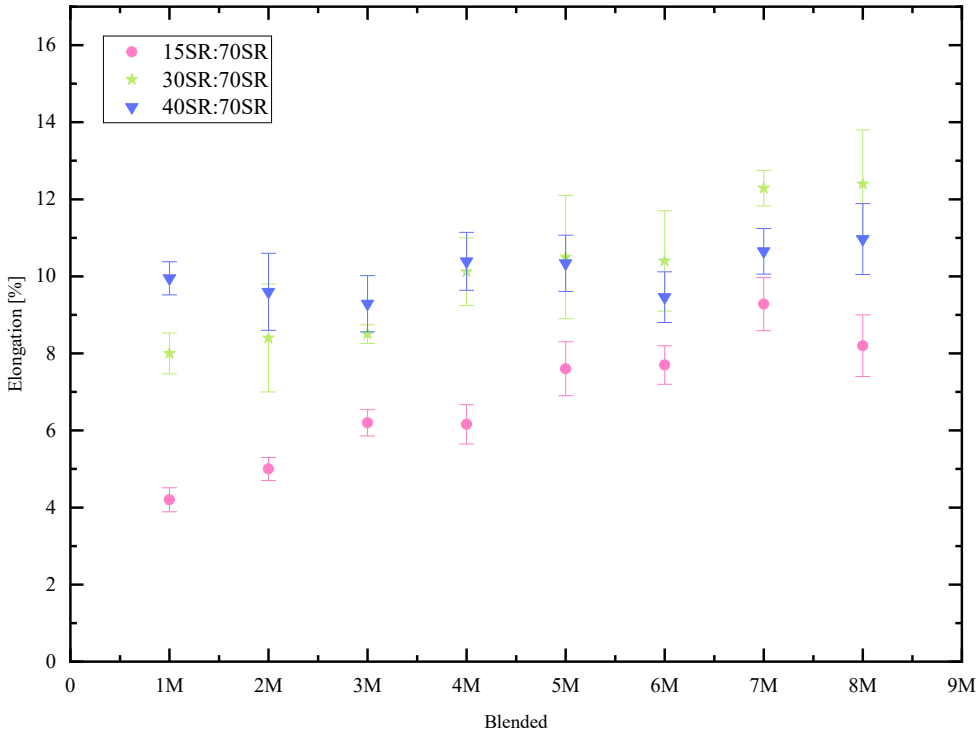
Mechanical testing focused mainly on the evaluation of relative elongation and tensile strength. Increasing refining intensity led to higher sheets shrinkage and consequently increased relative elongation of paper. Despite the improved elastic properties, only minor reductions in strength properties were observed, indicating that mechanical treatment can effectively improve paper extensibility without significant deterioration of structural integrity. The obtained values of relative elongation are presented in Figure 3.

Figure 3. Dependence of elongation on Schopper-Riegler degree under three different methods of drying



Based on the results of the first experimental phase, additional experiments focused on blending pulps refined to different beating degrees. For this purpose, pulp refined to 70 SR was mixed with disintegrated pulp as well as pulp refined to 30 and 40 SR in various ratios. The aim of this approach was to reduce sheets deformation during drying while also decreasing the energy consumption associated with refining to high beating degree. The blending of differently refined pulps improved elastic properties compared to sheets prepared from a single beating degree only. At the same time, higher tensile strength values achieved in comparison with the original samples. The obtained results indicate that pulp blending may represent a suitable approach for optimizing the balance between extensibility, mechanical performance, and processing efficiency. The obtained values of relative elongation are presented in Figure 4.

Figure 4. Dependence of elongation of paper on pulp blending ratio at different beating degrees



Conclusion

This study demonstrated that mechanical refining significantly influences the structural and mechanical properties of paper, particularly by enhancing fibre fibrillation and extensibility. However, increased refining intensity also leads to higher shrinkage during drying, which can negatively affect sheet dimensional stability.

The results further indicate that combining different refining degrees through pulp blending can effectively balance mechanical performance and processing stability. This approach represents a promising strategy for tailoring paper properties for specific applications while maintaining overall material functionality.

Acknowledgement

This work was supported by the Research and Development Agency under contract APVV-22-0277 and project VEGA 1/0651/23 and by the call for doctoral students and young researchers of Slovak University of Technology in Bratislava to start a research career (Grant 23-04-04-B).

Bibliography

BAJPAI, P. (2018): Pulping fundamentals. In *Biermann's Handbook of Pulp and Paper*, 3rd ed., 295–351. doi.org/10.1016/B978-0-12-814240-0.00012-4

ČSN EN ISO 5264-1 (1993): *Pulps – Laboratory beating – Part 1: The Valley Hollander method.*

KARLSSON, M. (ed.) (2000): *Papermaking. Part 2, Drying.* Papermaking Science and Technology, Book 9. Helsinki: Fapet Oy, 496 p. ISBN 952-5216-09-8.

