

Ligninan oinarritutako materialak energia biltegitratze aplikazioetarako

Nagore Izaguirre Arostegui-k aurkeztua

Euskal Herriko Unibertsitateak Material Berriztagarrien Ingeniaritzako
programan Doktore Titulua lortzeko bete beharreko baldintzak betez

Tesi zuzendariak:

Rodrigo Llano-Ponte eta Xabier Erdocia doktoreak

Ingeniaritza Kimikoa eta Ingurumenaren Ingeniaritza Saila

Donostia-San Sebastian

2024

eman ta zabal zazu



UPV EHU

“Every accomplishment starts with the decision to try.”

- Anon

Esker onak

Echo la vista atrás a mis comienzos en esta aventura, y me es inevitable pensar en cuánto he cambiado y evolucionado estos últimos años. Ha supuesto una etapa esencial en mi desarrollo profesional, pero sobre todo personal. He descubierto una profesión que me apasiona, la cual me ha enseñado que con esfuerzo y trabajo duro las recompensas saben mejor, y me he llevado lecciones de vida que sin duda me acompañarán siempre.

En primer lugar quisiera agradecer a mi tutor el Dr. Jalel Labidi y a mis directores de tesis el Dr. Rodrigo Llano-Ponte y el Dr. Xabier Erdocia por depositar su confianza en mí y darme la oportunidad de realizar la tesis bajo su supervisión. Gracias por confiar en mí y darme la libertad de realizar el trabajo. Quisiera agradecer también al Gobierno Vasco por concederme la ayuda de la Formación de Personal Investigador y a la Universidad del País Vasco UPV/EHU, en especial al departamento de Ingeniería Química y Medio Ambiente por acogerme estos años.

Gracias también al Dr. Claudio Gerbaldi y a su grupo GAME Lab, por acogerme y enseñarme durante mi estancia en el Politecnico di Torino, no solo sus conocimientos en electroquímica, también su calidad humana. Gracias también a Polymat, en especial a David Mecerreyes y su grupo, por darme opción a continuar trabajando y aprendiendo del tema en sus instalaciones.

Gracias a mis compañeros del grupo BioRP por la ayuda brindada. Gracias, en especial, a los que habéis hecho del laboratorio mi segundo hogar. Por hacer más amenas esas jornadas interminables y aconsejarme y ayudarme cuando lo he necesitado. Gracias por la cálida acogida a los que estuvisteis en los comienzos, por animarme a empezar y darme la seguridad que necesitaba para creer en mí. A los que estuvisteis durante y seguís estando ahora, por hacer de mis logros los vuestros y acompañarme cuando más sola

y perdida me sentía. Gracias por ser y estar, antes durante y espero que después. Por entendernos entre nosotros e impulsarnos a ser mejores. Gracias a las personas que vinieron de estancia también, por traer un soplo de aire fresco. Cómo no a 'los de arriba', por los *coffee-breaks*, *lunch-breaks* y múltiples otros *breaks* que nos han servido como aliento en nuestra rutina. Han sido fuente de innumerables anécdotas que recordaremos con una sonrisa.

Gracias a mis amigas, las que me traen de vuelta a la realidad, las que me hacen desconectar y ver el mundo desde otra perspectiva. Las que me empujan a luchar y a sacar las garras. Sois incondicionales y os quiero infinito.

Gracias por último a mi familia, mi pilar. Gracias a vosotros soy quien soy. A mi padre por inculcarme valores como el trabajo duro y la perseverancia. A mi madre por siempre estar ahí, por sufrir y celebrar cada momento como si fuera suyo. A mi hermana, por ser mi mayor ejemplo. Por haberme abierto camino y enseñado que lo difícil suele merecer la pena.

Gracias a todas y cada una de las personas que me han acompañado y han dado sentido a los momentos vividos, los altos y los bajos, los llantos y las alegrías, porque lo que hace que un momento sea memorable son las personas con la que los compartes.

Eskerrik asko bihotzez,

Laburpena

The current energy scarcity requires not only more sustainable practices but also the exploration of unlimited energy sources. To consider energy as sustainable, three factors should be considered: the renewability of the energy source, the adequacy of the storage methods, and the sustainability of energy transport. Essential components for the fulfillment of these requirements are energy storage devices.

Alongside the transition to sustainable energy generation and consumption, there is a growing demand for increased capacity and durability, as well as simpler commodity products being extensively employed as various gadgets. This trend has created a higher demand for materials used in energy storage devices.

However, the materials currently in use are often scarce, and require specific production and utilization processes, resulting in a higher embodied energy in their constituents compared to what they will consume. Therefore, it is essential to develop low-cost, simple-to-process, and environmentally friendly innovative materials. Significant efforts have been made to substitute commonly used inorganic materials with organic alternatives. Recently, even more ambitious plans have emerged to implement "green" materials and technologies.

One such material that aligns perfectly with the requests for green processes and materials is lignocellulosic biomass. It is highly abundant, and a low-cost organic precursor. Moreover, it offers economically feasible and low-cost processing methods. While it has been extensively studied for energy conversion to obtain biofuels, a more recent approach involves utilizing this lignocellulosic biomass as energy storage material, thereby presenting a sustainable alternative to the currently used materials.

A constituent of the lignocellulosic material, until now mostly considered as waste, albeit its versatility, is lignin. It is the most abundant aromatic biopolymer found on earth, with a very complex structure and high heterogeneity. Despite these complexities, lignin is versatile, with plausible applications where it can be incorporated to obtain high-value-added products.

Current research efforts are focusing on incorporating lignin as an energy storage material. The most explored path involves its conversion into carbon. However, this process remains energy-intensive, and alternative methods such as chemical modifications or composite materials have been studied.

This work focuses on the integration of lignin into energy storage materials. For that, various lignin treatments were designed. Lignin was sequentially dissolved to obtain fractions of different molecular weight, resulting in lignins with distinct chemical structures and properties. Moreover, lignin was subjected to numerous modifications to change its functionality and to obtain the one with optimum performance for the selected application.

Finally, composite materials composed of active components and lignin were developed and characterized electrochemically. Alternatively, the modified lignins were employed in the formulation of electrode materials, and half-cell batteries were assembled and tested to evaluate their performance.

Nomenklatura

^{13}C NMR	Karbono-13 erresonantzia magnetiko nuklearren espektro
^{31}P NMR	Fosforo-31 erresonantzia magnetiko nuklearren espektro
AC	Karbono aktibatua
AC-KL	Karbono aktibatua-Kraft lignina konpositeak
AC-OL	Karbono aktibatua-Organosolv lignina konpositeak
AFM	Indar Atomikozko Mikroskopia
AIL	Azidotan Disolbaezina den Lignina
AL	Lignina alkalinoa
ASL	Azidotan Disolbagarria den Lignina
BET	Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodoa
BKL	Kraft lignin Handia
BOL	Organosolv Lignina Handia
C1	ECM-aren maiztasun oso baxuko balio kapazitiboa
C2	ECM-aren maiztasun oso altuko balio kapazitiboa
C3	ECM-aren maiztasun altuko balio kapazitiboa
C4	ECM-aren maiztasun ertaineko balio kapazitiboa
C45	Super C45 karbono beltza
CA	Karbohidratoak
CAH	Hidrolisi Azido Kontzentratua
CE	Kontrako Elektrodoak
CM	Karboximetilazioa
CMC	Karboximetil zelulosa
CMCS	Karboximetil kitosanoa
CMKL	Kraft lignina karboximetilatua
CML	Lignina karboximetilatua
CMOL	Organosolv lignina karboximetilatua
$C_p(\text{CV})$	Voltametria ziklotik kalkulaturako kapazitantzia
$C_p(\text{EIS})$	Inpedantzia-espektroskopia elektrokimikotik kalkulaturako kapazitantzia
$C_p(\text{GCD})$	Karga/deskarga Galvanostatikotik kalkulaturako kapazitantzia

CPE	Fase konstanteko elementua
CV	Voltametria ziklikoa
CVD	Lurrun-faseko jalkitze kimiko
DAH	Hidrolisi Azido Diluitua
DAP	Aurretratamendu azido diluituak
DCA	Azido Dikarboxilikoak
DE	Eukalipto deslignifikatua
DES	Disolbatzaile Eutektiko Sakonak
DLS	Argi-Dispertsio Dinamiko
DMC	Dimetil Karbonatoa
DMK	Propan-2-ona
DMSO	Dimetil sulfoxidoa
DOE	Esperimentuen diseinua
DRT	Denbora erlaxazioen banaketa
DSC	Ekortze-Kalorimetria Diferentziala
DTGA	Analisi termograbitmetrikoen deribatua
E	Eukalipto
EA	Analisi Elementala
EC	Etilen karbonatoa
ECM	Zirkuitu ekibalenteen modeloa
EDLC	Geruza elektriko bikoitzeko kondentsadorea
EHL	Entzimatikoki hidrolizatutako lignina
EIS	Inpedantzia-espektroskopia elektrokimikoa
E _s	Energia dentsitatea
ES	Energia biltegitratzea
EtOAc	Etil azetatoa
EtOH	Etanola
F1	Frakzio disolbagarria iPrOH-n
F2	Frakzio disolbagarria EtOAc-n
F3	Frakzio disolbagarria EtOH-n

F4	Frakzio disolbagarria DMK-n
FI	Frakzio disolbagaitza
FTIR	Fourier-en transformatu bidezko espektroskopia infragorria
G	Grafitoa
G units	Guaiazil unitateak
GCD	Karga/deskarga galvanostatikoa
G-KL	Grafito-Kraft lignina konpositeak
GO	Grafito oxidoa
GO-KL	Grafito oxidoa-Kraft lignina konpositeak
G-OL	Grafito-organosolv lignina konpositeak
GO-OL	Grafito oxido-organosolv lignin konpositeak
GPC	Gel iragazketako kromatografia
GPE	Elektrolito Gel Polimerikoak
H units	p-Hidroxifenil unitateak
HC	Biokarbono gogorra
HPMC	Hidroxipropil Metil Zelulosa
I _d	Korronte espezifikoa
IL	Likido Ionikoa
<i>i</i> -PrOH	Propan-2-ola
KL	Kraft lignina
L1	ECMaren kanpo elementuak
L-AC	Lignina-karbono aktibatuaren konpositeak
LCP	Poli(N-imidazol)-ko-poli(poli(etilen glikol) metiletermetakrilatoa
LDAM	Dentsitate baxuko monomero aromatikoak
L-G	Lignina Grafito konpositea
LIB	Litio ioi bateriak
LiFSI	Litio bis(flurosulfonil)imida
LiTFSI	Litio bis(trifluorometanosulfonil)imida
LMWPC	Pisu molekular baxuko konposatu fenolikoak

LPE	Fase likidoko esfoliazioa
LS	Lignosulfonatoak
MBKL	Kraft Lignina handi metilatua
MEK	Butan-2-ona
MeOH	Metanola
MKL	Kraft Lignina Metilatua
ML	Lignina Metilatua
M_n	Batezbesteko pisu molekularra kopuruan
MOL	Organosolv Lignina Metilatua
MSKL	Kraft Lignina Txiki Metilatua
MSOL	Kraft Organosolv Txiki Metilatua
M_w	Batez besteko pisu molekularra pisan
NIB	Sodio ioi bateriak
NMC	$\text{LiNi}_x\text{MnyCo}_z\text{O}_2$
NMP	N-metil-2-pirrolidona
<i>n</i> -PrOH	Propan-1-ola
NREL	Energia berriztagarriaren laborategi nazionala
OL	Organosolv lignina
OxL	Lignina Oxidatua
OxKL	Kraft lignina Oxidatua
OxOL	Organosolv lignina Oxidatua
PAN	Poliakrilonitriloa
PC	Pseudokapazitoreak
PE	Polietilenoa
PEDOT	Poly(3,4-etilen dioxitiofenoa)
PEG	Polietilen glikola
PEO	Polietilen oxidoa
PI	Polisakabanatze indizea
post-GCD	Karga/deskarga Galvanostatikoaren ondorengoa
PP	Polipropilenoa

PPy	Polipirrola
pre-GCD	Karga/deskarga Galvanostatikoaren aurrekoa
PSD	Porota tamaina banaketa
PVA	Poli(binil) alkohola
PVDF	Poli(biniliden difluoruroa)
PVDF-HFP	Kopolimero polibiniliden fluoruro-ko-hexafluoruroa
PVP	Polibinilpirrolidona
Py-GC/MS	Pirolisi-gas-kromatografia/masa-espektrometria
Q(I _d)	Kapazitate espezifikoa
QAH	Hidrolisi azido kuantitatiboa
R ₁	ECM-aren maiztasun oso baxuko erresistentzia balioa
R ₂	ECM-aren maiztasun oso altuko erresistentzia balioa
R ₃	ECM-aren maiztasun altuko erresistentzia balioa
R ₄	ECM-aren maiztasun ertaineko erresistentzia balioa
R _∞	Elektrolito erresistentzia
R _{ct}	Karga transferentzia erresistentzia
R _{d1}	Difusio erresistentzia
RE	Erreferentzia elektrodoak
RT	Giro Tenperatura
R _{mt}	Masa transferentzia erresistentzia
R _p	Elektrodo erresistentzia
S units	Siringil unitateak
S/G	Siringil/Guaiazil unitateen ratioa
SC	Superkondentsadorea
SCA	Sodio kloroazetatoa
SCE	Kalomel Saturatuzko Elektrodoak
SEI	Solido-elektrolito interfasea
SEM	Ekorketazko Mikroskopia Elektronikoa
SKL	Kraft lignina Txikia
SM	Sulfometilazioa

SMKL	Kraft lignina sulfometilatua
SML	Lignina sulfometilatua
SMOL	Organosolv Lignina sulfometilatua
SOL	Organosolv lignina txikia
SOSE	Disolbatzaile Organikoen bidezko Erauzketa Metodoa
SPE	Polimero Elektrolito Solidoa
SSA	Azalera espezifikoa
T	Tenperatura
t	Denbora
T _{5%}	%5-aren masa totala degradatu zeneko tenperatura
T _{50%}	%50-aren masa totala degradatu zeneko tenperatura
TAC	Tratatutako karbono aktibatua
TAC-KL	Tratatutako karbono aktibatua -Kraft lignina konpositea
TAC-OL	Tratatutako karbono aktibatua -organosolv lignina konpositea
TAPPI	Paper-ore eta paper industriaren asoziazio teknikoak
TBAP	Tetrabutylamonio perkloratoa
<i>t</i> -BuOH	2-Metilpropan-2-ola
t _{d1}	Difusio denbora
TEM	Transmisiozko Mikroskopia Elektroniko
TGA	Analisi Termograbitmetrikoa
TPC	Eduki fenoliko totala
UALPE	Ultrasoinu bidez lagundutako likido fase esfoliazioa
US	Ultrasoinu
UV	Ultramore
V _d	Tentsio espezifikoa
W _{d3}	Warburg elementua
WE	Lan Elektrodoak
X1	Tenperatura aldagaia DOEn
X2	Denbora aldagaia DOEn
X3	Hidrogeno peroxide aldagaia DOEn

XPS	X-izpi fotoelektroi-espektroskopia
Y_{ZP}	Menpeko aldagaia DOEn
Z_{imag}	Z irudikaria
ZP	Z Potentziala
Z_{real}	Z erreal

Aurkibidea

1. Sarrera

1.1. GAUR EGUNGO EGOERA ETA ENERGIA JASANGARRIA	3
1.2. BIOMASA LIGNOZELULOSIKOA	6
1.3. LIGNINAREN ERAUZKETA	10
1.3.1. DESLIGNIFIKAZIO PROZESUAK	10
1.3.2. KARBOHIDRATOEN KONBERTSIOA	14
1.4. LIGNINAREN APLIKAZIO KONBENTZIONALAK	15
1.5. BILTEGIRATZE ENERGETIKOA (ES)	18
1.6. ENERGIA ELEKTROKIMIKOA BILTEGIRATZEKO (EES) GAILUAK	21
1.6.1. LIB-AK	22
1.6.2. LIB-ENTZAKO MATERIAL BERRI ETA JASANGARRIAK	24
1.6.3. SUPEREROALEAK	27
1.7. LIGNINAREN GEHIKETA ETA MODIFIKAZIOA EES-ETAN	28
1.8. ERREFERENTZIAK	31