KESKIN, B., ALTAY, B.N., KURT, A. & FLEMING, P.D. (2020): Sustainability in paper-based packaging. In *Gazi Journal of Engineering Sciences*, 6 (2), 129–137. doi.org/10.30855/gmbd.2020.02.05

KOUKO, J., TURPEINEN, T., KULACHENKO, A., HIRN, U. & RETULAINEN, E. (2020): Understanding extensibility of paper: Role of fiber elongation and fiber bonding. In *TAPPI Journal*, 19 (3), 125–135. doi.org/10.32964/TJ19.3.125

KRKOŠKA, P., PANÁK, J., HANUS, J., VIZÁROVÁ, K. & ŠUTÝ, Š. (2014): *Technológia výroby papiera.* 2. vyd. Bratislava: Slovenská technická univerzita v Bratislave, 649 s. ISBN 978-80-227-4127-9.

LEHENY, S., ROBBINS, T.C., ROBBINS, C.K., ZHOU, F., HALL, A.K.I., MCGATH, M.K., PASTERNACK, L., WALLACE, J., O'CONNOR, T.C. & MCGUIGGAN, P.M. (2021): Directional dependence of the mechanical properties of aged paper. In *Mechanics of Materials*, 162, 104036. doi.org/10.1016/j.mechmat.2021.104036

LEVLIN, J.-E., SÖDERHJELM, L. (eds.) (1999): *Pulp and paper testing.* Papermaking Science and Technology, Book 17. Helsinki: Fapet Oy, 287 p. ISBN 952-5216-17-9.

OLOYEDE, O.O., LIGNOU, S. (2021): Sustainable paper-based packaging: A consumer's perspective. In *Foods*, 10 (5), 1035. doi.org/10.3390/foods10051035

PAULAPURO, H. (ed.) (2008): *Papermaking. Part 1, Stock preparation and wet end.* Updated 2nd ed. Papermaking Science and Technology, Book 8. Helsinki: Finnish Paper Engineers' Association/Paperi ja Puu Oy, 516 p. ISBN 978-952-5216-25-7.

SETH, R.S. (2005): Understanding sheet extensibility. In *Pulp & Paper Canada*, 106, 33–40. ISSN 0316-4004.

SIXTA, H. (ed.) (2006): *Handbook of pulp.* Weinheim: Wiley-VCH. ISBN 978-3-527-30999-3. doi.org/10.1002/9783527619887

STN EN ISO 1924-2:1998 (1998): *Paper and board – Determination of tensile properties – Part 2: Constant rate of elongation method (ISO 1924-2:1994).* Bratislava: Slovenský ústav technickej normalizácie.

STN EN ISO 5263-1:2005 (2005): *Pulps – Laboratory wet disintegration – Part 1: Disintegration of chemical pulps (ISO 5263-1:2004).* Bratislava: Slovenský ústav technickej normalizácie.

VISHTAL, A., RETULAINEN, E. (2014): Boosting the extensibility potential of fibre networks: A review. In *BioResources*, 9 (4), 7951–8001. doi.org/10.15376/biores.9.4.7951-8001

VIZÁROVÁ, K., TIŇO, R., JABLONSKÝ, M., KRÁLIK, M., HROBOŇOVÁ, K., LUKAČOVIČ-VAJOVÁ, I., MALEČKOVÁ, S., REHÁKOVÁ, M. & KATUŠČÁK, S. (2024): *Ochrana a konzervovanie papiera: Chemické a technologické aspekty.* 1. vyd. Bratislava: Slovenská chemická knižnica FCHPT STU, 371 s. ISBN 978-80-8208-131-5.

SÖREMARK, C., TRYDING, J. (2009): Packaging. In EK, M., GELLERSTEDT, G. & HENRIKSSON, G. (eds.): *Paper Products Physics and Technology.* Berlin: Walter de Gruyter, 257–286. doi.org/10.1515/9783110213461.257

ZENG, X., VISHTAL, A., RETULAINEN, E., SIVONEN, E. and FU, S. (2013): The elongation potential of paper – How should fibres be deformed to make paper extensible? In *BioResources*, 8 (1), 472–486. doi.org/10.15376/biores.8.1.472-486

Zhrnutie

Modifikácia vlastností papiera pomocou mechanických a chemických úprav

Rastúci dopyt po udržateľných obalových materiáloch zvyšuje záujem o papierové alternatívy so zlepšenými mechanickými vlastnosťami. Táto práca sa zaoberá vplyvom mechanického mletia, podmienok sušenia a miešania buničín na štruktúrne a mechanické vlastnosti papiera so zameraním na jeho ťažnosť. Dlhovláknitá sulfátová buničina bola mletá vo Valley Holandri na rôzne stupne mletia a následne boli pripravené laboratórne hárky sušené rôznymi spôsobmi. Výsledky ukázali, že zvyšujúca sa intenzita mletia podporuje fibriláciu vlákien a zvyšuje predĺženie papiera, zároveň však spôsobuje vyššie zmrštenie a zhoršenie rozmerovej stability hárkov počas sušenia. Z tohto dôvodu boli aplikované rôzne spôsoby sušenia s cieľom obmedziť negatívne účinky zmrštenia. V druhej fáze experiment boli miešané buničiny zomleté na rôzne stupne Schoppra-Rieglera s cieľom optimalizovať pomer medzi ťažnosťou, pevnostnými vlastnosťami a stabilitou papierových hárkov. Získané výsledky naznačuj, že kombinácia mechanického mletia a kontrolovaného sušenia papiera predstavuje perspektívny prístup úpravy vlastností papiera pre aplikácie v oblasti udržateľných obalových materiálov.

Contact information

Lota Chrvalová

Ústav prírodných a syntetických polymérov

Oddelenie dreva, celulózy a papiera

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU v Bratislave

Radlinského 9

812 37 Bratislava, Slovak Republic

lota.chrvalova@stuba.sk

Porovnanie extrakcie bioaktívnych látok z dubovej kôry pomocou zelených (hlbokoeutektických) rozpúšťadiel a konvenčnej metódy ASE

Tetiana Krokhmalna, Martin Štosel, Aleš Ház

Oddelenie dreva, celulózy a papiera, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Slovensko, xkrokhmalna@stuba.sk

DOI: doi.org/10.37763/proceedings.sppc.2026.69-73

Abstrakt

Táto práca sa zaoberá extrakciou bioaktívnych látok z kôry duba letného (*Quercus robur L.*) pomocou hlbokoeutektických rozpúšťadiel (DES – Deep Eutectic Solvents), ktoré predstavujú ekologickú alternatívu ku konvenčným organickým rozpúšťadlám. Cieľom práce bolo zhodnotiť účinnosť DES na báze cholín chloridu v kombinácii s glycerolom a etylénglykolom v rôznych molárnych pomeroch a porovnať ich s extrakciou realizovanou metódou ASE (Accelerated Solvent Extraction).

V experimentoch sa sledoval vplyv typu rozpúšťadla, teploty a času extrakcie na obsah celkových fenolových zlúčenín (TPC) a antioxidačnú aktivitu (AA) získaných extraktov. Výsledky ukázali, že hlbokoeutektické rozpúšťadlá sú vhodné na izoláciu fenolických látok z dubovej kôry a v niektorých prípadoch dosahujú porovnateľnú alebo vyššiu účinnosť ako tradičné extrakčné postupy. Najlepšie výsledky boli zaznamenané pri DES založených na kombinácii cholín chloridu a etylénglykolu. Zároveň sa potvrdilo, že vyššia teplota a dlhší čas extrakcie viedli k zvýšeniu hodnôt TPC aj antioxidačnej aktivity extraktov.

Získané výsledky potvrdzujú potenciál DES ako perspektívnych, netoxických a environmentálne priaznivých rozpúšťadiel pre získavanie cenných prírodných látok z lignocelulózovej biomasy.

Kľúčové slová: dubová kôra, hlbokoeutektické rozpúšťadlá - DES, extrakcia, ASE, TPC, AA.

Úvod

V súčasnej dobe majú listnaté dreviny široké priemyselné využitie. Predstavujú významný zdroj energie, surovinu pre rôzne priemyselné odvetvia a zároveň sa využívajú aj ako materiál v stavebníctve. Významnú časť stromu tvorí kôra, ktorá obsahuje množstvo cenných bioaktívnych zlúčenín. Jej vhodným spracovaním je možné získať široké spektrum látok s potenciálnym využitím vo farmaceutickom, kozmetickom, chemickom a ďalších priemyselných odvetviach. (Hon and Nobuo Shiraishi 2000)

Táto práca sa zaoberá izoláciou cenných bioaktívnych zlúčenín z kôry duba letného s využitím hlbokoeutektických rozpúšťadiel (DES – Deep Eutectic Solvents). (Szmechtyk and Małecka 2024) Cieľom výskumu bolo overiť potenciál týchto ekologických a biologicky priaznivých rozpúšťadiel ako alternatívy ku konvenčným organickým rozpúšťadlám pri extrakcii prírodných látok. (Mathews; Arbal; Kaarunya; Jha; Le-Bail; Rawson 2024). V rámci experimentov boli testované rôzne typy DES pripravené z kombinácií cholínchloridu a glycerolu alebo etylénglykolu v rôznych molárnych pomeroch (Zainal-Abidin; Hayyan; Hayyan; Jayakumar 2017). Hodnotil sa ich vplyv na obsah celkových fenolových zlúčenín

(TPC) a antioxidačnú aktivitu (AA) extraktov získaných z kôry duba. Súčasne sa sledoval vplyv extrakčných podmienok, najmä teploty a času extrakcie, na účinnosť izolácie extraktívnych látok. Na porovnanie bola použitá aj metóda urýchlenej extrakcie rozpúšťadlom (ASE), pri ktorej sa ako extrakčné činidlo použila zmes dimetylsulfoxidu (DMSO) a tetrachlórmetánu (CCl_4) v pomere 1 : 1. Extrakcia pomocou ASE bola realizovaná podľa podmienok stanovených plánovaným experimentom.

Experimentálna časť

Boli pripravené dva typy hlbokoeutektických rozpúšťadiel (DES). Prvý typ tvorila zmes cholínchloridu a glycerolu (ChCl:Gly) a druhý zmes cholínchloridu a etylénglykolu (ChCl:Etgly). Každý typ DES bol pripravený v troch rôznych molárnych pomeroch. Pri systéme ChCl:Gly boli použité pomery 1:1, 1:3 a 1:5, zatiaľ čo pri systéme ChCl:Etgly pomery 1:1,5, 1:3 a 1:5. Jednotlivé zložky boli za stáleho miešania zahrievané v teplotnom intervale 50 až 80 °C až do vytvorenia homogénnej kvapalnej zmesi.