2. Helburuak

2.1. TESIAREN LABURPENA	46
-------------------------------	----

3. Metodologia

3.1. LEHENGAIK	51
3.2. KARAKTERIZAZIO METODOAK	51
3.2.1. LEHENGAIEN KARAKTERIZAZIOA	51
3.2.2. LIKOREEN KARAKTERIZAZIOA	51
3.2.3. LIGNINA ETA LIGNINA KONPOSITEEN KARAKTERIZAZIOA	52
3.3. KARAKTERIZAZIO ELEKTROKIMIKOA	53
3.3.1. MATERIAL AKTIBOEN KARAKTERIZAZIOA	53
3.3.1.1. Voltametria ziklikoa (CV)	53
3.3.1.2. Inpedantzia-espektroskopia elektrokimikoa (EIS)	54

3.3.1.3. Karga/deskarga galvanostatikoa (GCD).....	55
3.3.2. NEURKETEN KONFIGURAZIOA.....	56
3.3.2.1. Hiru elektrodoz osatutako beirazko zelda.....	56
3.3.2.2. Bi elektrodoz osatutako erdi zeldak.....	58
3.4. ERREFERENTZIAK	61

4. Lignina frakzionamendua

4.1. MOTIBAZIOA.....	65
4.2. HELBURUAK	67
4.3. PROZEDURA ESPERIMENTALA	67
4.3.1. ORGANOSOLV ERAUZKETA	67
4.3.2. LIGNINA ERAUZKETA	68
4.3.3. DISOLBATZAILE ORGANIKOEN AUKERAKETA ETA FRAKZIONAMENDUAREN ORDENA.....	68
4.3.4. LIGNINEN FRAKZIONAMENDUA ERAUZKETA SEKUENTZIALAREN BIDEZ	69
4.3.5. LORTUTAKO LIGNINA FRAKZIOEN KARAKTERIZAZIOA.....	70
4.3.6. EZAUGARRI DESBERDINEN ARTEKO KORRELAZIOA	71
4.4. EMAITZAK ETA EZTABAIDA	71
4.4.1. EUKALIPTO (E) ETA EUKALIPTO DESLIGNIFIKATUAREN (DE) KARAKTERIZAZIOA.....	71
4.4.2. KRAFT (K) ETA ORGANOSOLV (O) LIKOREEN KARAKTERIZAZIOA	72
4.4.3. DISOLBATZAILEEN MIAKETA INIZIALETIK LORTUTAKO ETEKIN ETA PISU MOLEKULARREN DETERMINAZIOA KL ETA OL-RENTZAT	73
4.4.4. DISOLBATZAILE ORGANIKO BIDEZKO ESTRAKZIO SEKUENTZIALAREN ETEKINAK	76
4.4.5. EGITURA KIMIKOA.....	77
4.4.6. PISU MOLEKULARRA ETA LIGNINA PURUTASUNA	78
4.5. ONDORIOAK	94
4.6. ERREFERENTZIAK	97

5. Lignina eraldaketak

5.1. MOTIBAZIOA	103
5.2. HELBURUAK	108
5.3. PROZEDURA ESPERIMENTALA	110
5.3.1. LIGNINAREN OXIDAZIO SONOKIMIKOA	110
5.3.2. OXIDATUTAKO LIGNINA NANOPARTIKULEN KARAKTERIZAZIOA	112
5.3.4. SULFOMETILAZIO ERREAKZIOA	113
5.3.5. METILAZIO ERREAKZIOA	114
5.3.6. LORTUTAKO LIGNINA KARBOXIMETILATU, SULFOMETILATU ETA METILATUEN KARAKTERIZAZIOA.	115
5.4.1. OXIDATUTAKO LIGNINA NANOPARTIKULEN PRODUKZIOA.....	115
5.4.1.1. Prozesu sonokimikoaren diseinu esperimentalak	115
5.4.1.2. Etekinak, pH aldaketak, eta sistemari banatutako energia totala.....	120
5.4.1.3. Laginen konposizio kimikoa eta analisi elementala	122
5.4.1.4. Laginen ezaugarri fisikokimikoak.....	125
5.4.1.5. Laginen ezaugarri termikoak.....	134
5.4.1.6. Laginen ezaugarri morfologikoak	138
5.4.1.7. Prozesuaren balioztatzea OL ligninarentzat	146
5.4.2. KARBOXIMETILATUTAKO, SULFOMETILATUTAKO, ETA METILATUTAKO LIGNINEN KARAKTERIZAZIOA	149
5.5. ONDORIOAK.....	165
5.6. ERREFERENTZIAK.....	169

6. Lignin-carbon composites

6.1. MOTIVATION.....	183
6.2. OBJECTIVES	188
6.3. METHODOLOGY	190

6.3.1. TREATMENT OF ACTIVE CARBON AND GRAPHITE	190
6.3.2. PREPARATION OF LIGNIN-ACTIVE CARBON AND LIGNIN- GRAPHITE COMPOSITES	190
6.3.3. PHYSICOCHEMICAL AND MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION	191
6.3.4. ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION	191
6.4. RESULTS.....	191
6.4.1. PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION.....	191
6.4.2. MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION	199
6.4.3. ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION	208
6.5. CONCLUSIONS.....	229
6.6. REFERENCES.....	231

7. Implementation of lignin as binder material for LIB anodes

7.1. MOTIVATION	243
7.2. OBJECTIVES	246
7.3. EXPERIMENTAL PROCEDURE	248
7.3.1. ANODIC ELECTRODE PREPARATION AND HALF-BATTERY COIN CELL ASSEMBLY	248
7.4. RESULTS AND DISCUSSION.....	249
7.5. CONCLUSIONS.....	261
7.6. REFERENCES.....	263

8. Conclusions and future works

8.1. FINAL CONCLUSIONS	271
8.2. FUTURE WORKS	273
8.3. SCIENTIFIC PRODUCTION.....	274

Annex I

A.1. RAW MATERIAL CHARACTERIZATION	283
--	-----

A.1.1. MOISTURE	283
A.1.2. ASH CONTENT.....	283
A.1.3. EXTRACTIVES CONTENT	283
A.1.4. ACID SOLUBLE LIGNIN (ASL) AND ACID INSOLUBLE LIGNIN (AIL) CONTENT.....	283
A.1.5. HOLOCELLULOSE CONTENT.....	284
A.1.6. CELLULOSE CONTENT.....	284
A.1.7. HEMICELLULOSE CONTENT	285
A.2. PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION METHODS.....	285
A.2.1. ELEMENTAL ANALYSIS (EA)	285
A.2.2. FOURIER TRANSFORMED INFRARED (FTIR) SPECTROSCOPY .	285
A.2.3. GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY (GPC)	286
A.2.4. PHOSPHOROUS-31 NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPY (³¹ P NMR).....	287
A.2.5. CARBON-13 NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE (¹³ C NMR) ...	289
A.2.6. ULTRAVIOLET-VISIBLE SPECTROPHOTOMETRY (UV-VIS).....	289
A.2.7. PYROLYSIS - GAS CHROMATOGRAPHY / MASS SPECTROMETRY (Py-GC/MS).....	290
A.2.8. X RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY (XPS).....	291
A.3. THERMAL PROPERTIES CHARACTERIZATION	292
A.3.1. THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS (TGA)	292
A.3.2. DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC).....	292
A.4. MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION	292
A.4.1. DYNAMIC LIGHT SCATTERING (DLS).....	292
A.4.2. ATOMIC FORCE MICROSCOPY (AFM)	293
A.4.3. TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY (TEM)	293
A.4.4. SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM).....	294
A.4.5. BRUNAUER-EMMETT-TELLER (BET) METHOD.....	294
A.5. ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION	294

A.5.1. THREE-ELECTRODE GLASS-CELL	294
A.5.2. TWO-ELECTRODE HALF-CELL	298
A.6. REFERENCES	301

1. SARRERA

1.1. GAUR EGUNGO EGOERA ETA ENERGIA JASANGARRIA

Aspalditik jakinak dira gaur egun jasaten ari garen ingurumen arazoak. Normaltzat hartuak ditugun gain kontsumo eta xahubide ohiturak ez dira jasangarriak ingurumen zein energia ikuspegietatik. Berotegi efektua sortzen duten gasen isuriak eragin suntsitzaileak izaten ari dira naturan. Energia behar handi hauek erregai fosilen bidez betetzeak egoera hau larritzeaz gain, ordezko aukera bat bilatzeko beharra sortzen du, erregai fosil hauen kontsumoa haien ekoizpen abiadura baino handiagoa baita. Honek guztiak energia eskasia sortzen du, aukera jasangarri eta mugagabeen bidez gainditu beharko litzatekeena [1].

Energia jasangarria etorkizuneko belaunaldien energia beharrak asetzeko gaitasuna arriskuan jarri gabe, oraingo beharrak betetzen dituen da [2]. Gai hau hiru ikuspegi desberdinetatik bideratu behar da. Alde batetik, energia iturri berriztagarrietatik etorri behar da, hala nola haizea, eguzkia eta ura. Bestalde, sortutako energia modu egoki eta eraginkorrean gorde eta erabili behar da. Azkenik, garraiobideak jasangarriak izan behar dira, modu eraginkorrean, ingurumenean eraginik izan gabe [3].

Garraio sistemak herritarrak sozialki eta ekonomikoki konektatzeko giltzarri dira. Hala ere, oso etxebizitza gutxi dira karbono neutralak diren sistemak mantentzeko gai eta erregai fosilen %95a funtzio honetara bideratzen da, berotegi efektua sortzen duten gas emisioen jatorri nagusi bilakatzen direlarik, mundu mailan %20-25a kontsumituz. Ibilgailu jasangarri batzuk geroz eta ohikoagoak bilakatzen ari dira, gasolina eta diesel autoak ordezkatzeko helburuarekin. Aukera hauek teknologia desberdinak hartzen dituzte oinarri, ohikoenak hibrido-elektrikoak, bateria elektrikoak, erregai-pilak eta hidrogeno autoak direlarik. Aukera hauek

berotegi efektua nabarmenki murriztu dezakete, guztiz murriztera iritsi daitekeelarik, elektrizitate hau alternatiba berriztagarrietatik ustiatuak badaude [4].

Horrez gain, energia biltegitratzea kontuan hartu beharreko faktore garrantzitsua da. Modu honetan, energia jatorri gutxiago beharko dira eta kontsumo xahutzailea ekidingo da. Eraikinen diseinu eta garapenean bereziki kontuan izan beharreko gai bat da, edota eguneroko kontsumo produktuetan, energetikoki eraginkorrak diren lanpara erdieroaleak edo okupazio sentsoreak bezalako gailuak erabiliz [5].

Azkenik, energia jatorri berriztagarriak jasangarritasun kontzeptuan termino klabeak dira. Hauek gizaki denbora eskalan berriztatzen direnak dira, haizea, eguzki izpiak, ur mugimenduak, eta bero geotermikoa besteak beste. Tamalez, energia ekoizteko modu hauek klima eta puntu geografikoez baldintzatuak daude, biltegitratzea optimizatu eta ekoiztutako energia galera ekidingo duten energia biltegitratzeko gailu eraginkorragoak behar direlarik baldintza klimatikoak onenak ez diren egoeretarako. Horregatik, energia biltegitratzeko gailuak energia berriztagarrien erabilera zabala bultzatzeko eta garraio jasangarrientzako ezinbestekoak dira [6].

Jasangarritasunetik eratorritako onurak, ingurumenarekin erlazionatutakoez gain, osasun berdintasuna eta berdintasun sozialarekin daude lotuta. Bihotzeko gaixotasun koronarioa, iktusak, biriketako gaixotasun buxatzaile kronikoa eta minbizia, eta beheko arnasbideetako infekzioa ingurumenaren kutsadurarekin lotutako gaixotasun ohikoenak dira [7]. Bestalde, gizarte-talde behartsuak dira alderdi sozial eta ekonomikoen aldaketak gehien eragiten dieten kolektiboa, adibidez erregai fosilen prezioen igoera neurrigabe eta ustekabekoen ondorioz energia-pobrezia jasateko bereziki kalteberak direlarik [8].

Karbono-emisio-intentsiboz osaturiko ingurumena karbono-emisiorik gabeko ingurumenean eraldatu behar da. Hori aurrera eraman ahal izateko, energia biltegitratzeko tresna iraunkorrago eta eraginkorragoen beharra ezinbestekoa da. Horrekin batera, gure egunerokotasunean erabilitako oinarrizko tresna berriek prozesaketa espezifikokoago eta anitzagoen beharra sortzen dute, nano eskalako funtzionalitateak dituzten materialak ekoizteko beharra hala nola. Hauek jasandako aurrerakuntza teknologiko eta espezifikotasunen ondorioz, gailu hauen osagaien barne-energia, ekoizten duen energia baino handiagoa da [9,10].

Hori dela eta, ingurumenarekiko jasangarriak diren eta kostu baxua duten material berritzaileen garapena beharrezkoa da. Orain arte modu zabalean erabilitako material ez-organikoak material organikoengatik ordezkatzeko ahalegin handiak egin dira. Hala ere, azken urteetan material “berde” eta teknologia “berde”-ak ezartzeko egitasmo handiko planak oraindik gehiago azaleratu dira. Helburua ugaritasun handiko eta kostu baxuko aurrekari organikoak erabiltzea da, ekonomikoki bideragarriak diren prozesatzeak erabiliz, eta bizi-ziklo amaierara iritsitakoan biodegradagarriak izan daitezkeen material elektronikoak ekoiztuz [10].

Prozesatze eta material berdeen eskakizunekin bat egiten duen material mota bat biomasa lignozelulosikoa da. Energia-sorgailu gisa aztertu da, lignozelulosaren konbertsio termokimiko eta biologikoak burutuz bioerregaiak lortu direlarik. Hala ere, hurbilketa berriago bat biomasa lignozelulosiko hau energia biltegitratzeko material gisa erabiltzea da, gaur egun erabiltzen diren materialak ordezkatzuz. Ikuspegi desberdinak erabili izan dira, non material lignozelulosiko osoa zein honen osagai isolatuak, zelulosa eta lignina nagusiki, erabili izan diren [11].

Gaiaren deskribapen grafikoa 1.1 irudian ageri da.



1.1 Irudia. Gaur egungo jokabide kutsatzaile eta jokabide jasangarrien deskribapen grafikoa eta energia biltegitratzeko gailu jasangarriak garatzeko gakoetako bat.

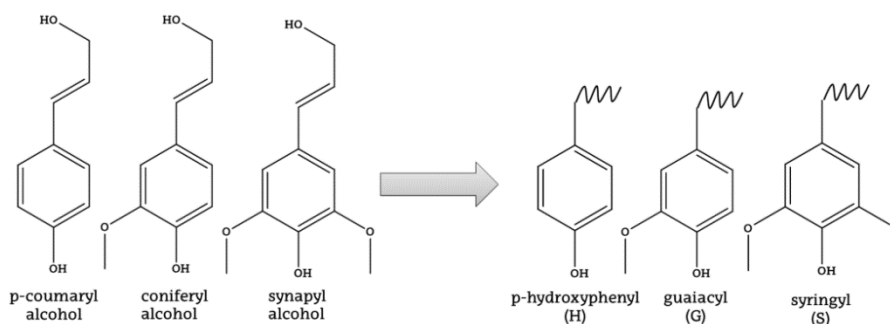
1.2. BIOMASA LIGNOZELULOSIKOA

Biomasa lignozelulosikoa naturan aurki daitekeen material gordin ugariena da. Zelulosa, hemizelulosa eta ligninaz dago osatua. Zelulosa eta hemizelulosa karbohidratoak diren bitartean, lignina polimero aromatiko heterogeneo bat da, modu ez-uniformean eta hiru-dimentsioko egituretan eratua [12]. Zelulosa da osagai nagusia, lignozelulosaren zelula pareren osagai delarik. Mikrozuntz luze eta orientatuak eratzen ditu, ondoren hauek zuntz luzeagoak osatzen dituztelarik [13]. Hemizelulosak polimero adarkatuak dira, kate bakarrekoak eta amorfoak, eta zelulosa zuntzekin lotura gurutzatu ez-kobalenteak eratzen dituzte [14].

Aitzitik, ligninak zelulosa eta hemizelulosen arteko hutsuneak betetzen ditu landare-horman, matrize lignozelulosikoaren lotura mantenduz. Zurruntasun eta indarraz hornitzen du landare ehuna, likido isuria kontrolatu eta landarea estres biokimikoengandik babesteaz gain [15]. Biomasaren konposizioa hainbat faktore desberdinengandik egon daiteke baldintzatua, ingurumen egoera edo jatorriaren arabera da adibidez,

baina orokorrean biomasaren materia lehorraren %40-60 zelulosaz osatua dago, %10-40 hemizelulosaz, eta %7-35 ligninaz [16].