Pri extrakcii metódou ASE bolo použité dvojzložkové rozpúšťadlo pozostávajúce z dimetylsulfoxidu (DMSO) a tetrachlórmetánu (CCl_4) v objemovom pomere 1:1. Kombinácia rozpúšťadiel s rozdielnou polaritou bola zvolená s cieľom zabezpečiť extrakciu čo najširšieho spektra extraktívnych látok.

Pre všetky pripravené DES boli stanovené fyzikálno-chemické vlastnosti, konkrétne hustota v závislosti od teploty, elektrická vodivosť a index lomu. Pri organických rozpúšťadlách boli hodnoty polarity prevzaté z literárnych zdrojov. Celkový obsah extraktívnych látok bol stanovený pomocou štandardizovaných analytických postupov s cieľom porovnať účinnosť jednotlivých extrakčných metód. Na tento účel bola použitá Soxhletova extrakcia podľa normy TAPPI T 204 cm-97 a urýchlená extrakcia rozpúšťadlom (ASE) podľa metodiky NREL TP-510-42619.

Na základe literárnej rešerši bol navrhnutý 2-úrovňový a 5-faktorový plánovaný experiment zameraný na optimalizáciu extrakčných podmienok. Hlavnými sledovanými faktormi boli teplota a čas extrakcie. Pri extrakcii pomocou DES sa teplota pohybovala v rozmedzí 30 až 100 °C a čas extrakcie od 60 do 180 minút. Pri metóde ASE bol rozsah teplôt 40 až 100 °C a čas extrakcie sa pohyboval od 10 do 60 minút.

Extrakcia pomocou DES prebiehala v plastových skúmavkách, do ktorých boli navážené vzorky a rozpúšťadlo v hmotnostnom pomere 1:10. Samotný proces extrakcie sa uskutočňoval vo vopred vyhriatej sušiarni na rotačnom miešadle. Extrakcia metódou ASE bola realizovaná na zariadení Dionex ASE 350 pri zvýšenom tlaku 10,34 MPa.

Výsledky a diskusia

V tejto práci bola hodnotená účinnosť hlbokoeutektických rozpúšťadiel (DES) pri extrakcii bioaktívnych látok z kôry duba letného a ich výsledky boli porovnané s metódou urýchlenej extrakcie rozpúšťadlom (ASE). Získané výsledky preukázali, že DES dokážu zabezpečiť porovnateľnú výťažnosť extraktívnych látok ako bežne používané organické rozpúšťadlá, pričom ich výhodou je možnosť realizácie extrakcie pri nižších teplotách a bez použitia toxických chemikálií. Na základe výsledkov plánovaného experimentu bolo zároveň možné identifikovať optimálne extrakčné podmienky vedúce k maximalizácii výťažnosti sledovaných látok.

Tab. 1 Optimálne podmienky pre extrakciu pomocou DES

pokus	Pomer	teplota (°C)	čas (min)	reálny čas(min:s)
	ChCl:Gly			
1	1:1	100	149,38	149:23
2	1:3	100	115,46	115:27
3	1:5	100	60	60
	ChCl:Etgly			
4	1:1,5	100	103,28	103:17
5	1:3	100	180	180
6	1:5	100	180	180

Z porovnávaných rozpúšťadiel najvyššiu účinnosť ukázali DES pripravené z cholínchloridu a etylénglykolu. Naopak, systémy obsahujúce glycerol dosahovali nižšiu efektivitu extrakcie a nižšie hodnoty získaných bioaktívnych zlúčenín. Výsledky tiež potvrdili, že zvýšenie teploty a predĺženie času extrakcie pozitívne ovplyvňujú obsah celkových fenolových zlúčenín aj antioxidačnú aktivitu extraktov. Dosiahnuté hodnoty boli porovnateľné s údajmi uvádzanými v odbornej literatúre a v niektorých prípadoch ich dokonca prevyšovali.

Pri porovnaní s extrakciou pomocou zmesi DMSO a CCl_4 boli dosiahnuté podobné výťažky extraktívnych látok. Napriek tomu použitie tejto zmesi prináša nevýhody v podobe vyššej toxicity použitých rozpúšťadiel a väčšej energetickej náročnosti procesu. Z tohto dôvodu sa DES javia ako perspektívna a environmentálne prijateľnejšia alternatíva pre extrakciu bioaktívnych látok z rastlinného materiálu.