Zelulosa D-anhidroglukosa dimero unitatez osatutako polimero lerrokatua da, β -1,4 lotura glikosidiko kobalentez lotutako 500-1400 unitatez osatua (polimerizazio maila materiaren jatorriaren arabera da). Hemizelulosak pentosa, hexosa, azido uroniko, eta azetil taldeez osatutako sakarido desberdinez daude konposatuak. Berriz ere, hauen proportzioa jatorriaren arabera da. Azkenik, lignina hiru unitate ezberdinez osatutako polimero hirudimentsionala da. Unitate hauek p-hidroxifeniloa (H), siringiloa (S) eta guaiaziloa (G) dira, p-kumaril alkohol, koniferil alkohol, eta sinapil alkohol delakoez eratuak, hurrenez hurren (1.2 Irudian ikusgai).



1.1 Irudia. Ligninaren alkohol eta monolignolak.

Unitate hauek lotura ezberdinen bitartez lotzen dira. Hauetako batzuk kondentsatuak dira, β -O-4, α -O-4 eta β - β loturak hala nola, beste batzuk ez-kondentsatuak diren bitartean, β -5, β -1 eta 5-5. Aurreko osagai lignozelulosikoekin bezala, ligninaren konposizio zehatza jatorriaren arabera da. Orokorrean, konifero-zuretatik eratorritako ligninak G unitatez daude osatuta nagusiki, hostozabalen zuretatik datozenak S eta G unitateak dituztelarik. Belarretatik eratorritako ligninak, ordea, H unitateak dituzte S eta G unitateez gain, nahiz eta aipatutako H unitate hauek %5etik beherako proportzioan dauden. Bestalde, konifero-zurak dira lignina

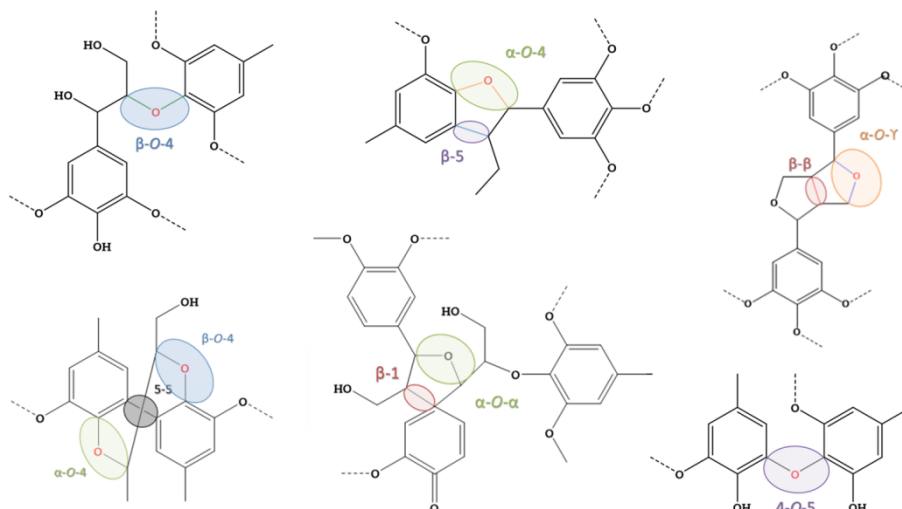
kantitate gehiena duten biomasa mota, hostozabalen zurez jarraituak, eta belarrekin amaituz, materia lehorraren %21-29arekin, %18-25arekin, eta %15-24arekin, hurrenez hurren [17].

Lignina erreakzio erradikalen bitartez ausaz polimerizatzen da, inongo espezifikotasunik gabe eta biomasan bertan dauden monolignolen arabera konposizioarekin. Gainera, ligninaren erauzketa aurrera eramanez ahal izateko, lignina naturalak modifikazio batzuk jasan behar ditu, bere izateko egitura erreala guztiz determinatzea ezinezko bihurtuz.

Lignina erauzteko ezinbestekoa da lignina-karbohidrato konplexuak haustea. Hala ere, prozesuan zehar lignina makromolekulan dauden beste lotura batzuk ere apurtzen dira, neurri batean bere despolimerizazioa eraginez. Prozesu honetan zehar hausten den loturarik ohikoena β -O-4 lotura da, hostozabaletako zuretan konifero-zuretan baino ugariagoa. Beraz, hostozabaletako zurak errazago degradatzen dira. Aipatutako monolignol eta lotura mota bakoitzaren ehunekoak 1.1 Taulan eta 1.3 Irudian daude zerrendatuak eta irudikatuak.

1.1. Taula. Lignina konposizio eta lotura arruntenak iturriaren arabera [18].

	<i>Egur bigunak</i>	<i>Egur gogorak</i>	<i>Belarrak</i>
<i>Monolignol unitateak</i>	G nagusiki	G eta S	G, S, eta H
<i>S</i>	%95-100	% \approx 50	%20-54
<i>G</i>	%0-5	% \approx 50	%33-88
<i>H</i>	-	-	%5-33
	<i>Loturak</i>		
β -O-4	%45-60	%60-62	%74-84
β -5 eta 5-O-4	%9-12	%3-11	%5-11
β - β eta γ -O- α	%2-6	%3-12	%1-7
(5-5), (α -O-4), eta (β -O-5)	%5-7	%<1	-
(4-O-5)	%1-9	%1-7	-
(β -1) eta (α -O- α)	%2	%2	-



1.3 Irudia. Lignina makromolekularen lotura arruntenak.

Zenbait aplikaziotan material lignozelulosikoak jasotako egoera berean erabiltzen dira, beste batzuetan aurretratamendu bat behar izaten da, eta beste batzuetan konposatu lignozelulosiko desberdinak bereizteko beharra dago. Azken prozedura hau bereziki interesgarria da konposatu bakoitzarentzako egokigarritasun optimoa lortzeko, egitura eta konposizio desberdinak dituztenez, xede desberdinetarako izan baitaitezke aproposak. Zelulosaren isolamendua mendeetan zehar modu zabalean burutu izan den prozedura bat da, papera, guztiz zelulosaz osatua, egunerokotasunean gehien erabili izan den produktua izanik. Alderantziz, lignina paper-industriako hondakintzat kontsideratua izan da hamarkadetan zehar, biomaterialak osatzeko duen kalitate paregabeari eta aplikazio askotarako duen potentzial handiari jaramon egin gabe, bere egitura konplexu eta aromatikoaren ondorioz.

Ligninaren egitura aromatiko konplexuaren barruan, balio handiko aplikazio zehatzagoetarako interesgarriak diren talde funtzional batzuk daude. Talde hidroxilo alifatiko eta fenolikoak dira talde funtzional erreaktiboak, baina metoxi taldeak ugariak dira egituran zehar baita ere.

Ligninaren isolamendu edo material lignozelulosikoaren zatikatzeak are eta gehiago eragiten dute lortutako ligninaren egituraren ezaugarrietan, erabilitako prozesuaren arabera egitura eta talde funtzionalak modu desberdinean aldatuz [19].

1.3. LIGNINAREN ERAUZKETA

Biomasan burututako tratamenduek lortutako ligninan eragiten dute, tratamendu bakoitzak lignina modifikatu espezifikoa lortzen dituelarik. C-C loturaren hausturak, kondentsazio maila, pisu molekularra, eta talde funtzionalen ugartasunaren bariazioa desberdintasun garrantzitsuak dira, eta helburutzat hartutako aplikazioetan eragin dezakete [18].

Lignina erauzteko metodoak bi motatan bana daitezke. Lehen, deslignifikatze prozesua deritzona, lignina bere disolbaketaren bidez, gainerako konposatuetatik bereizteko prozesua da. Bestean, lignina bere matritzetik askatzen da, zelulosa eta hemizelulosa karbohidratoetan bihurtuz disolbatzen direlarik.

1.3.1. DESLIGNIFIKAZIO PROZESUAK

Ligninaren disolbaketa aldaera ezberdinetan oinarrituak egon daiteke, deslignifikazio metodo desberdinak sortuz. Industria eskalan metodo arrunt eta hedatua deslignifikazio alkalinoa da. Prozesu ezberdinak aurkitu daitezke erreakzionatzaile eta erabilitako baldintzen arabera, baina guztiak ligninaren disolbatze eta biomasaren deslignifikatzean oinarritzen dira. Ingurune alkalinoek talde hidroxilo fenolikoek desprotonazioa ahalbidetzen dute, bere disolbagarritasuna sustatuz. Horrez gain, lignina-karbohidrato loturak hausten dira, lignina hemizelulosatik bereizten delarik, eta β -O-4 loturen hausturaren ondorioz, lignina zatikatu egiten da baita ere. Ekoiztutako paper-ore guztiaren %90a baina gehiago Kraft prozesutik eratorriak dira [17]. NaOH eta Na₂S disoluzio akuosoetan burutzen da,

deslignifikazio prozesua areagotzen duten HS^- ioiak ingurunean daudelarik, eta kalitate handiko oreka lortzen delarik. Hala ere, prozesuan ezarritako baldintza gogorrek degradazio eta birpolimerizazio erreakzioak indusitzen dituzte, oso molekula kondentsatuak lortuz, β -O-4 lotura gutxiagoekin. Horrez gain, lortzen den likore beltzean, ligninarekin batera, tiol taldeak daude disoluzioan. Disolbatutako lignina azido bidez prezipitatu eta berreskuratu daiteke, baina paper-fabrikako prozesuetan beharrezkoa den energia beharrak asetzeko erabiltzen da, likore beltza errez. Bestalde, erreketak burutu baino lehen erabilitako kimikoak berreskuratzen dira. Onura guzti hauengatik da industrialki prozesu hedatuena [20].

Kraft lignina (KL) pisu molekular handiko lignina kontsideratzen da, Kraft prozesuan gertatzen diren kondentsazioen ondorioz. Azidoa gehitzean hauspeatzen da, ligninan dauden konposatu fenolikoak protonatuz, hauen hidrofilitatea jaitsiz, eta ondorioz prezipitatu. Mekanismo bera aplikatzen da Lignoboost teknologian, 2002an diseinatua, lignina etekinak maximizatzeko eta gatz ezpurutasunak ezabatzeko [21]. LignoForce prozesua Kraft prozesuan sortutako sulfito konposatuak deuseztatzeko sortutako beste hurbilketa bat da [22]. Metodo hau ligninaren oxidazioan dago oinarritua, bere aplikagarritasuna mugatzen duten sulfuro konposatuak kentzeko.

Sulfito prozesua da bigarren garrantzitsua. Hau ere deslignifikazio alkalinoan oinarritzen da. Kasu honetan, sulfito (SO_3^{2-}) edo bisulfito (HSO_3^-) gatzak erabiltzen dira ligninaren gune aktiboak (eraztun aromatikoaren α -posizioak) erreakzionatu eta sulfonatatzeko, bentzilo sulfonatu taldeak sortuz, uretan eta ingurune azidotan oso disolbagarriak. Ezaugarri honek lignosulfonatoak (LS) oso erakargarri bihurtzen ditu hainbat aplikaziotarako [23]. Hala ere, ligninaren degradazio maila eta sufre kantitate altuek, merkatu-kuotaren jaitsierarekin batera, etorkizun zalantzagarria ondorioztatzen zaie lignosulfunatoei [24].

Soda-oreatzea da hirugarren prozesu tradizional ohikoena, zurezko materialak ez diren biomasetan erabili izan ohi dena, belarretan alegia. Kraft prozesuaren antzekoa da, Na_2S gehitzen ez den aldearekin. Despolimerizazio erreazioak txikiagotzen ditu, eta ingurune alkalinoetan egonkorrak diren enol eter egiturak sortzen ditu. Biomasa belarkaretan erabiltzen den beste soda prozesu bat aurretratamendu alkalino akuosoa da, non NaOH erabiltzen den baita ere, baina baldintza arinagoetan. Monomero fenoliko, lignina oligomero, eta karbohidratoetarik eratorritako azido hidroxilikoetan aberats den likorea lortzen da. Beste metodo alkalino batzuk NaOH -aren ordeztuz, erraz berreskura daitezkeen amoniako likido edo anhidroan oinarritzen dira [25].

Ingurune azidoek biomasaren zatikapena sustatu dezakete baita ere, karbohidrato polimerikoen (zelulosa eta hemizelulosen) hidrolisia sustatuz. Ingurune azidoak ligninan eragiten du baita ere, β -O-4 loturak haustuz eta α -posizioko hidroxilo taldea kenduz. Karbenio bentzilikoak eratzen dira, eta hauek urrunago erreazioztatzen edo birpolimerizatzen dira enol eterren protoiekin. Aurretratamendu azido diluituak (DAP) lignina zatikatu eta partzialki disolbatzen ditu lignina eta hemizelulosa. Lote moduan egindakoan, lignina kondentsatu eta disolbatu gabeko biomasan jalkitzen da. Fluxu-zeharrean egindakoan, gertaera hau ekidin daiteke eta lignina modu eraginkorragoan lor daiteke. Berokuntza eremutik disolbatutako lignina frakzioa baztertuz eta jalkitzea eragotziz, hemizelulosa karbohidratoak eta lignina oligomero eta monomeroak lortzen dira. Hala ere, ligninaren isolatze osoa burutzea erronka bat da oraindik. Honen ordeztuko metodo bat lurrun-eztanda aurretratamendua da. Bertan, uraren lurrunaz presioa sortu eta bat-batean askatuz, biomasa lignozelulosikoaren matrizea irekitzen da, zuntzak moztuz eta ligninaren erauzketa erraztuz [26].

Disolbatzaile akuosoak organikoengandik aldatu ezker, deslignifikazio prozesuaren etekinak handiagotu daitezke, eta ondoren, prezipitazio azido bidez disolbatutako hemizelulosa oligomeroetatik banandu. Prozesu honi organosolv tratamendua deritzo eta hiru osagai lignozelulosiko nagusiak isolatzeko duen gaitasunagatik, potentzial handiko biofindegi prozesua kontsideratzen da. Lignina eta hemizelulosa prozesuan zehar disolbatzen dira eta zelulosa-orea lortzen da produktu solido bezala. Lignina errez lor daiteke likoretik erauzketa aurrera eramanez, eta iragazketaz bananduz, hemizelulosa disolbaturik mantentzen delarik [27]. Bestalde, prozesua oso afinagarria da, disolbatzaile organiko (metanola, etanola, butanola, tetrahidrofuranoa edo dioxanoa) eta azido desberdinak erabili daitezkeelarik disolbatzaile edo katalizatzaile bezala. Lortzen den lignina nahiko purua denez, ez dago ezpurutasunak kentzeko horrenbesteko beharra, Kraft prozesuan ez bezala. Hala ere, prozesua optimizatzeko ahalegin handiak egiten ari dira oraindik, erreakzio baldintzak aldatuz edo katalizatzaile desberdinak erabiliz [18].

Erauzketa solbolitikoaren erredox katalizatzaile heterogeneoekin konbina daiteke, frakzionamendu katalitiko erreduzitzailerekin, lignina aldi berean disolbatu eta despolimerizatzeko, lignina olioaren ekoizteko. Likido ionikoak (IL) konposatu lignozelulosikoak disolbatzeko ere erabili daitezke. IL-a hiru osagai nagusiak disolbatzeko gai den bitartean, ionosolv prozesuak hemizelulosak eta lignina disolbatzen ditu soilik. IL disolbatze prozesuan, zelulosa antidisolbatzaile bat erabiliz erauz daiteke lignina baino lehen, eta kristalinitate baxuko zelulosa lor daiteke, honen bihurtzea erraztuz. Ionosolv tratamendua organosolv tratamenduaren oso antzekoa da, temperatura baxuagoak erabili daitezkeen abantailarekin. Hala ere, IL-ak garestiak eta berreskuratzen zailak izan ohi dira [28].

Azken deslignifikazio prozesua metodo oxidatzailea da, orearen zuritzea metodoaren antzekoa. Hidrogeno peroxidoa edo oxigenoa erabiltzen da

lignina pisu molekular baxuko produktuetan bihurtzeko, konposatu fenolikoak, kinonak, eta azido alifatiko zein karboxilikoek egituretakoak besteak beste [29].

1.3.2. KARBOHIDRATOEN KONBERTSIOA

Metodo hauetan, karbohidrato polimeroak (zelulosa eta hemizelulosak) ingurunean eraldatu eta disolbatzen dira, lignina hondakin disolbaezin edo erauzian lortzen delarik. Metodo ohikoena katalizatzaile azido bidezko karbohidrato konbertsioa da, hidrolisi azido kontzentratu (CAH) bidez monosakaridoak lortzen direlarik. Konbertsioa kontzentrazio baxuagoko azido disoluzioekin ere lor daiteke, tenperatura altuagoekin konpentsatua. Metodo honi hidrolisi azido diluitu (DAH) deitzen zaio. IL azidotuak ere erabil daitezke, lotura glikosidikoak eskuragarriago bihurtuz eta hidrolisia erraztuz. Despolimerizazio mekanokatalitikoak erabil daiteke bestalde, aurretik azidotan bustia izan den biomasa ehotuz guztiz disolbatu arte. Lignina erauzia lortzeko post-hidrolisi pausua beharrezkoa da, bai monofasikoa zein bifasikoa. Metodo bifasikoa pisu molekular baxuko ligninak lortzeko bereziki erabilgarria da.

Azido tratamenduen antzera, hidrolisi entzimatiakoak ere ohikoak dira. Normalean aurretratamenduen ondoren ezartzen dira, biomasaren iraunkortasuna murrizteko. Lignina hondakin solido bezala lortzen da, beste karbohidrato hondakinekin batera, purutasun gutxiko lignina ekoitziz, baina haratago balioztatzeko ahalmen handiarekin. Biomasa termikoki ere tratatu daiteke produktu gaseosoak eta ikatza lortzeko. Ikatza ligninatik eratorritako produktuez dago osatua, produktu gaseosoak karbohidrato produktuez eta lignina monomero eta oligomeroez osatuta dago bestalde, produktu gaseoso hauek olio batean kondetsatuz lortzen direlarik [30].

1.4. LIGNINAREN APLIKAZIO KONBENTZIONALAK

Lignina paper-industrian edo bioerregai prozesuetan azpi-produktu edo hondakin bezala ekoitzi izan da modu zabalean. Lignosulfonatoen likorearen ekoizpen zabala eta bere hidrofilitatearen abantaila direla eta, LS-ak oinarrizko produktu bezala oso erabiliak izan dira hainbat merkatutan. Aipatutako hidrofilitatea dela eta, inongo modifikazio edo purifikazio pausorik ez da behar izan prozesuetan gehitzeko. Horrez gain, toxizitaterik gabeko produktuak dira, eta purutasuna eta sulfonazio gradua erraz determina daitezke. Hala ere, haien ezaugarri fisikokimiko zehatzak ondorioztatzea nahiko konplexua da, LS-en karakterizazioa modu semikuantitatiboan burutuz soilik. Ondorioz, balio baxuko produktuetan erabiltzen da, hormigoi edo buztin gehigarri bezala edo animalientzako pentsuen aglutinatzaile bezala [31].

Hala ere, badaude ligninan oinarritutako espezialitateko produktuak. Produktu hauek beharrezko dituzten ezaugarrien arabera, konplexutasun desberdineko prozesuak behar dira ligninentzat. Honek egitura molekular eta propietate espezifikagoen lorpena ahalbidetzen du, aurretik erabakitako aplikazioentzako bereziki diseinatuak. Molekula espezifikagoak lortu ahala, propietate bereziekin, orduan eta balio handiagoko merkatuetan izango du sarbidea. Ondorioz, lignina balio handiko merkatuetan sartzeko, ezinbestekoa da ligninatik eratorritako molekula konplexuak eratzea, biofindegi eta biomasa lignozelulosikoa bezalako lehengaien errentagarritasuna handitzeko. Ikertzaile askok lignina hainbat material aurreratuetan gehitzeko ahaleginean dihardute aspaldi gabe, nanomaterial edo oso lignina funtzionalizatuak lortuz, eta aplikazio biomedikoetan, energia biltegitratzerako sistemetan, edo bestelako materialen sintesietan gehituz [32].

Karbonizazio prozesua nahiko prozedura sinplea izan arren, ligninatik eratorritako karbono beltzak estaldura eroale, ur-tinte, edo ehun-tinte bezala erabil daitezke [33]. Lignina erretxina fenoliko bihurtzeko modifikatu edo despolimerizatu daiteke, hedatzaile, zatiketa-agente, edo erreaktante bezala erabili daitezkeen produktuak ekoizteko [34]. Despolimerizazio erreakzio hauek oso modu zabalean aplikatzen eta aztertzen dira ikerkuntzan, ligninak duen potentzial handia dela eta. Izan ere, kimiko askoren iturri izateko ahalmena dauka, bereziki konposatu fenoliken iturri. Adibidez, ligninatik eratorritako banilina lurrin bezala erabili izan da kosmetikoetan eta aromatizatzaile bezala elikagai industrian [17]. Hala ere, ohikoagoa da despolimerizazio erreakzioetan produktu heterogeneoak lortzea, elkarrengandik bereiztea ezinezko diren ligninatik eratorritako 30 konposatu aromatiko desberdin lortzeraino, inongo aplikazio espezifikotan aplikaezinak. Arazo honi aurre egiteko ikuspuntu berri bat inbuturatze deiturikoa da, tarteko produktu oso mugatua lortzeko prozesua diseinatzean oinarritua, eta helburutzat hartutako produktuen transformazioa burutzea du xede [35].

Beste hurbilketa bat ligninaren heterogeneitatea disolbatzaile bidezko erauzketaren bitartez murriztea da. Helburuaren arabera, metodo desberdinak diseina daitezke, ohikoenak azido bidezko erauzketa, disolbatzaile bidezko frakzionamendua eta mintz bidezko iragazketa direlarik [36]. Disolbatzaile bidezko erauzketa bereziki kustomizagarria da, lortu nahi diren lignina frakzioen arabera, ezaugarri desberdineko disolbatzaileak aukeratu daitezkeelarik [37].

Ikerketa zabala burutu da baita ere lignina material konposite aurreratuetan sartzeko helburuarekin. Aniztasun handiko materialen formulazioan aurki daitezke. Ligninaren egitura eta ezaugarriak aztertzen dira, hauek materialetan duten eraginak aztertzearekin batera. Azterketa honek ligninaren balio handiagoko aplikazioetarako sarrera ahalbidetu eta

ezagutza handiagoz du [38]. Lignina biokonposite termoplastikoentzako matrize ona da, zuntz naturalekin lotura ona lortzen duelarik [39]. Ligninaren funtzio originala beste konposatu lignozelulosikoen itsasgarri izatea da, zurari eta gainerako material lignozelulosikoei osotasuna eta indar mekanikoa emanez. Lignina pisuaren %40 proportziorainoko kantitateetan gehitu daiteke konposite matrizeetan, kristalinitate gradu eta kristalizazio abiadura handiagoz, eta ezaugarri termiko eta mekanikoak hobetzen dituelarik. Horrez gain, formulaketa termoegonkorretan erretxina zein konposite bezala erabili daiteke, lehena hidroxilo taldeak dituen monomero bezala, eta bigarrena ordezkapen-erreakzioetan, egitura adarkatu, funtzionalizatu, eta posizio libreak dituen konposatu bezala [40].

Lignina oraindik haratago balioztatzeko ligninatik eratorritako nanopartikulak, nanokapsulak, nanozuntzak, nanotuboak, eta bestelako nanoegiturak sintetizatu eta aplikazio desberdinetan erabili dira [38]. Sektore nagusienetako bat biomedikoa da. Izan ere, ligninak ezaugarri antimikrobiano, antioxidatzaile eta UV absorbatzaileak ditu, sendagai edo geneak garraiatzeko sistema bezala ezartzeko ahalmenarekin [41]. Horrez gain, nanoligninek azalera handiagoa dute, nahasteetan hauen ezaugarriak eta antioxidatzaile ahalmena hobetzen dutelarik, besteak beste [38]. Hala ere, lignina zitobateragarria edo zitotoxikoa dela frogatu ezean, honen aplikagarritasun biomedikoa ez da errealista [18].

Beste gai gori bat energia biltegitzeko tresnen materialetan aplikatzea da. Bateria eta superkondentsadoreak energia berriztagarriagoen eta ibilgailu elektriko trantsiziorako funtsezko gailutzat daude kontsideratuak. Hala ere, gailu hauek osatzen dituzten konposatuak urriak eta garestiak izan ohi dira, aukera hau bideraezin bihurtuz. Hori dela eta, konposatu lignozelulosikoak gailu hauen osagai bihurtuz, arazo hau konpon dezakeela pentsatzen da [10,11,42].

1.5. BILTEGITRATZE ENERGETIKOA (ES)

Teknologiaren aurrerapenek, karbono neutralen emisioetarako ekimenek eta energia-iturri berriztagarrien oparotasunak erronka bat dakarte egungo energia-biltegitratze sistementzat [43]. Mundu mailako energia eskaerak hirukoiztu egingo dituen estimazioekin, mende amaierarako energia sare berriak behar dira etorkizuneko energia eskakizunak modu iraunkorren betetzeko [44]. Elektrizitatea sortu bezain pronto kontsumitzen da, baina elektrizitatea sortu eta kontsumitzen diren kokalekuak desberdinak izan ohi dira, azaroaren konponbide bezala energia biltegitratze sistemak beharrezko direlarik. Energia biltegitratzeko sistema desberdinak daude, energia biltegitratzeko transformazioaren eta ondorengo erabilpenaren arabera.

Energia biltegitratzeko sistema desberdinak 1.4. Irudian daude irudikatuak. Energia kimikoa da energia biltegitratzeko sistema nagusia, garraio eta elektrizitate sorreran erabilia. Sistema mota honek atomo eta molekulen arteko lotura kimikoetan gordetzen du energia, eta hauek erreazionatu eta haustean, energia askatu eta energia termiko edo mekanikoan eraldatzen da. Energia hau ondoren energia elektrikoan bihurtzen da bero-makinen bidez. Erregai kimiko ohikoenak ikatza, gasolina, gasolio, eta petrolio-gas likidotuak dira. Hala ere, sistema honek erregai berriztagarriak ere hartzen ditu barne, hidrogenoa, gas natural sintetikoa, bioerregaiak, eta energia termo-kimikoa bezalakoak.

Hidrogenoa garbia da, oso ugaria, eta erregai ez toxikoa. Edozein jatorri primariotik izan daiteke ekoiztua, eta ur lurrina askatzen da emisio bezala. Gas natural sintetikoa materia organikoaren degradaziotik ekoizten da, CH_4 eta CO_2 bezala nagusiki. Bioerregaiak erregai hidrokarburoak ordezka ditzakete, biomasatik eratorritako hidrokarburo motzak lortuz, bai likido edo gas egoeran. Energia biltegitratzeko sistema termo-kimiko nagusia amonioaren disoziazio erreakzioa da, H_2 eta N_2 lortuz. Erreakzio

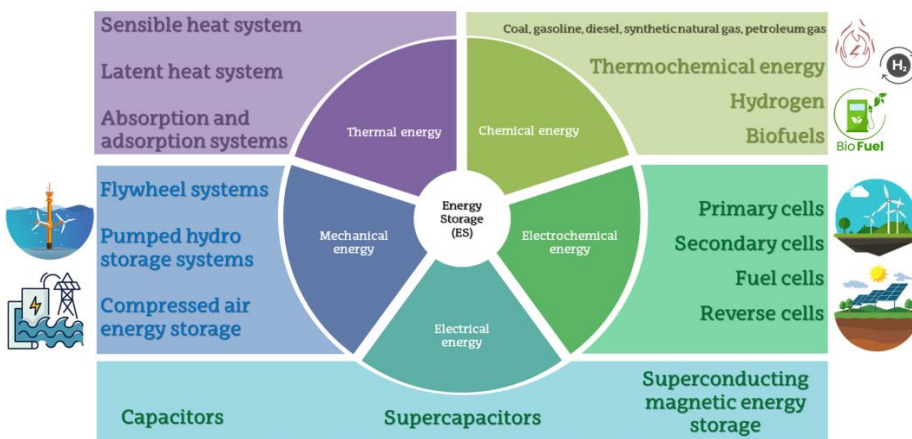
endotermikoa da, beraz, amoniakoa gordeta dagoen errektore kimikoan eguzki energia nahikoa absorbatutakoan, bere disoziazioa gertatzen da. Kontrako erreakzioa gertatzean, amoniakoaren birsintesia alegia, erreakzio exotermikoaren ondorioz energia askatzen da, eta biltegitratutako eguzki energia berreskuratzen da.

Energia elektrokimikoa erreakzio kimikoen elektroimugimenduen ondorioz sortzen da. Bi biltegitratze mota nagusi daude, bateriak elektrokimikoak eta kondentsadore elektrokimikoak. Nahiz eta lehenengo mota elektrokimikoa izan, bigarrena biltegitratze elektriko bezala klasifikatzen da. Haize eta eguzki energiak nagusiki biltegitratze sistema elektrokimikoen bitartez biltegitratzen dira. Kargatzeko ahalmenaren arabera, zelda edo bateriak desberdinak klasifikatu daitezke. Zeldak edo bateriak primarioak ezin dira berriz kargatu. Pila sekundarioak, bestalde, berriz kargatu daitezke, pila erabiltzean gertatzen den kontrako erreakzioa bultzatzen duen korronea emanez. Zeldak primarioak akuosoak diren bitartean, pila sekundarioak akuosoak zein ez-akuosoak izan daitezke. Erreserba pilak beste bateriak primario mota bat dira, biltegitratze denbora luzeetan erabiliak. Elektrolitorik gabe biltegitratzen dira eta baldintza txarretan gorde daitezke. Azkenik, erregai-pilak hidrogeno bitartez kargatzen dira, eta elektrizitatea erregaia dagoen bitartean ekoizten da.

Energia elektrikoa biltegitratzeko gailu gisa sailkatutako sistema nagusiak kondentsadoreak dira. Normalean korrone altuak behar diren kasuetan erabiltzen dira, baina gaitasun baxua dute, eta, beraz, aldi laburretarako bakarrik erabili daitezke. Superkondentsadoreek gaitasun handiagoa dute eta kalterik jasan gabe birkargatu daitezke, kondentsadoreen eta bateriak konbentzionalen artean sortutako beharren hutsunea betetz. Iman supereroaleek haril supereroaleetan ekoiztutako energia gordetzen dute tenperatura kriogenikoetan.

Beste biltegitratze sistema bat energia mekanikoan datza. Sistema hauek uretik, olatuetatik eta itsasikaretatik sortutako energia bihurtzeko eta biltegitratzeko ibiltzen da. Bolante sistema da erabiliena, zilindro birakari bat duelarik, bira ematean energia zinetikoa energia mekaniko bezala biltegitratzen du. Sistema hau tren-makina elektrikoentzat da interesgarria, bolante sistema hauek trenbideen alboan kokatu eta batera estatiko modura ibiltzeko. Ponpatze bidezko hidrometaketa maila desberdinetako urtegitan erabiltzen da, ura goreneko mailetatik beheko mailetara mugitzen denean sortzen den energia metatzeko. Azkenik, aire konprimituaren energia konpresore batek airea konprimitu eta lur azpian gordetzean sortzen den energia da.

Azken energia biltegitratzeko sistema mota energia termikoa da. Beroa edo hotza gordetzen du, eta behar denean askatzen du. Bizitoki-eraikin edo eraikin industrialetan energia kontserbatzeko interesgarria da, ura berotzeko edo elektrizitatea sortzeko [44].



1.4 Irudia. ES sistemen sailkapena.

1.6. ENERGIA ELEKTROKIMIKOA BILTEGIRATZEKO (EES) GAILUAK

Bateriak potentzial handiko energia biltegitratze sistemak dira, erantzun azkar, fidagarri eta autodeskarga abiadura motelarekin. Biltegitratze mota bakoitzak bere abantailak dituenez, helburu desberdinetarako sistema desberdinen garapenaren beharra bultzatzen da. Hala ere, energia elektrokimiko bidezko energia biltegitratzea karbono neutralitaterako trantsizioan funtsezko sistema kontsideratzen da [45].

Bateria tradizionalak zelda elektrokimiko batez osatuak daude gutxienez. Zeldak seriean konektatu ezkerre, bateria tentsio espezifiko (V_d) bat emateko diseinatuak egongo dira, eta paraleloan konektatu ezkerre, korrante espezifiko bat (I_d) emango dute.

Zelda baten energia dentsitatea aldi batean deskarga baten karga-transferentzia totalaren (pisuko edo bolumeneko) eta korrante espezifiko eta konstantearen mendeko da. Energia dentsitate honi kapazitate espezifikoa ($Q(I_d)$) deritzo, eta bateria diseinatzerakoan garrantzi handiko eta kontuan hartu beharreko faktorea da. Zelda kopuru txikieneko bateriak diseinatzea nahi izaten da, kudeaketa arruntago eta kostu baxuagoa baitute. Beraz, energia dentsitate altuko zeldak biziki interesgarriak dira.

Zeldak hiru atal desberdinez daude osatuak: bi elektrodo eta elektrolito batez. Elektrodo bati anodo deitzen zaio, bestea katodo delarik. Zelda barruan gertatzen diren erreakzio kimikoek biltegitratze elektrokimikoa eta energia elektrikoaren sorrera ahalbidetzen dute.