Tab. 2 Výťažnosť normovanej extrakcie

Metóda	**% výťažku**
ASE	12,98%
Soxhlet	8,28%

Tab. 3 Výťažnosť extrakcie s použitím DES za optimálnych podmienok

ChCl:Gly		**ChCl:Etgly**	
Pomer	**% výťažku**	**Pomer**	**% výťažku**
1:1	14,09%	1:1,5	13,72%
1:3	13,26%	1:3	15,61%
1:5	15,46%	1:5	15,37%

Tab. 4 Maximálny a minimálny výťažok dosiahnutí extrakciou ASE rozpúšťadlom DMSO:CCl4 za vybraných podmienok

DMSO:CCl4			
Podmienky		**Výťažok**	
teplota (°C)	**čas (min)**		
100	35	min	11,07%
70	60	max	13,29%

Záver

Na základe získaných výsledkov možno konštatovať, že hlbokoeutektické rozpúšťadlá (DES) predstavujú perspektívnu a environmentálne priaznivú alternatívu ku konvenčným organickým rozpúšťadlám pri extrakcii bioaktívnych látok z kôry duba letného. Výsledky preukázali, že vhodne zvolené DES dokážu dosiahnuť porovnateľnú, prípadne aj vyššiu účinnosť extrakcie ako metóda ASE, pričom nevyžadujú použitie toxických rozpúšťadiel a predstavujú ekologickejší prístup k spracovaniu biomasy.

Ďalší výskum by mal byť zameraný na podrobnejšiu charakterizáciu získaných extraktov, identifikáciu jednotlivých bioaktívnych zložiek a ich potenciálne využitie v praxi. V ďalšej etape práce sa plánuje doplniť hodnotenie antioxidačnej aktivity (AA) a celkového obsahu fenolových zlúčenín (TPC) aj pre extrakty získané metódou ASE.

Vzhľadom na vysoký obsah cenných látok v dubovej kôre a rastúci záujem o udržateľné technológie má táto problematika významný potenciál pre využitie vo farmaceutickom, kozmetickom a potravinárskom priemysle.

Poďakovanie

Túto publikáciu podporila Agentúra na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-22-0388 a VEGA 1/0743/24. Okrem toho bola táto publikácia podporená projektom Extrakcia prírodných látok s pridanou hodnotou z rôznych typov biomasy (grant STU Bratislava pre mladých výskumníkov).

Zoznam použitých zdrojov

HON, D.N.S., SHIRAISHI, N. (2000): *Wood and cellulosic chemistry.* 2nd revised and expanded ed. New York: CRC Press, 928 p. ISBN 978-0-8247-0024-9.

MATHEWS, A., ARBAL, A.V., KAARUNYA, A., JHA, P.K., LE-BAIL, A. & RAWSON, A. (2024): Conventional vs modern extraction techniques in the food industry. In JAFARI, S.M., AKHAVAN-MAHDAVI, S. (eds.): *Extraction processes in the food industry.* Woodhead Publishing, 97–146. doi.org/10.1016/B978-0-12-819516-1.00013-2

SZMECHTYK, T., MAŁECKA, M. (2024): Phytochemicals from bark extracts and their applicability in the synthesis of thermosetting polymers: An overview. In *Materials*, 17 (9), 2123. doi.org/10.3390/ma17092123

ZAINAL-ABIDIN, M.H., HAYYAN, M., HAYYAN, A. and JAYAKUMAR, N.S. (2017): New horizons in the extraction of bioactive compounds using deep eutectic solvents: A review. In *Analytica Chimica Acta*, 979, 1–23. doi.org/10.1016/j.aca.2017.05.012

Summary

Comparison of Bioactive Compound Extraction from Oak Bark Using Deep Eutectic Solvents and Conventional Accelerated Solvent Extraction (ASE)

This work focused on the extraction of bioactive compounds from the bark of pedunculate oak (Quercus robur L.) using Deep Eutectic Solvents (DES) as environmentally friendly alternatives to conventional organic solvents. Two types of DES based on choline chloride combined with glycerol and ethylene glycol in different molar ratios were prepared and evaluated. Their extraction efficiency was compared with Accelerated Solvent Extraction (ASE) using a mixture of dimethyl sulfoxide and carbon tetrachloride.

The influence of extraction conditions, particularly temperature and extraction time, on the total phenolic content (TPC) and antioxidant activity (AA) of the obtained extracts was investigated. The results showed that DES are effective extraction media capable of providing yields comparable to those achieved by ASE. The highest extraction efficiency was obtained with DES based on choline chloride and ethylene glycol, while glycerol-based systems showed lower extraction performance.

An increase in extraction temperature and extraction time generally led to higher values of total phenolic content and antioxidant activity. Compared with conventional organic solvents, DES offer several advantages, including lower toxicity, easier handling, and reduced environmental impact. The findings indicate that deep eutectic solvents represent a promising and sustainable approach for the recovery of valuable bioactive compounds from oak bark and other lignocellulosic biomass resources, with potential applications in the pharmaceutical, cosmetic, and food industries.