Anodoa erreduktorea den bitartean, katodoa oxidatzailea da. Hori dela eta, anodoan oxidazio erreakzioak gertatzen dira, katodora garraiatuko duen elektroio bat askatuz. Katodoan ordea, elektroio hau erredukzio erreakzio bat

burutzeko erabiliko da. Elektroiti transferentzia zeldan dagoen elektrolitoari esker gertatzen da. Hala ere, beste konposatu batzuk ere sortzen dira, ioiak, kanpo-zirkuitu batetik garraiatu behar direnak. Bi prozesu hauek gertatzeko elektrodoen arteko bereizketa beharrezkoa da. Eroankortasun ioniko eta kanpo zirkuitu baten ioi transferentzia prozesuak bateratzeko modu bat elektrolito solidoen edo elektrolito likidoz bustitako bereizgailu isolatzailearen inplementazioa da. Erreakzio kimikoa itzulgarria bada, bateria kargagarria da. Berririo kargatzeko, eta bateria hasierako egoerara itzultzeko, korronea aplikatu behar zaio [46].

Bateria kargagarri zaharrenak berun-azido bateriak dira, baina gaur egun erabilienak litio-ioi bateriak dira (LIB-ak). Erabilitako metalaren arabera, bateria desberdinak daude: litio-kobalto oxidoa (LiCoO_2), litio-burni fosfata (LiFePO_4), litio-ioi manganeso oxido bateriak (Li_2MnO_4 , Li_2MnO_3 , LMO), eta litio nikel manganeso kobalto oxidoak (LiNiMnCoO_2). Garraiaagarritasunarengatik dira bereziki interesgarriak, energia dentsitate altu eta erantzun azkarraren gain. Hauetako batzuk eskuko telefonoak, eskuko ordenagailuak edo kamerak bezalako gailu eramangarrietan ibiltzen dira (LiMnO_2), beste batzuk instrumentu medikoetan erabiltzen diren bitartean (LiNiMnCoO_2 eta Li_2MnO_4). Hala ere, garestiak dira eta gaitasun mugatua dute [43].

1.6.1. LIB-AR

Litio-ioi bateriak ingurumenarekiko bizimodu jasangarriagoa eraman ahal izateko gaitasun handiena duen energia biltegitze sistema kontsideratzen da.

Hala ere, LIB gailuak txikiagoak, arinagoak, seguruagoak, eta merkeagoak izateko beharra dute gaur egungo merkatu eskaerak bete eta modu hedatuagoan erabil ahal izateko. Horretarako, material jasangarriagoen

erabilera ezinbestekoa da. Bateria sistema berriak ari dira aztertzen, non katioi poliatomikoak erabiltzen diren katodo material bezala (Mg^{2+} eta Zn^{2+} dibalenteak, edo Al^{3+} tribalentea adibidez). Na, Zn, K, Mg eta Al bezalako beste metal batzuen erabilpena ere ikertzen ari da, litioa baino merkeagoak eta ugariagoak baitira. Bereziki Na-an dago fokua, litioaren oso antzeko teknologia eta ezaugarri kimikoak behar baititu, sodio-ioi baterien prozesaketarako trantsizio industrialaren errazago eginez [45]. Hala ere, litioak dirau produktu gehien metal aukera nagusi bezala.

Berriz kargatzeko LIB-a lau atalez dago osatua: anodo bat, katodo bat, elektrolito likido organikoa eta bereizgailu bat.

Gehien erabiltzen den anodo materialak karbonoan daude oinarrituak; grafitoa eta grafenoa. Anodo bitarrak ere erabil daitezke, karbono materialen eta metal oxidoen ($Li_4Ti_5O_{12}$, TiO_2 eta Fe_2O_3) arteko nahasketak prestatuz.

Material katodikoak oxido multimetalikoz osatuak egon ohi dira. Kobaltoa, nikela, eta manganesoa bezalako metalek konposatuak sortzen dituzte litioarekin, hau egitura kristalinoan sartzen delarik, $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ (NMC), $LiCoO_2$ (LCO), eta $LiNi_xCo_yAl_zO_2$ (NCA), fosfato metalak ($LiFePO_4$ (LFP) eta $LiMnPO_4$), eta espinela oxidoak ($LiMn_2O_4$ (LMO) eta $LiMn_xNi_yO_4$ (LNMO)) bezalakoak. NMC da katodo material nagusia izaten jarraituko duena [47].

Erabiltzen diren elektrolito likidoak organikoak dira, dimetil karbonato (DMC) eta etilen karbonato (EC) nahasketaz eta litio gatzetz osatua. Gatz hau perkloratoa ($LiClO_4$), fluoroboratoa ($LiBF_4$), fluorofosfatoa ($LiPF_6$) edo sulfonilo imidak ($LiFSI$ eta $LiTFSI$) izan daitezke [48].

Bereizgailuak beharrezkoak dira zirkuitu laburrak ekiditeko. Polimero bakarrez edo hainbat polimeroz osatuak egon daitezke eta film mehe eta

porotsuak izan behar dira. Polietilenoz (PE), polipropilenoz (PP), edo Celgar-ez (PP/PE) egon ohi dira osatuak, baina badaude beira-zuntzez eta zelulosaz oinarrituak ere. Azken hau geroz eta interes gehiago lortzen ari den material mota da [49].

Bai anodoak zein katodoak “binder” edo aglutinatzailea dute osagai bezala, material aktibo eta gehigarri eroaleen arteko eta korronte-kolektoreen arteko itsaspenarekin laguntzeko funtzioa betetzen duelarik. Aglutinatzaile ohikoenak polibiniliden fluoruroa (PVDF) eta bere kopolimero polibiniliden fluoruro-ko-hexafluoruroa (PVDF-HFP) dira. karbono beltza da gehigarri eroale ohikoena, eta Cu-a da anodoentzako gehien erabiltzen den korronte-kolektorea, katodoentzako Al-a den bitartean [50].

1.6.2. LIB-ENTZAKO MATERIAL BERRI ETA JASANGARRIAK

Baterien muntaketan hainbat atal eta materialek hartzen dute parte. LIB-ak etorkizuneko beharrak asetzeko gai izango diren sistema nagusiak kontsideratzen dira. Tamalez, honek hornikuntza eskasia eragin dezake, LIB-ak normalean lehengai urri eta garestiez osatua baitago. Horrez gain, produkzio eta postprodukzio prozesuak inguruarekiko arriskutsuak izan daitezke.

Polimero organikoak dira arazo honi aurre egiteko alternatiba nagusiak, jatorri ugariatatik eratortzeaz gain, oso maneiagarriak baitira. Katodoaren materialak ordezkatzeko, material metaliko kantitate handiena duen atala izanik. Polipirrola (PPy) eta poli(3,4-etilen dioxifenoa (PEDOT) dira katodoen material metalikoak ordezkatzeko aztertutako polimero eroale nagusienak. Hala ere, biopolimeroak, jada naturan ekoitziak, oso merkeak dira, erraz eskura daitezke, eta polimero organikoak baino aukera jasangarriagoak dira. Biopolimero hauek, gainera, degradagarriak eta toxikotasunik gabekoak izango lirateke, baterien muntaketa eta hil ondoko

prozesaketa berdeagoa ahalbidetuz. Biopolimero hauen artean, lignina aplikazio desberdin askotan arreta irabazten ari den materiala da, baterien material modura [51] bere anfilikotasunaren, gainazal aktiboaren eta errebox erreakzioen ondorioz.

Elektrodo anodikoak karbono materialez egon ohi dira osatuak, baina gehienak jatorri fosil ez-berriztagarrietatik etorri ohi dira. Lignina bateria material bezala erabiltzeko lan gehienak honen karbonizazio prozesuetan oinarritu izan dira, eta gaur egun erabiltzen diren karbono materialengatik ordezkutzen dira. Lignina etorkizun handiko hautagaia da bere karbono proportzio altu eta egitura aromatiko nabarmenaren ondorioz. Horrez gain, bere egitura moldatuz, karbono material ezberdinak lor daitezke, eta baterientzako behar diren betebeharrak ezberdinak burutu ditzake. Ligninatik eratorritako karbono porotsuak elektrodoen material aktibo bezala erabiltzeko izan dira ekoiztuak. Baterien errendimenduan eragin handia du porositateak, poro handiek zinetika difusioan eta ioi eroaleen eroankortasun sarea indartzen dituelarik. Bestalde, lignina poliakrilonitriloa (PAN), polibinil alkohola (PVA) eta polietilen glikola (PEG) bezalako polimeroekin konbinatu izan da, anodo bezala erabiliko diren karbono zuntzak lortuz. Gainera, Si eta Fe bezalako trantsizio metalekin oraindik gehiago modifikatzeko aukera ematen dute [52].

Aglutinatzaile, banatzaile eta elektrolito materialekin elektrodoen antzera gertatzen da. Ezinbesteko atalak dira, bateriaren segurtasuna eta jasangarritasuna arriskuan jar ditzaketanak.

Aglutinatzaile ohikoena PVDF-a da, eta N-metil-2-pirrolidona (NMP) disolbatzaile organikoa behar izaten du disolbatzeko. Nahiz eta aglutinatzailea baterien osagai txikienetarikoak izan, eginkizun garrantzitsua dauka elektrodoari itsasten eta propietate mekaniko egokiez hornitzen. PVDF-a nahiko garestia da eta ez dio elektrodoari bestelako

funtzionalitaterik gehitzen. Horrez gain, NMP-a disolbatzaile oso toxikoa da, eta bere erabilera saihestea gomendagarria da [53]. Azkenaldian, lignina elektrodo aglutinatzaile bezala aztertu da, prozesuaren kostu eta toxizitatea asko murrizteko ahalmena edukiko lukeelarik.

LIB elektrolitoak nagusiki likidoak dira, disolbatzaile organikoz (DMC/EC) eta litio gatzetaz osatuak. Banatzaileak disolbatzaile nahasketarekin bustitzen dira, eta katodo eta anodoaren arteko banaketa lortzen da, zirkuitu laburrak ekiditeko. Zelulosa, kitina, lignina, edo agarosa bezalako biopolimeroak orain arte erabilitako banatzaile zeramiko, beira mikrozentz edo poliolefinan oinarritutako PE eta PP-ak ordezkatu ditzakete. Adibidez, lignina elektrospinning bidez PVA edo PAN bezalako polimerikoekin tratatu eta porositate altuko egiturak eratu ziren, Li dendriten formazioaren errepresioa lortu zelarik.

Hala ere, pila kargagarri likidoak karga eta deskarga prozesuetan zehar arriskuak ekar ditzake, adibidez, likido jarria gerta daitekeelarik, zirkuitu laburrak edo bateriaren leherketa eraginez. Hori dela eta, elektrolito gel polimerikoak (GPE) edo elektrolito solido polimerikoak (SPE) zabalki ari dira ikertzen. GPE-ak polimero eta gatzetaz daude osatuak, egitura eta eroankortasun ionikoa lortzen dutelarik. Lignina gehigarri bezala edo egitura polimerikoaren osagai bezala erabil daiteke, bateriari indar eta segurtasun gehiago eman diezaiiokeelarik. Adibidez, lignina polibinilpirrolidona (PVP) edo poli(N-imidazol)-co-poli(poli(etilen glikol) metiletermetakrilatoarekin (LCP) erretikulatu zen [52].

Hori dela eta, produktu bio-oinarrituen inplementazioa bateria material bezala oso sustatua dago, ez bakarrik eskuragarritasunagatik, baita ere biodegradagarritasun eta hil ondoko prozesaketagatik [44].

1.6.3. SUPEREROALEAK

Supereroaleak (SC-ak) LIB-ekin batera, energia trantsiziorako etorkizun handiko gailuak dira. Baterien antzera, bi elektrodoz (katodo eta anodo), bereizgailu batez, eta elektrolito batez daude osatuak. Elektrodo materialen eta elektrolitoaren artean sortutako interfasearen arteko ioien adsortzio eta desortzioaren ondorioz gordetzen edo askatzen dute energia. Bi SC mota nagusi daude: geruza bikoitzeko kondentsadore elektrokimikoak (EDLC-ak) eta pseudokapazitoreak (PC-ak). Potentzial elektriko bat aplikatzean, EDLC-ak karga geruza bikoitz bat osatzen du, elektrolitoaren ioiak banatu eta elektrodoen geruzan adsorbatuta geratzean. Kontrako prozesua gertatzean, gordetako energia karga-banaketa fenomenoaren bitartez askatzen da.

Bestalde, PC-ari potentzial bat ezarritakoan, elektrodo materialetan erreodox erreakzio faradaiko itzulgarriak gertatzen dira, geruza bikoitzetik pasatzen den karga bat sortuz, eta ondorioz, korrante bat sortuz [55]. SC elektrodoak nagusiki karbono materialez daude osatuak, azalera handiarekin eta beharrezko kapazitantziarako poro tamaina banaketa egokiarekin. Etorkizun laburrean espero den eskaera igoeraren ondorioz, aplikazio honentzako material berrien garapena sustatzen ari da, propietate hobetuekin [56].

Baterientzako materialekin bezala, material lignozelulosikoak, lignina bereziki, alternatiba egingarriak kontsideratzen dira. Ligninatik eratorritako karbonoak SC-en material aktibo bezala erabili izan dira [57]. Horrez gain, aktibazio prozesu desberdinak egin izan dira, PAN bezalako polimero edo metal oxido desberdinekin karbonizazio eta konbinazio desberdinak burutuz [58].

1.7. LIGNINAREN GEHIKETA ETA MODIFIKAZIOA EES-ETAN

Aurreko ataletan azaldu den bezala, ezaugarri desberdinetako lignina motak daude. Ezaugarri hauek ligninaren xedea erabaki baino lehen aztertzea komeni da, beharrezkoa balitz, purifikazio, zatikatze edo modifikazio prozesuak kontuan hartu ahal izateko.

Ligninaren modifikazio nagusienetako bat bere konbertsioa da, karbonoa lortzeko. Prozesu arinenetako hidrolizazioa da. Lignina hidrolizatuek kapazitantziako balio onak eta egonkortasun altua lortzen dituzte. Katalizatzaile azido edo alkalinoekin 120-200 °C edo 250-300 °C-etan burutzen dira hidrolizazio prozesuak, hurrenez hurren [59], karbonizazio prozesu konbentzionalen 400-1000 °C balioekin alderatuz. Lortutako karbono materialak oso desberdinak izan daitezke, prozesuaren baldintzen, dopaketa agenteen edo gehitutako errektiboen arabera baitira. Baldintzen aukeraketa, edo funtzionalitateen gehiketa, lortu nahi den errendimendu espezifikoren arabera dira [60].

Beste lan batzuk lignina sintetikoa erabiltzen dute, eta hauen egituraren arabera propietateak aztertzen dituzte. Siringol eta guaiacol monomeroak erabili ziren homopolimeroak (S edo G unitateez osatuak soilik) edo kopolimeroak (S eta G unitateez osatuak) sintetizatzeko, eta hidrokinonaren gehiketa aztertu zen, material hibridoaren erreodox zati luzatuen eragina aztertzeko. Erreodox zatien kantitate altuagoek film-aren errendimendu hobea erakutsi zuten [61].

Beste lan batzuetan lignina despolimerizatu eta lortutako dentsitate baxuko monomero aromatikoak (LDAM-ak) erabili ziren kinona kantitateak handitu eta polimero sintetikoen sintesian aitzindari bezala erabiltzeko [62]. PPy-a LS akuosoan sintetizatu zen baita ere, LS-an dauden kinonen eta PPy-aren

elektrokimika konbinatuz [63, 64]. Lignosulfonatoa, hala ere, prozesu zaharkitua da, eta ugariago edo jasangarriagoak diren Kraft-a bezalako beste lignina mota batzuk erabiltzeko ahalegina egin izan da. Lignina alkalinoa (AL)-PPy konpositeak modu antzekoan sintetizatu ziren [65], KL-PPy-arekin bezala, eta ondoren, karbonizatuak izan ziren [66]. Antzeko lanak egin ziren PEDOT polimeroa LS-ekin [67], KL-arekin [68], AL-arekin [68], eta sulfonazio txertatu bidezko AL modifikatuarekin konbinatzeko [69], polianilinarekin bezalaxe, kasu honetan gehien bat LS-ekin burutu zelarik [70-72].

Lignina eta beste polimero batzuen arteko konbinaketak ekoiztu ziren eta banatzaile bezala erabili ziren. Lan gehienak konpositeen ekoizpen eta elektrospinning bidezko karbonizazioan oinarritzen dira, porositate altuko eta termikoki egonkorak diren banatzaileak lortzeko. Zhao et al.-ek (2015) LIB-etan lignina-PAN banatzaile bezala erabiltzeko sintetizatu zuten elektrospinning bitartez [73]. Era berean, lignina-PVA zuntzak lortu ziren elektrospinning bidez, LIB-en banatzaile bezala erabiltzeko [74].

Beste lan batzuk elektrolito GPE-ak lortzen zentratu ziren, bai lignozelulosa zein lignina matrize bezala erabiliz. Lan batzuk lignozelulosa erabili zuten soilik mintz bezala [75], hauetako batzuk H_2O_2 gehitu zutelarik plastifikatzaile eta ioi eroale bezala [76]. Beste batzuk hidroxipropil metil zelulosa (HPMC) polimero naturala gehitu zuten hantura efektu bezala [77]. Lignozelulosa ere beste polimero batzuekin konbinatu zen: PAN matrizean gehitu zen litio gatzaren disoziazioa sustatzeko eta eroankortasuna hobetzeko [78], PVA matrizeraz propietate mekanikoak hobetzeko gehitu zen [79], edo PEG mintzetara, besteak beste [80]. Beste biopolimero batzuekin ere konpositeak egin ziren, patata almidoiarekin adibidez, elektrolito zurgaketa handituz eta eroankortasun ionikoa hobetuz [81], edo kitosanoarekin [82]. Bestela, lignina isolatua aipatutako matrize berdinetan ere gehitu zen: PVA [83], PVP [84], PEG [85], edo kitosanoa [86]. Horrez gain,

alilazioa bezalako modifikazioak [87] eta pisu molekular txikiko partikulak lortzeko ligninaren frakzionamendua [88] ere burutu ziren.

Lignina LIB-etan edo SC-etan sartzeko beste alternatiba ohiko bat, lignina karbono aktibo edo grafito bezalako karbono materialekin konbinatzean datza.

Lignina hainbat modutara funtzionalizatu eta eraldatu daiteke errendimendu hobeko karbono material konpositeak lortzeko. Lignina modifikazio mota ohiko bat bere oxidazioa da. Zentzu honetan, KL molekulen metoxi taldeak ordezkatzeko oxidazioa burutu zen, hidroxikinona taldeen kopurua handituz eta ligninaren erredox gune aktiboak ugarituz [89]. Gainera, beste ikerketa lan batek ligninaren sulfonazio mailaren eta eroankortasun ioniko eta disolbagarritasun akuosoaren arteko erlazioa ebaluatu zituen [90]. Beste lan batean, aurretik prestatutako lignina-karbono konpositeak itsasketa hobea lortzeko eta karga faradaiko eta ez-faradaikoak konbinatzeko erretikulazio erreakzioa burutu zen [91].

1.8. ERREFERENTZIAK

- [1] Sharma V, Tsai M-L, Nargotra P, Chen C-W, Sun P-P, Singhania RR, et al. Journey of lignin from a roadblock to bridge for lignocellulose biorefineries: A comprehensive review. *Sci Total Environ* 2023;861:160560. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160560>.
- [2] Prasad S, Sheetal KR, Venkatramanan V, Kumar S, Kannoja S. Sustainable energy: Challenges and perspectives. *Sustain. Green Technol. Environ. Manag.*, Springer Singapore; 2019, p. 175–97. https://doi.org/10.1007/978-981-13-2772-8_9/TABLES/6.
- [3] Afgan NH, Al Gobaisi D, Carvalho MG, Cumo M. Sustainable energy development. *Renew Sustain Energy Rev* 1998;2:235–86. [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(98\)00002-1](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(98)00002-1).
- [4] Nieuwenhuijsen MJ. Urban and transport planning pathways to carbon neutral, liveable and healthy cities; A review of the current evidence. *Environ Int* 2020;140:105661. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2020.105661>.
- [5] Too J, Ejohwomu OA, Hui FKP, Duffield C, Bukoye OT, Edwards DJ. Framework for standardising carbon neutrality in building projects. *J Clean Prod* 2022;373:133858. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2022.133858>.
- [6] Sayed ET;, Olabi AG;, Alami AH;, Radwan A;, Mdallal A;, Rezk A;, et al. Renewable Energy and Energy Storage Systems. *Energies* 2023, Vol 16, Page 1415 2023;16:1415. <https://doi.org/10.3390/EN16031415>.
- [7] Chaitanya P, Upadhyay E, Deepak Singh D, Singh V. Nature Environment and Pollution Technology An International Quarterly Scientific Journal Open Access Journal Effective Contribution of Air Pollutants to Physiological and Psychological Human Diseases: A Systematic Review n.d.;21:1943–54. <https://doi.org/10.46488/NEPT.2022.v21i04.049>.
- [8] González-Eguino M. Energy poverty: An overview. *Renew Sustain Energy*

- Rev 2015;47:377–85. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2015.03.013>.
- [9] Perry RH, Green DW, Maloney JO. Thermodynamics: Thermodynamic Analysis Of Processes. Perry's Chem Eng Handb (Ed) Seventh, Int Ed 1997;43:34–6.
- [10] Irimia-Vladu M. “Green” electronics: Biodegradable and biocompatible materials and devices for sustainable future. Chem Soc Rev 2014;43:588–610. <https://doi.org/10.1039/c3cs60235d>.
- [11] Wang F, Ouyang D, Zhou Z, Page SJ, Liu D, Zhao X. Lignocellulosic biomass as sustainable feedstock and materials for power generation and energy storage. J Energy Chem 2021;57:247–80. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.08.060>.
- [12] Putro JN, Soetaredjo FE, Lin SY, Ju YH, Ismadji S. Pretreatment and conversion of lignocellulose biomass into valuable chemicals. RSC Adv 2016;6:46834–52. <https://doi.org/10.1039/C6RA09851G>.
- [13] Huber GW, Iborra S, Corma A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. Chem Rev 2006;106:4044–98. <https://doi.org/10.1021/CR068360D/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CR068360DF00035.GIF>.
- [14] Hansen NML, Plackett D. Sustainable films and coatings from hemicelluloses: A review. Biomacromolecules 2008;9:1493–505. https://doi.org/10.1021/BM800053Z/ASSET/IMAGES/LARGE/BM-2008-00053Z_0008.JPEG.
- [15] Boerjan W, Ralph J, Baucher M. Lignin Biosynthesis. Annu Rev Plant Biol 2003;54:519–46. <https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.54.031902.134938>.
- [16] Figueiredo P, Santos HA. Lignin-based materials for biomedical applications.

n.d.

- [17] Schutyser W, Renders T, Van Den Bosch S, Koelewijn SF, Beckham GT, Sels BF. Chemicals from lignin: An interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. *Chem Soc Rev* 2018;47:852–908. <https://doi.org/10.1039/c7cs00566k>.
- [18] Ekielski A, Mishra PK. Lignin for bioeconomy: The present and future role of technical lignin. *Int J Mol Sci* 2021;22:1–24. <https://doi.org/10.3390/ijms22010063>.
- [19] Yu O, Kim KH. Lignin to materials: A focused review on recent novel lignin applications. *Appl Sci* 2020;10. <https://doi.org/10.3390/app10134626>.
- [20] Xie ZH, Zhou JH, Li HM, Sun GW. Comparison between green liquor pretreatment-Kraft pulping and conventional Kraft pulping. *Adv Mater Res* 2013;781–784:2650–3. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.781-784.2650>.
- [21] Öhman F, Theliander H, Norgren M, Tomani P, Axegård P. Method for separating lignin from a lignin containing liquid/slurry (Patent application WO2006038863), 2011.
- [22] Kouisni L, Holt-Hindle P, Maki K, Paleologou M. The LignoForce System™: A new process for the production of high-quality lignin from black liquor. *Pulp Pap Canada* 2014;115:18–22.
- [23] Li T, Takkellapati S. The current and emerging sources of technical lignins and their applications. *Biofuels, Bioprod Biorefining* 2018;12:756–87. <https://doi.org/10.1002/BBB.1913>.
- [24] Fatehi P, Ni Y. Integrated forest biorefinery - Sulfite process. *ACS Symp Ser* 2011;1067:409–41. <https://doi.org/10.1021/bk-2011-1067.ch016>.
- [25] Mousavioun P, Doherty WOS. Chemical and thermal properties of

- fractionated bagasse soda lignin. *Ind Crops Prod* 2010;31:52–8. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2009.09.001>.
- [26] Pu Y, Hu F, Huang F, Davison BH, Ragauskas AJ. Assessing the molecular structure basis for biomass recalcitrance during dilute acid and hydrothermal pretreatments. *Biotechnol Biofuels* 2013;6:1. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-6-15>.
- [27] Lindner A, Wegener G. Characterization of Lignins from Organosolv Pulping According to the Organocell Process Part 1. Elemental Analysis, Nonlignin Portions and Functional Groups. <Http://DxDoiOrg/101080/02773818808070688> 2006;8:323–40. <https://doi.org/10.1080/02773818808070688>.
- [28] Schutyser W, Van Den Bosch S, Renders T, De Boe T, Koelewijn SF, Dewaele A, et al. Influence of bio-based solvents on the catalytic reductive fractionation of birch wood. *Green Chem* 2015;17:5035–45. <https://doi.org/10.1039/c5gc01442e>.
- [29] Karp EM, Nimlos CT, Deutch S, Salvachúa D, Cywar RM, Beckham GT. Quantification of acidic compounds in complex biomass-derived streams. *Green Chem* 2016;18:4750–60. <https://doi.org/10.1039/c6gc00868b>.
- [30] Luterbacher JS, Martin Alonso D, Dumesic JA. Targeted chemical upgrading of lignocellulosic biomass to platform molecules. *Green Chem* 2014;16:4816–38. <https://doi.org/10.1039/c4gc01160k>.
- [31] Gargulak JD, Lebo SE. Commercial use of lignin-based materials. *ACS Symp Ser* 1999;742:304–20. <https://doi.org/10.1021/bk-2000-0742.ch015>.
- [32] Österberg M, Sipponen MH, Mattos BD, Rojas OJ. Spherical lignin particles: A review on their sustainability and applications. *Green Chem* 2020;22:2712–33. <https://doi.org/10.1039/d0gc00096e>.
- [33] Snowdon MR, Mohanty AK, Misra M. A study of carbonized lignin as an

- alternative to carbon black. *ACS Sustain Chem Eng* 2014;2:1257–63. https://doi.org/10.1021/SC500086V/ASSET/IMAGES/LARGE/SC-2014-00086V_0006.JPEG.
- [34] Gao Z, Lang X, Chen S, Zhao C. Mini-Review on the Synthesis of Lignin-Based Phenolic Resin 2021. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c03177>.
- [35] Linger JG, Vardon DR, Guarnieri MT, Karp EM, Hunsinger GB, Franden MA, et al. Lignin valorization through integrated biological funneling and chemical catalysis n.d. <https://doi.org/10.1073/pnas.1410657111>.
- [36] Gigli M, Crestini C. Fractionation of industrial lignins: opportunities and challenges. *Green Chem* 2020;22:4722–46. <https://doi.org/10.1039/d0gc01606c>.
- [37] Domínguez-Robles J, Tamminen T, Liitiä T, Peresin MS, Rodríguez A, Jääskeläinen AS. Aqueous acetone fractionation of kraft, organosolv and soda lignins. *Int J Biol Macromol* 2018;106:979–87. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.102>.
- [38] Collins MN, Nechifor M, Tanasă F, Zănoagă M, McLoughlin A, Strózyk MA, et al. Valorization of lignin in polymer and composite systems for advanced engineering applications – A review. *Int J Biol Macromol* 2019;131:828–49. <https://doi.org/10.1016/j.IJBIOMAC.2019.03.069>.
- [39] Naegele H, Pfitzer J, Ziegler L, Inone-Kauffmann ER, Eisenreich N. Applications of Lignin Materials and Their Composites (Lignin Applications in Various Industrial Sectors, Future Trends of Lignin and Their Composites). *Lignin Polym Compos* 2016:233–44. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35565-0.00013-8>.
- [40] Engelmann G, Ganster J. Lignin Reinforcement in Thermosets Composites. *Lignin Polym Compos* 2016:119–51. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35565-0.00007-2>.

- [41] Rangan A, Manjula M V., Satyanarayana KG, Menon R. Lignin/Nanolignin and Their Biodegradable Composites. *Biodegrad Green Compos* 2016;167–98. <https://doi.org/10.1002/9781118911068.CH7>.
- [42] Klapiszewski Ł, Szalaty TJ, Graś M, Moszyński D, Buchwald T, Lota G, et al. Lignin-based dual component additives as effective electrode material for energy management systems. *Int J Biol Macromol* 2020;165:268–78. <https://doi.org/10.1016/j.IJBIOMAC.2020.09.191>.
- [43] Hannan MA, Wali SB, Ker PJ, Rahman MSA, Mansor M, Ramachandaramurthy VK, et al. Battery energy-storage system: A review of technologies, optimization objectives, constraints, approaches, and outstanding issues. *J Energy Storage* 2021;42:103023. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2021.103023>.
- [44] Guney MS, Tepe Y. Classification and assessment of energy storage systems. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;75:1187–97. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2016.11.102>.
- [45] Baboo JP, Jakubczyk E, Yattoo MA, Phillips M, Grabe S, Dent M, et al. Investigating battery-supercapacitor material hybrid configurations in energy storage device cycling at 0.1 to 10C rate. *J Power Sources* 2023;561:232762. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.232762>.
- [46] Goodenough JB. Electrochemical energy storage in a sustainable modern society. *Energy Environ Sci* 2013;7:14–8. <https://doi.org/10.1039/C3EE42613K>.
- [47] Kotal M, Jakhar S, Roy S, Sharma HK. Cathode materials for rechargeable lithium batteries: Recent progress and future prospects. *J Energy Storage* 2022;47. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2021.103534>.
- [48] Su X, Xu Y, Wu Y, Li H, Yang J, Liao Y, et al. Liquid electrolytes for low-temperature lithium batteries: main limitations, current advances, and

- future perspectives. *Energy Storage Mater* 2023;56:642–63.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2023.01.044>.
- [49] Dai X, Zhang X, Wen J, Wang C, Ma X, Yang Y, et al. Research progress on high-temperature resistant polymer separators for lithium-ion batteries. *Energy Storage Mater* 2022;51:638–59.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.07.011>.
- [50] Das P, Thompson BC. Development of design strategies for conjugated polymer binders in lithium-ion batteries. *Polym J* 2022:317–41.
<https://doi.org/10.1038/s41428-022-00708-x>.
- [51] Budnyak TM, Slabon A, Sipponen MH. Lignin–Inorganic Interfaces: Chemistry and Applications from Adsorbents to Catalysts and Energy Storage Materials. *ChemSusChem* 2020;13:4344–55.
<https://doi.org/10.1002/cssc.202000216>.
- [52] Chen W-J, Zhao C-X, Li B-Q, Yuan T-Q, Zhang Q. Lignin-derived materials and their applications in rechargeable batteries. *Green Chem* 2022:565–84.
<https://doi.org/10.1039/d1gc02872c>.
- [53] Pasquier A Du, Disma F, Bowmer T, Gozdz AS, Amatucci G, Tarascon J -M. Differential Scanning Calorimetry Study of the Reactivity of Carbon Anodes in Plastic Li-Ion Batteries. *J Electrochem Soc* 1998;145:472–7.
<https://doi.org/10.1149/1.1838287>.
- [54] Salado M, Lizundia E, Oyarzabal I, Salazar D. The Role of Critical Raw Materials for Novel Strategies in Sustainable Secondary Batteries 2022.
<https://doi.org/10.1002/pssa.202100710>.
- [55] Kaipannan S, Govindarajan K, Sundaramoorthy S, Marappan S. Waste Toner-Derived Carbon/Fe₃O₄ Nanocomposite for High-Performance Supercapacitor. *ACS Omega* 2019;4:15798–805.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01337>.