Kontaktné adresy

Tetiana Krokhmalna

Ústav prírodných a syntetických polymérov

Oddelenie dreva, celulózy a papiera

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU v Bratislave

Radlinského 9

812 37 Bratislava, Slovak Republic

xkrokhmalna@stuba.sk

Extrakcia bioaktívnych látok z jedľovej kôry pomocou zelených rozpúšťadiel

Mária Stašová, Aleš Ház, Martin Štosel

Oddelenie dreva, celulózy a papiera, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Slovensko, xstasovam@stuba.sk

DOI: doi.org/10.37763/proceedings.sppc.2026.74-79

Abstrakt

Cieľom tohto príspevku je charakterizácia hlbokoeutektických rozpúšťadiel (DES) a polárneho rozpúšťadla cyrénu a ich následné použitie na extrakciu bioaktívnych látok, predovšetkým polyfenolov, z jedľovej kôry. Pri spracovaní dreva vzniká veľké množstvo vedľajších produktov, ktoré sa častokrát likvidujú spaľovaním, Veľkú časť drevného odpadu tvorí práve kôra, ktorá je bohatým zdrojom extraktívnych látok. Vhodne získané extrakty majú potenciálne využitie v potravinárstve, farmácii či kozmetike.

Kľúčové slová: Hlbokoeutektické rozpúšťadlá; jedľa; kôra; polyfenoly

Úvod

Nutnosť venovať sa tejto téme vyplýva z rastúceho tlaku na zvýšenie ekológie priemyselných technológií a na hľadanie udržateľných alternatív k fosílnym zdrojom. Konvenčné extrakčné metódy sú často toxické a environmentálne zaťažujúce. Kvôli tomu, že prevláda snaha prejsť k „zelenej chémii“, je potrebné vyvíjať postupy, ktoré využívajú biokompatibilné a biodegradovateľné rozpúšťadlá. Dôležitým aspektom je aj ich minimálny dopad na zdravie a na životné prostredie.

Hlbokoeutektické rozpúšťadlá, z angl. deep eutectic solvents = DES sú šetrnou environmentálnou alternatívou k bežne používaným organickým rozpúšťadlám. Sú to systémy zložené z akceptora (HBA) a donora (HBD) vodíkovej väzby. Jednou z výhod použitia DES je to, že umožňujú extrakciu termolabilných zlúčenín pri nízkych teplotách. Toto je možné vďaka tomu, že výsledná zmes má nižšiu teplotu topenia ako je teplota topenia jednotlivých zložiek. Cyrén má taktiež svoje zastúpenie v „zelenej chémii“. Výhodou použitia cyrénu pri takejto aplikácii je jeho biokompatibilita, nízka toxicita a miešateľnosť s vodou.

Experimentálna časť

Príprava DES a charakterizácia surovín

DES boli pripravené zmiešaním akceptora vodíkovej väzby s donorom vodíkovej väzby metódou zahrievania. Zmes bola miešaná a zohrievaná pri 95 °C v priebehu 30 min. Výsledkom bola aj po ochladení číra homogénna kvapalina. Týmto spôsobom boli pripravené DES 3 typov – zmes xylitolu a glycerolu v pomeroch 1:1; 1:3; 1:5 a zmes kyseliny mliečnej a glukózy v pomeroch 1,5:1; 3:1; 5:1.

Pripravené DES aj cyrén boli charakterizované. Pre všetky rozpúšťadlá bol stanovený index lomu, vodivosť a závislosť hustoty od teploty. Vzorky jedľovej kôry boli charakterizované pomocou normy pre stanovenie extraktívnych látok. Norma TAPPI 204 cm-97 založená na použití Soxhletovej aparatúry a ako rozpúšťadlo bola použitá zmes etanol/benzén. Druhou porovnávajúcou normou bola NREL TP-510-42619 založená

na použití urýchlenej rozpúšťadlovej extrakcie (ASE) kde rozpúšťadlami boli voda a následne etanol.

Extrakcia a stanovenie výťažku

Plánovaný experiment bol zostavený na základe literárnej rešerše pre systémy DES. Sledovanými parametrami bola teplota (30°C – 100°C) a čas (60 – 180 min). Na základe 2-úrovňového 5-faktorového experimentu sa pripravilo 13 experimentov, ktoré slúžili na optimalizáciu extrakčného postupu

Do umelých označených skúmaviek bolo nadávkovaných 30 g rozpúšťadla a 3 g vzorky mletej kôry. Takto pripravené vzorky boli vložené do rotačného miešadla, následne do sušiarne a miešadlo bolo zapnuté. Sušiareň bola vopred vyhriata na teplotu podľa podmienok pre daný typ rozpúšťadla. Po skončení extrakcie bol extrakt odsatý za zníženého tlaku a kôra bola premývaná destilovanou vodou.

Premytá kôra bola vysušená v sušiarni do konštantnej hmotnosti a po vychladnutí bola jej hmotnosť zaznamenaná. Z týchto hodnôt boli následne vypočítané výťažky pre všetky typy rozpúšťadiel a pomery DES a pre všetky podmienky.

Stanovenie TPC a AA

Celkový obsah fenolických látok v extraktoch bol stanovený upravenou Folin-Ciocalteovou metódou. V odmerných bankách boli pripravené kalibračné roztoky a roztoky vzoriek extraktov. Odmerné banky boli na 1 hod uložené na tmavom mieste a následne bola zmeraná ich absorbancia pri $\lambda = 765$ nm. Zo získanej závislosti absorbancie od koncentrácie bol vypočítaný celkový obsah fenolických látok (TPC).