- [56] Karnan M, Raj AGK, Subramani K, Santhoshkumar S, Sathish M. The fascinating supercapacitive performance of activated carbon electrodes with enhanced energy density in multifarious electrolytes. *Sustain Energy Fuels* 2020;4:3029–41. <https://doi.org/10.1039/c9se01298b>.
- [57] Zhang K, Liu M, Zhang T, Min X, Wang Z, Chai L, et al. High-performance supercapacitor energy storage using a carbon material derived from lignin by bacterial activation before carbonization. *J Mater Chem A* 2019;7:26838–48. <https://doi.org/10.1039/c9ta04369a>.
- [58] Tong Y, Yang J, Li J, Cong Z, Wei L, Liu M, et al. Lignin-derived electrode materials for supercapacitor applications: progress and perspectives. *J Mater Chem A* 2022;11:1061–82. <https://doi.org/10.1039/d2ta07203c>.
- [59] Menezes F, Nascimento V, Gomes G, Strauss M, Junqueira T, Rocha GJM, et al. Depolymerization of enzymatic hydrolysis lignin: review of technologies and opportunities for research. *Fuel* 2023;342:127796. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127796>.
- [60] Chatterjee S, Saito T. Lignin-Derived Advanced Carbon Materials. *ChemSusChem* 2015;8:3941–58. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500692>.
- [61] Rębiś T, Nilsson TY, Inganäs O. Hybrid materials from organic electronic conductors and synthetic-lignin models for charge storage applications. *J Mater Chem A* 2016;4:1931–40. <https://doi.org/10.1039/C5TA06821E>.
- [62] Yang W, Wang X, Jiao L, Bian H, Qiao Y, Dai H. Synthetic polymers based on lignin-derived aromatic monomers for high-performance energy-storage materials. *J Mater Chem A* 2020;8:24065–74. <https://doi.org/10.1039/D0TA08635E>.
- [63] Milczarek G, Inganäs O. Renewable cathode materials from biopolymer/conjugated polymer interpenetrating networks. *Science* (80-) 2012;335:1468–71. <https://doi.org/10.1126/science.1215159>.

- [64] Ajjan FN, Jafari MJ, Rębiś T, Ederth T, Inganäs O. Spectroelectrochemical investigation of redox states in a polypyrrole/lignin composite electrode material. *J Mater Chem A* 2015;3:12927–37. <https://doi.org/10.1039/c5ta00788g>.
- [65] Leguizamon S, Díaz-Orellana KP, Velez J, Thies MC, Roberts ME. High charge-capacity polymer electrodes comprising alkali lignin from the Kraft process. *J Mater Chem A* 2015;3:11330–9. <https://doi.org/10.1039/c5ta00481k>.
- [66] Bober P, Gavrilov N, Kovalcik A, Mičušík M, Unterweger C, Pašti IA, et al. Electrochemical properties of lignin/polypyrrole composites and their carbonized analogues. *Mater Chem Phys* 2018;213:352–61. <https://doi.org/10.1016/j.MATCHEMPHYS.2018.04.043>.
- [67] Hong N, Qiu X, Deng W, He Z, Li Y. Effect of aggregation behavior and phenolic hydroxyl group content on the performance of lignosulfonate doped PEDOT as a hole extraction layer in polymer solar cells. *RSC Adv* 2015;5:90913–21. <https://doi.org/10.1039/C5RA19676K>.
- [68] Navarro-Suárez AM, Casado N, Carretero-González J, Mecerreyes D, Rojo T. Full-cell quinone/hydroquinone supercapacitors based on partially reduced graphite oxide and lignin/PEDOT electrodes. *J Mater Chem A* 2017;5:7137–43. <https://doi.org/10.1039/c7ta00527j>.
- [69] Hong N, Xiao J, Li Y, Li Y, Wu Y, Yu W, et al. Unexpected fluorescent emission of graft sulfonated-acetone-formaldehyde lignin and its application as a dopant of PEDOT for high performance photovoltaic and light-emitting devices. *J Mater Chem C* 2016;4:5297–306. <https://doi.org/10.1039/C6TC01170E>.
- [70] Roy S, Fortier JM, Nagarajan R, Tripathy S, Kumar J, Samuelson LA, et al. Biomimetic Synthesis of a Water Soluble Conducting Molecular Complex of Polyaniline and Lignosulfonate 2002. <https://doi.org/10.1021/bm0255138>.

- [71] Xu H, Jiang H, Li X, Wang G. Synthesis and electrochemical capacitance performance of polyaniline doped with lignosulfonate. *RSC Adv* 2015;5:76116–21. <https://doi.org/10.1039/C5RA12292A>.
- [72] Dianat N, Rahmanifar MS, Noori A, El-Kady MF, Chang X, Kaner RB, et al. Polyaniline-Lignin Interpenetrating Network for Supercapacitive Energy Storage. *Nano Lett* 2021;21:9485–93. https://doi.org/10.1021/ACS.NANOLETT.1C02843/SUPPL_FILE/NL1C02843_SI_001.AVI.
- [73] Zhao M, Wang J, Chong C, Yu X, Wang L, Shi Z. An electrospun lignin/polyacrylonitrile nonwoven composite separator with high porosity and thermal stability for lithium-ion batteries 2015. <https://doi.org/10.1039/c5ra19371k>.
- [74] Uddin MJ, Alaboina PK, Zhang L, Cho SJ. A low-cost, environment-friendly lignin-polyvinyl alcohol nanofiber separator using a water-based method for safer and faster lithium-ion batteries. *Mater Sci Eng B Solid-State Mater Adv Technol* 2017;223:84–90. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.05.004>.
- [75] Song A, Huang Y, Zhong X, Cao H, Liu B, Lin Y, et al. Novel lignocellulose based gel polymer electrolyte with higher comprehensive performances for rechargeable lithium–sulfur battery. *J Memb Sci* 2018;556:203–13. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.04.003>.
- [76] Qiu F, Huang Y, Luo C, Li X, Wang M, Cao H. An Acid-Resistant Gel Polymer Electrolyte Based on Lignocellulose of Natural Biomass for Supercapacitors. *Energy Technol* 2020;8:1–12. <https://doi.org/10.1002/ente.202000009>.
- [77] Luo C, Huang Y, Yin Z, Xu H, Qin X, Li X, et al. A universal natural hydroxy propyl methyl cellulose polymer additive for modifying lignocellulose-based gel polymer electrolytes and stabilizing lithium metal anodes. *Mater Chem Phys* 2020;250:123174. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123174>.

- [78] Ren W, Huang Y, Xu X, Liu B, Li S, Luo C, et al. Gel polymer electrolyte with high performances based on polyacrylonitrile composite natural polymer of lignocellulose in lithium ion battery. *J Mater Sci* 2020;55:12249–63. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04888-w>.
- [79] Deng X, Huang Y, Song A, Liu B, Yin Z, Wu Y, et al. Gel polymer electrolyte with high performances based on biodegradable polymer polyvinyl alcohol composite lignocellulose. *Mater Chem Phys* 2019;229:232–41. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.03.014>.
- [80] Song A, Huang Y, Liu B, Cao H, Zhong X, Lin Y, et al. Gel polymer electrolyte based on polyethylene glycol composite lignocellulose matrix with higher comprehensive performances. *Electrochim Acta* 2017;247:505–15. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.048>.
- [81] Song A, Huang Y, Zhong X, Cao H, Liu B, Lin Y, et al. Gel polymer electrolyte with high performances based on pure natural polymer matrix of potato starch composite lignocellulose. *Electrochim Acta* 2017;245:981–92. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.176>.
- [82] Han JY, Huang Y, Chen Y, Song AM, Deng XH, Liu B, et al. High-Performance Gel Polymer Electrolyte Based on Chitosan–Lignocellulose for Lithium-Ion Batteries. *ChemElectroChem* 2020;7:1213–24. <https://doi.org/10.1002/celec.202000007>.
- [83] Shabanov NS, Rabadanov KS, Gafurov MM, Isaev AB, Sobola DS, Suleimanov SI, et al. Lignin-based gel polymer electrolyte for cationic conductivity. *Polymers (Basel)* 2021;13:1–13. <https://doi.org/10.3390/polym13142306>.
- [84] Liu B, Huang Y, Cao H, Song A, Lin Y, Wang M, et al. A high-performance and environment-friendly gel polymer electrolyte for lithium ion battery based on composited lignin membrane. *J Solid State Electrochem* 2018;22:807–16. <https://doi.org/10.1007/S10008-017-3814-X/FIGURES/8>.

- [85] Koda K, Taira S, Kubota A, Isozaki T, You X, Uraki Y, et al. Development of Lignin-Based Terpolyester Film and Its Application to Separator Material for Electric Double-Layer Capacitor. *J Wood Chem Technol* 2019;0:1–161.
- [86] Almenara N, Gueret R, Huertas Alonso A, Veettil U, Sipponen M, Lizundia E. Lignin–Chitosan Gel Polymer Electrolytes for Stable Zn Electrodeposition. *ACS Sustain Chem Eng* 2023;0:null-null. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c05835>.
- [87] Baroncini EA, Stanzione JF. Incorporating allylated lignin-derivatives in thiol-ene gel-polymer electrolytes. *Int J Biol Macromol* 2018;113:1041–51. <https://doi.org/10.1016/j.IJBIOMAC.2018.02.160>.
- [88] Baroncini EA, Rousseau DM, Strekis CA, Stanzione JF. Viability of Low Molecular Weight Lignin in Developing Thiol-Ene Polymer Electrolytes with Balanced Thermomechanical and Conductive Properties. *Macromol Rapid Commun* 2021;42:1–9. <https://doi.org/10.1002/marc.202000477>.
- [89] Zhou B, Li J, Liu W, Jiang H, Li S, Tan L, et al. Functional-Group Modification of Kraft Lignin for Enhanced Supercapacitors. *ChemSusChem* 2020;13:2628–33. <https://doi.org/10.1002/cssc.201903435>.
- [90] Ail U, Phopase J, Nilsson J, Khan ZU, Inganäs O, Berggren M, et al. Effect of Sulfonation Level on Lignin/Carbon Composite Electrodes for Large-Scale Organic Batteries. *ACS Sustain Chem Eng* 2020;8:17933–44. https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.0C05397/ASSET/IMAGES/LARGE/SC0C05397_0008.JPEG.
- [91] Chaleawlerumpon S, Liedel C. More sustainable energy storage: Lignin based electrodes with glyoxal crosslinking. *J Mater Chem A* 2017;5:24344–52. <https://doi.org/10.1039/c7ta07686j>.

2. HELBURUAK

Tesiaren helburu orokorra lignina mota desberdinak energia biltegitratze gailuetan erabiltzeko balioztatzea da. Horretarako, tratamendu eta modifikazio desberdinak diseinatu eta burutu ziren, eta lortutako produktuak behar bezala karakterizatu ziren, helburu bezala hartutako aplikaziorako bere egitura eta funtzionalitatea zehaztuz.

Ikerketa atal desberdinetan banandu zen, hauetako bakoitza helburu espezifiko batean zentratuz:

- Lignina mota desberdinen erauzketa eta frakzionamendu edo zatiketa disolbatzaile organiko bidezko erauzketa metodo bera erabiliz, ezaugarri fisikokimiko desberdineko zati homogeenagoak lortzeko..
- Lignina eraldatzeko erreakzio kimiko desberdinak burutu, errendimendu hobegoko energia biltegitratze elektrokimikoen material bezala erabili ahal izateko. Alde batetik, oxidatutako lignina nanopartikulen ekoizpenerako prozedura berri bat diseinatu eta burutu zen. Bestalde, modu desberdinean funtzionalizatutako ligninak (karboximetilatua, sulfometilatua eta metilatua) aztertu ziren.
- Lignina-karbono konposite desberdinen prestaketa eta karakterizazioa kapazitate handiagoko SC edo baterien material aktibo bezala erabiltzeko.
- LIB-en elektrodo anodikoaren prestaketa lignina mota desberdinak, lignina frakzioak eta modifikazioak aglutinatzaile bezala erabiliz.

Aipatutako helburu espezifikoak lortzeko, prozedura eta teknika desberdinak erabili ziren, lan bakoitzarentzako esanguratsuenak aukeratzuz, eta tesiaren atal desberdinetan azalduz.

2.1. TESIAREN LABURPENA

Tesia atal desberdinetan dago zatitua, proposatutako helburuak lortzeko.

Jada azaldutako lehen atalean sarrera orokor bat eta gaur egungo egoeraren oinarriak azaldu dira. Aribidean dauden ingurumen arazoak deskribatu dira, eta energiaren jasangarritasuna lor daitekeen aukera bezala aurkeztu da. Energia biltegitratze gailuetan kostu baxuko eta jasangarriak diren materialen erabilpenaren beharra azaldu da, trantsizio berderako gako direnak, material lignozelulosikoetan, bereziki ligninan, sakonduz material jasangarrien aitzindari bezala.

Hirugarren atalean tesian zehar burututako metodo eta teknika desberdinak azaltzen dira. Erabilitako lehengai lignozelulosikoen, erauzitako likoreen, eta hauspeatutako ligninen karakterizazio metodoak azaltzen dira. Karakterizazio metodo kimiko, fisikokimiko, termokimiko, morfologiko eta elektrokimiko desberdinak ere gehitzen dira. Horrez gain, neurketa elektrokimikoetan erabilitako sistema desberdinak eta neurketak deskribatzen dira.

Laugarren atalean disolbatzaile organikoen bidezko erauzketa metodoa (SOSE) diseinatzen da, eta Kraft eta organosolv ligninetatik lortutako frakzioak azaldu eta karakterizatzen dira, metodo kimiko, fisikokimiko, eta termokimikoen bitartez: FTIR, GPC, UV, ³¹P NMR, Py-GC/MS, TGA, eta DSC.

Bosgarren atalean lignina eraldatzeko burututako erreakzio kimiko desberdinak azaltzen dira. Atala bi azpiataletan banatzen da. Lehena ligninaren oxidazioan dago oinarritua. Lan hau ligninaren funtzionalitatea hobetzen dago zentratua, bere osotasuna mantenduz, eta degradazio eta despolimerizazio erreakzioak saihestuz. Horretarako, oxidazio baldintza malguak aukeratu ziren, ultrasoinu irradiazioekin areagotuak, eta lortutako

lignina nanopartikula oxidatuak FTIR, GPC, EA, UV, ^{31}P NMR, TGA, DSC, DLS, eta TEM tekniken bitartez karakterizatu ziren. Bigarren azpiatala modifikazio mota desberdinetan zentratzen da ligninaren hidroxilo eta talde karboxilikoaren kopurua handitu beharrean, hauek erreakzionaraziz lignina metilatua, karboximetilatua edo sulfometilatua lortzeko. Lignina eraldatu hauek FTIR, GPC, ^{31}P NMR, ^{13}C NMR, DLS, eta TGA tekniken bitartez karakterizatu ziren.

Seigarren atala lignina-karbono konposite desberdinak lortzeko diseinatu da. Horretarako, bi karbono desberdin erabili ziren, karbono aktibatua eta grafitoa, eta kimikoki aktibatua eta Kraft eta organosolv ligninak jalki ziren karbonoen geruzetan. Ligninen adizioak ezaugarri elektrokimikoak hobetu zituela aztertu zen. Lortutako konpositeak FTIR, EA, XPS, BET, DLS, AFM, SEM, CV, EIS, eta GCD tekniken bidez karakterizatu ziren.

Zazpigarren atalean, bosgarren atalean lortutako lignina eraldatuak LIB- en elektrodo anodikoaren formulazioan gehitu ziren. Errendimendu elektromikoa eta bateriaren egonkortasuna aztertu ziren, CV, EIS eta GCD neurketen bidez.

Zortzigarren eta azken atalean, ondorio nagusiak eta ikerketa honen aipamen nagusiak azaltzen dira, etorkizuneko lan posibleen ikuspuntua eta lan honetatik eratorritako produkzio zientifikoa ere aipatzen direlarik.

3. METODOLOGIA

3.1. LEHENGAIK

Tesian zehar bi lignina mota erabili dira, Kraft-a eta organosolv-a. Kraft lignina bertako paper-industriatik (Zikuñaga S.A.U., Hernani) hornitutako likore beltzetik erauzi zen, *Eucalyptus globulus*-etik eratorria. Organosolv lignina *Eucalyptus globulus* zur zatietatik erauzi zen laborategian, hauek ere Zikuñanak hornitua.

3.2. KARAKTERIZAZIO METODOAK

3.2.1. LEHENGAIEN KARAKTERIZAZIOA

Eukalipto zatiak Paper-ore eta paper industriaren asoziazio teknikoaren (TAPPI) eta Energia berriztagarriaren laborategi nazionalaren (NREL) metodo estandarizatu eta protokoloak jarraituz karakterizatu ziren.

Hezetasun, errauts, estraktu, azidotan disolbaezina den lignina (AIL), azidotan disolbagarria den lignina (ASL), azukre, hemizelulosa, eta lignina edukiak determinatu ziren ANNEX I-ean jarraitutako prozeduren bitartez.

3.2.2. LIKOREEN KARAKTERIZAZIOA

Zikuñagak hornitutako Kraft likorea eta organosolv likoreak ligninaren erauzketa burutu baino lehen karakterizatu ziren. pH-a PH BASIC 20 m bat erabiliz determinatu zen. Dentsitatea grabimetrikoki kalkulatu zen. Eduki solido totala eta eduki ez-organikoa TAPPI T650 [1] eta TAPPI T211 [2] estandarren bidez determinatu ziren, hurrenez hurren. Bestalde, eduki organikoa, eduki solido totalaren eta ez-organikoarena arteko kenketa eginez lortu zen.