Do odmerných baniek boli pripravené roztoky extraktov v metanole o koncentrácii približne 0,0875 mg/ml a taktiež kalibračné roztoky. Na platničke bola následne stanovená antioxidačná aktivita (AA) vzoriek pomocou roztoku DPPH pri $\lambda = 490$ nm. Na stanovenie AA boli použité hodnoty po 30min reakcie s radikálom DPPH.

Výsledky práce a diskusia

Pomocou dvoch normovaných metód bol stanovený celkový obsah extraktívnych látok vo vzorke. Prvou použitou metódou bola metóda ASE, ktorou bol získaný vysoký výťažok, ale extrakcia prebiehala za vysokého tlaku a teploty. Druhou porovnávacou metódou bola Soxhletova extrakcia, pri ktorej bol získaný výťažok nižší a extrakcia trvala niekoľko hodín.

Tab. 5: Výťažnosť extraktov získaných extrakciou pomocou DES a pomocou cyrénu

teplota (°C)	čas (min)	η LA:Glu (%)			η Gly:Xyl (%)			η cyrene (%)
		1,5:1	3:1	5:1	1:1	3:1	5:1	
40,25	**77,57**	6,6	6,6	7,8	6,7	6,9	6,1	7,1
89,75	**77,57**	8,0	9,6	9,8	6,9	7,0	7,0	7,3
40,25	**162,43**	7,0	7,2	7,8	5,7	5,9	6,9	8,2
89,75	**162,43**	8,3	9,9	10,4	7,5	7,4	7,9	7,7
30	**120**	6,0	6,7	7,2	6,1	5,6	6,4	7,4
100	**120**	9,9	10,5	8,6	8,4	8,0	7,7	8,3
65	**60**	6,1	6,0	7,0	6,5	5,9	6,2	7,8
65	**180**	8,4	8,1	8,4	7,5	6,4	6,0	8,6
65	**120**	5,9	6,4	6,2	6,1	5,2	6,2	7,8
65	**120**	5,9	7,0	6,6	6,6	5,2	6,4	7,8
65	**120**	7,4	6,4	6,9	6,7	6,3	6,6	7,7
65	**120**	7,2	6,5	7,1	5,7	5,0	6,5	7,7
65	**120**	6,5	6,1	7,7	7,3	6,6	5,8	7,6

Tab. 6: Výťažnosť extraktov získaných extrakciou pomocou konvenčných typov extrakcie

	ASE	Soxhlet
η (%)	12,53	6,75

Tab. 7: Celkový obsah fenolických látok v extraktoch získaných extrakciou pomocou DES

			TPC (mg GAE/g suchého extraktu)					
			LA : Glu			Gly : Xyl		
DoE	**T (°C)**	**t (min)**	**1,5:1**	**3:1**	**5:1**	**1:1**	**3:1**	**5:1**
1	40,25	77,57	-	74,96	45,46	11,13	21,06	30,56
2	89,75	77,57	1,47	185,76	128,03	13,97	88,72	64,11
3	40,25	162,4	3,05	67,05	58,31	20,35	34,99	41,71
4	89,75	162,4	72,94	279,58	115,21	64,04	49,08	48,08
5	30	120	-	75,93	40,33	46,86	20,67	27,14
6	100	120	145,74	295,30	-	9,97	89,06	82,81
7	65	60	1,78	107,09	77,79	1,01	27,24	30,97
8	65	180	8,54	172,38	95,26	10,61	70,94	51,15
9	65	120	40,77	138,54	57,24	56,32	37,87	41,70
10	65	120	29,12	132,50	70,95	58,36	48,94	37,27
11	65	120	4,38	134,10	62,15	47,70	54,72	28,28
12	65	120	-	107,21	72,46	67,72	56,35	32,05

13	65	120	0,58	120,58	83,56	47,76	40,03	28,65
OP	100	180	3,30	175,44	115,82	27,94	77,15	74,67

Tab. 8: Celkový obsah fenolických látok v extraktoch získaných extrakciou pomocou konvenčných typov extrakcie

TPC (mg GAE/g a.s. extraktu)	
Soxhlet	143,25
ASE - H2O	321,51
ASE - EtOH	252,15

Tab. 9: Antioxidačná aktivita extraktov

			AA (mg GAE/g suchého extraktu)					
			LA : Glu			**Gly : Xyl**		
DoE	**T (°C)**	**t (min)**	**1,5:1**	**3:1**	**5:1**	**1:1**	**3:1**	**5:1**
1	40,25	77,57	0,66	1,11	2,06	1,61	1,07	0,95
2	89,75	77,57	2,33	3,79	4,22	2,84	2,88	1,29
3	40,25	162,4	0,56	1,09	1,57	0,86	1,06	1,19
4	89,75	162,4	2,83	4,73	10,43	3,15	4,16	1,56
5	30	120	0,05	0,70	0,66	1,67	0,75	1,04
6	100	120	11,32	8,14	-	7,20	5,21	1,41
7	65	60	0,56	1,15	1,64	1,07	1,02	0,94
8	65	180	1,41	2,67	2,52	2,01	1,95	0,91
9	65	120	0,80	1,70	1,60	1,77	1,14	0,96
10	65	120	1,22	1,13	1,83	1,61	1,12	1,03
11	65	120	0,01	1,23	1,70	1,28	1,54	1,11
12	65	120	1,60	1,62	1,30	1,52	1,27	1,04
13	65	120	3,45	1,26	3,08	1,68	1,61	0,88
OP	100	180	6,14	4,92	31,00	5,09	5,77	1,69

Záver a diskusia

Po vyhodnotení získaných výsledkov plánovaného experimentu bolo zistené, že extrakcia pomocou DESs nie je závislá od času, iba od teploty. Optimálne podmienky extrakcie pre systémy DES boli 100°C a 180°C. Extrakciou pomocou zelených rozpúšťadiel boli dosiahnuté porovnateľné výťažky extraktívnych látok ako pri použití normovaných metód. Výhodou extrakcie pomocou DESs a cyrénu oproti použitiu ASE je najmä selektivita extrakcie a jej miernejšie podmienky – nižšia teplota, atmosférický tlak. Pri porovnaní získaných hodnôt TPC s literatúrou bolo zistené, že výsledky sú porovnateľné s TPC extraktov v dietylétere. Použitie DESs by preto mohlo predstavovať ekologickejšiu

alternatívu. Antioxidačná aktivita bola stanovená vo všetkých extraktoch, čo naznačuje ich potenciál pre využitie vo farmaceutickom a kozmetickom priemysle.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠ SR a SAV pre projekt č. 1/0332/24m, VEGA č. 1/0743/24 a projektu Biomasgreenchem: Extrakcia prírodných zlúčenín s pridanou hodnotou z rôznych druhov biomasy (Grant STU Bratislava pre mladých výskumníkov).

Zoznam použitých zdrojov

MOHD FUAD, F., MOHD NADZIR, M., & HARUN@KAMARUDDIN, A. (2021): Hydrophilic natural deep eutectic solvent: A review on physicochemical properties and extractability of bioactive compounds. In *Journal of Molecular Liquids*, 339, 116923. doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116923

KONG, D., DOLZHENKO, A.V. (2022): Cyrene: A bio-based sustainable solvent for organic synthesis. In *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 25, 100591. doi.org/10.1016/j.scp.2021.100591

ALEXY, P., VISELKA, M. (1998): *Základy plánovania a vyhodnocovania experimentov a programový modul STATIS pre MS Excel 5.xx až 7.0.* Bratislava: Slovenská technická univerzita.

MARTINOVIĆ, M., KRGOVIĆ, N., NEŠIĆ, I., ŽUGIĆ, A. & TADIĆ, V.M. (2022): Conventional vs. green extraction using natural deep eutectic solvents—Differences in the composition of soluble unbound phenolic compounds and antioxidant activity. In *Antioxidants*, 11 (11), 2295. doi.org/10.3390/antiox11112295

VASINCU, A., CREŢU, E., GEANGALĂU, I., MIHĂILESCU AMALINEI, R.L. & MIRON, A. (2013): Polyphenolic content and antioxidant activity of an extractive fraction from *Abies alba* bark. In *Revista Medico-Chirurgicală a Societății de Medici şi Naturalişti din Iaşi*, 117 (2), 545–550.

Summary

Extraction of bioactive compounds from fir bark using green solvents

The aim of this work is to characterize deep eutectic solvents (DES) and the polar solvent cyrene. Green solvents were used for the extraction of bioactive compounds, especially polyphenols, from fir bark. Wood processing produces a large number of by-products, which are often disposed of by incineration. A large part of wood waste is made up of bark, which is a rich source of extractive compounds.

After evaluating the obtained results of the planned experiment, it was found that extraction using DESs does not depend on time, only on temperature. Extraction using green solvents achieved comparable yields of extractive compounds as when using standard methods. The advantage of extraction using DESs and cyrene over the use of ASE is mainly the selectivity of extraction and its milder conditions – lower temperature, atmospheric pressure.

When comparing the obtained TPC values with the literature, it was found that the results are comparable to the TPC of extracts in diethyl ether. The use of DESs could therefore

represent a more environmentally friendly alternative. Antioxidant activity was determined in all extracts, which indicates their potential for use in the pharmaceutical and cosmetic industries.

Kontaktná adresa
Mária Stašová
Ústav prírodných a syntetických polymérov
Oddelenie dreva, celulózy a papiera
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU v Bratislave
Radlinského 9
812 37 Bratislava, Slovensko
xstasovam@stuba.sk

ZBORNÍK VÝSKUMNÝCH PRÁC
Január 2026

Zborník príspevkov

z medzinárodnej konferencie

PAPÍR A CELULÓZA
2026
„Nové směry ve výrobě buničiny a papíru “
Liblice, Česká republika

EDITOR
Ing. Ida Skotnicová, PhD
Mgr. Peter Bajzík, PhD
Dizajn
Ivan Pavlovič

Odporúčaná citácia:
In: Zborník výskumných prác. Jún 2026. Výskumný ústav papiera a celulózy, a.s., Bratislava, 100 str. Dostupné online na www.centrumdp.sk. ISBN 978-80-69204-02-7

© Printed by Pulp and Paper Research Institute, Dúbravská cesta 14, 841 04, Bratislava

ISBN 978-80-69204-02-7
EAN 9788069204027