3.2.3. LIGNINA ETA LIGNINA KONPOSITEEN KARAKTERIZAZIOA

Lignina laginak teknika desberdinak erabiliz karakterizatu zen. Alde batetik, laginen konposizio kimikoa purutasunaren kalkuluaren bitartez kalkulatu zen, AIL, ASL, ikatza, eta errautsa edukia determinatuz. Horrez gain, analisi elementala burutu zen, eta C, N, O, H, eta S portzentaiak determinatu ziren.

Ezaugarri fisikokimikoak ere aztertu ziren. Talde funtzional nagusiak Fourier-en transformatu bidezko espektroskopia infragorri (FTIR) bidez identifikatu ziren, pisu molekularra eta polisakabanatze-maila balioak gel bidezko iragazte-kromatografia (GPC) bidez lortu ziren, S/G ratioak pirolisi-gas-kromatografia/masa-espektrometria (Py-GC/MS) bidez, hidroxilo edukia ikusgai-ultramore espektro (UV-vis) metoden bidez eta fosforo-31 erresonantzia magnetiko nuklearren espektro (^{31}P NMR) bidez. Egitura kimikoaren analisia karbono-13 erresonantzia magnetiko nuklearren espektro (^{13}C NMR) eta X-izpi fotoelektroi-espektroskopia (XPS) bidez sakondu zen, konposizio kimikoa determinatuz.

Ezaugarri termikoak analisi termograbitriko (TGA) eta ekortze-kalorimetria diferentzial (DSC) bidez analizatu ziren.

Ezaugarri morfologikoak argi-dispertsio dinamiko (DLS), indar atomikozko mikroskopia (AFM), ekorketazko mikroskopia elektroniko (SEM) eta transmisiozko mikroskopia elektroniko (TEM) bidez determinatu ziren.

ANNEX I-ean dago ikusgai erabilitako ekipamendu eta metodologiaren azalpen sakonago bat.

3.3. KARAKTERIZAZIO ELEKTROKIMIKOA

3.3.1. MATERIAL AKTIBOEN KARAKTERIZAZIOA

3.3.1.1. Voltametria ziklikoa (CV)

CV karakterizazio kimikorako tresna baliogarria da, kimika analitiko, materialen zientzia eta biokimika bezalako arloetan erabilia. Erredox erreakzioak karakterizatzeko erabiltzen da, erredox potentzialak determinatzeko, erreakzio mekanismo desberdinak ulertzeko, eta material desberdinen portaera elektrokimika aztertzeko. Horretarako, elektrodoari karga potentzial lineal bat aplikatzen zaio, hasierako eta bukaerako potentzial balioen artean aurrera eta atzera mugituz.

Espezie elektroaktiboen arabera voltamograma desberdinak lortzen dira, gordetako korrante-potentzial balioak erakusten baitira kurba modura. Voltamogramaren formak gertatutako erreakzioen eta hauen itzulkortasunaren arabera informazioa eman dezake. Tontor anodikoek oxidazio erreakzioak adierazten dituzte, tontor katodikoek erredukzio erreakzioak erakusten dituztelarik. Erredox erreakzio hauek itzulgarriak badira, bi tontorrek ongi definituak egongo dira, eta potentzial balio bera erakutsiko dute, hau baita korrante maximoa gertatzen den puntua. Erreakzio itzulgaitzen kasuan, potentzial tontorrek desberdinak eta gutxiago definituak izango dira. Horrez gain, korrante tontorra potentzial estandarrarekin erlazionatuak daude eta espezie elektroaktiboen kontzentrazioaren proportzionalak dira. Tontorren forma eta posizioak erreakzio elektrokimikoen zinetika eta mekanismoari buruzko informazioa eman dezake [3].

3.3.1.2. Inpedantzia-espektroskopia elektrokimikoa (EIS)

EIS-a beste teknika elektrokimiko bat da, eta propietateak maiztasun funtzioan aztertzen dira. CV-arekin ez bezala, korrante alternoa ezartzen da, eta emaitza bezala emandako tentsioa erregistratzen da bi hauen arteko erlazioa analizatuz, erresistentzia era kapazitatea bezalako ezaugarriak lor daitezkeelarik. Lortutako inpedantzia espektroak gertatzen diren karga transferentzia eta masa garraioa bezalako prozesu elektrokimikoei buruzko informazioa sakontzeko erabil daiteke.

Inpedantzia ezaugarri konplexua da, sistemak korrante alternoaren fluxuarekiko sortutako oposizioa adierazten duelarik. Bi elementuz osatuta dago: erresistentzia eta erreaktantzia. Azken hau kapazitantzia eta induktantzia osagaietan bana daiteke. Korrosioa, errektzio elektrokimikoak eta ioi garraioa bezalako prozesuak aztertzeko ezaugarri hauek ezagutzea baliogarriak dira, elektrokimika (erregai-pila, bateriak, sentsoreak...), materialen zientzia eta biomedikuntza bezalako diziplina desberdinetan aplikatu ahal delarik.

Inpedantzia datuak irudikatzeko modu ohikoenak Nyquist eta Bode diagramen bitartez da, zirkuitua eta osagaiekin erlazionatuak baitaude. Inpedantzia parametro konplexua denez, Nyquist diagrama zati erreal eta irudikarioaren bitartez irudikatzen da, maiztasun tarte espezifikoko batean. Zati erreala abzisa eta irudikaria ordenatu-ardatzean irudikatzen dira. Korrante eremu baxuetan, kondentsadoreen inpedantzia balioak oso altuak dira, korrante-eremu altuetan inpedantzia balioa zero kontsidera daitezkeelarik. Balio ertainetan, bai zati erreal zein irudikaria dira ikusgai. Nyquist diagrama korrante altuetatik (ezkerra) baxuetara (eskuin) mugitzen da, eta gertatzen diren prozesuak identifikatzeko lagungarri izan daiteke, ezaugarri desberdinak espektroko eskualde desberdinei dagokielarik. Korrante altuko eskualdeak disoluzioaren erresistentziarekin

lotuta egon ohi da, korronte baxuak elektrodo zinetika edo difusio prozesuekin lotuta dauden bitartean.

Korrontearen informazioa behatu behar denean, Bode diagramak erabiltzen dira. Bode diagramak bi grafiko desberdinez daude osatuak: batek sistemaren erantzuna erakusten du korronte funtzio bezala (magnitute diagrama bezala ezagutua), besteak erantzunaren fase-angelua korrontearen funtzio bezala erakusten duelarik (fase diagrama). Magnitute diagramak korronte desberdinetan zehar sistemak irabazitako ezaugarriak erakusten ditu, fase diagramak sarrerako eta irteerako seinaleen atzerapen denborak ematen dituelarik. Inpedantzia datuak irudikatzeko modu hau sistemaren egonkortasun eta fase ezaugarriak identifikatzeko baliogarria da.

EIS-an erabilitako beste teknika bat, sistema konplexu baten portaera elektrikoa deskribatzeko erabilia bereziki, zirkuitu ekibalentzia modeloa (ECM) da. Modelo hauek sistemaren ezaugarri fisiko eta elektrokimikoak irudikatzen ditu, sistemaren ezaugarriak islatzen dituen konektatutako osagai elektriko desberdinez (erresistore, kapazitore, induktore...) konfiguraturua. Osagai bakoitza parametro batzuekin erlazionatzen da, korrontearen mendekoa edo banandua. Parametro hauen determinaziorako, doikuntza prozesu bat behar da, inpedantzia balio esperimentalen eta kalkulatuaren arteko desberdintasunak minimizatzeko. Modelo doitua Nyquist eta Bode diagrametatik ateratako balioekin aldera daitezke, modeloaren zehaztasuna egiaztatzeko [3].

3.3.1.3. Karga/deskarga galvanostatikoa (GCD)

GCD beste teknika elektrokimiko bat da, bateria eta supereroaleen energia biltegitatzeko ezaugarriak (energia biltegitatzeko kapazitatea, efizientzia, eta portaera) karakterizatzeko erabilia bereziki. Neurketak burutzeko,

korrante konstante bat eman edo absorbatzen duen iturri batekin konektatzen da sistema. Sistemari korrantea emandakoan, energia biltegitratu egiten da, ondorioz, sistema kargatuz. Korrantea absorbatzean, ordea, energia askatu egiten da, sistemaren deskarga eraginez. Karga prozesuan zehar, tentsioa gradualki igotzen da, tentsio limitera iritsi arte. Limite hau sistemaren arabera erabakitzen da, gainkarga ekiditeko. Karga prozesuaren ondoren, korrantea aldatu egiten da, gailua deskargatzeko, gordetako energia askatuz, eta espezifikatutako korrante minimorainoko tentsio jaitsiera eraginez.

Karga eta deskargen arteko korrantea gorde egiten da, eta gordetako energia eta askatutako energiaren artean konparaketa egiten da, gailuaren energia efizientzia determinatu ahal izateko. Horrez gain, barne erresistentziaren ondorioz galdutako energia ere kalkula daiteke. GCD esperimenduak abiadura desberdinetan burutu daitezke, gailuaren kapazitate abiadura neurtzeko, eta gailuak eskaera handiko baldintzetan (abiadura azkarretan) bere errendimendua mantentzen duen jakiteko. Azkenik, hainbat karga eta deskarga ziklo burutuz, gailuaren bizi-zikloa determina daiteke, bere degradazio mekanismo posibleak determinatzeaz gain.

3.3.2. NEURKETEN KONFIGURAZIOA

Prozesu elektrokimikoak aztertu eta analizatzeko konfigurazio esperimental desberdinak daude. Ikertu nahi den fenomeno elektrokimikoaren arabera, konfigurazio apropos desberdinak daude. Tesi honetan, bi konfigurazio desberdin erabili ziren.

3.3.2.1. Hiru elektrodoz osatutako beirazko zelda

Hiru elektrodoz osatutako beirazko zelda neurketa elektrokimikoak burutzeko erabili zen. Zelda bi oinarrizko elektrodoz (lan-elektrodoa (WE)

eta kontrako elektrodoak (CE)), eta erreferentzia elektrodo batez (RE) osatu zen. Hiru elektrodoak elektrolito batean murgildu ziren, sistemako elektroioi eta ioiei fluxu bide bat emanez. Fluxu hau erreakzio kimikoetan askatutako elektroioi eta ioien ondorioz sortu zen, energia kimikoa energia elektrikoa bilakatzen dutelarik.

Hiru elektrodoz osatutako sistemaren kasuan, tentsioa RE eta WE-en artean neurtzen da.

Lan-elektrodoak

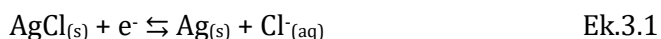
Ikertzen den erreakzio elektrokimikoa lan-elektrodoan gertatzen da. Materialak aztertzeko erabiltzen da, eta elektrodoak, edo katalizatzaile espezifiko batekin estalitako beste edozein geruza analizatu daiteke, geruzan gertatzen diren erreakzio elektrokimikoak aztertuz. Horregatik, sintetizatutako material konposateak lan-elektrodo bezala erabili ziren.

Erreferentziako elektrodoak

WE-aren potentziala RE-aren potentzialaren aurka neurtzen da, jada jakina eta egonkorra dena. RE mota desberdinak daude, eta behar experimental eta neurketaren konfigurazioaren arabera aukeratzen dira. RE-ak elektrolitoarekin baterakorra, behar den potentzial tartean egokia, egonkorra eta zehatza izan behar da.

RE erabilienak kalomel saturatuzko elektrodoak (SCE) eta zilar/zilar kloruro (Ag/AgCl) elektrodoak dira.

Neurketetarako aukeratutako RE-a Ag/AgCl elektrodoak izan zen, eta Ekuazio 3.1-ean ageri den erreakzioa gertatzen da bertan:



Kontrako elektrodoak

CE-ak zirkuituan zehar korronea mugitzeko bidea ematen du, korronea WE eta RE-en artean mugitzeko, WE-an sortutako korronea orekatzeko. Polarizazio efektuak minimizatzen ditu eta erresistentzia baxua ematen du, hortaz, eroankortasun elektriko handia izan behar du, kimikoki inerteza eta egonkorra izateaz gain. CE erabilienak platinoa (Pt), grafitoa, karbono beira eta urrea dira. Aukeratutako CE-a Pt izan zen.

Elektrolitoa

Elektrolito mota desberdinak daude, esperimentuaren arabera behar bezala aukeratu behar direnak. Elektrolito mota ohikoak potasio kloruro (KCl), sodio sulfato (Na_2SO_4), azido diluitu (H_2SO_4) edo base (NaOH) akuosoak dira. Disolbatzaile organikoak edo likido ionikoak, bestalde, modu zabalean erabilitako elektrolito ez akuosoak dira. Beste elektrolito batzuk espezifikagoak dira, tetrabutilamonio perkloratoa (TBAP) edo tetraetilamonio tetrafluoroboratoa (TEABF_4) bezalako gatzak, edo litio ioi edo kloruro ioiak dituzten elektrolitoz osatuak.

Hiru elektrodoz osatutako zeldan azido perklorikoa (HClO_4) erabili zen elektrolito modura, leiho elektrokimiko zabal, disolbagarritasun akuoso ona, eta higroskopikotasun baxua dela eta. 0.1 M-ko kontzentrazioa erabili zen, ioien migrazioa ekiditen duena eta eroankortasun ioniko nahikoa duena [4].

3.3.2.2. Bi elektrodoz osatutako erdi zeldak

Li^+ and Na^+ metalez osatutako baterientzako material berrien ikerketa elektrokimikoak bi elektrodoz osatutako erdi zeldak erabiliz burutzen da, muntaketa errazaren eta lortzen den eroankortasun egokiaren ondorioz. Neurketa sinplifikatuak burutzeko eta elektrodo materialen izaera elektrokimikoa ebaluatzeko erabiltzen dira, hala nola elektroaktibitatea,

egonkortasuna, eta aktibitate katalitikoak. Tesi honetan Swagelok zeldak eta 2032 zelda botoiak erabili ziren, ANNEX I-ean sakonago azalduak.

Bi elektrodoz osatutako erdi zeldak lan-elektrodo eta kontrako elektrodo batez osatuak daude. WE-a erreakzio kimikoa gertatzen den tokia da, CE-a korrontea mugitzeko bidea ematen duen duelarik, zirkuitua osatuz eta WE-an sortutako korrontea orekatuz.

Konfigurazio hauek ebaluaziorako ikerketa sinplifikatuetan erabiltzen da, hoala nola elektrodo materialen azterketetan. Honela, elektroaktibitatea, egonkortasuna, eta aktibitate katalitikoak bezalako ezaugarriak ondorioztatzen dira, erredox erreakzioak aztertzeaz, edo substratu baten gainean burututako jalkitze elektrolitiko eta estalketa elektrolitikoak ikertzeaz gain.

Litio ioi baterietan erabilitako WE ohiko bat LiFePO_4 -a da. Katodo material gisa erabili izan ohi da, eta bere egonkortasun, segurtasun, eta errendimendu elektrokimiko ona dela eta erabiltzen da horrenbeste. LiFePO_4 elektrodoarekin grafitoa eta beste karbono material edo polimero eroaleak konfiguratu dira

Materialen aukeraketa hau erabilitako elektrolitoaren menpekoa da. Izan ere, nahi gabeko erreakzioak edo degradazioa eragiten duten erreakzioak gertatzen ez direla ziurtatu behar da. Horrez gain, eroankortasun elektrikoa egokia izan behar da, eroankortasun elektriko eta egonkortasun ona emanez. Elektrolitoa normalean disolbatzaile batean disolbaturiko litio gatz bat da. LiFePO_4 -rekin gehien erabilitako elektrolitoa LiFP_6 -a da, EC eta DMC disolbatzaile nahasketan disolbatua. Azkenik, WE eta CE-n artean banatzaile bat kokatu behar da, bien arteko kontaktu zuzena ekiditeko eta elektrodoen artean litio ioien mugimendua ahalbidetzeko, izan ere karga zikloan zehar LiFePO_4 -tik litio ioiak askatu eta CE-ra mugitzen dira, deskarga prozesuan zehar kontrakoa gertatzen delarik [5].

3.4. ERREFERENTZIAK

- [1] T 650 om-15. Solids content of black liquor. Peachtree Corners, GA: 2015.
- [2] TAPPI T 211 om-16. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525 degrees. Peachtree Corners, GA: 2016.
- [3] Napporn TW, Holade Y, Kokoh B, Mitsushima S, Mayer K, Eichberger B, et al. Electrochemical measurement methods and characterization on the cell level. 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811459-9.00009-8>.
- [4] Arenz M, Markovic NM. Half-Cell Investigations of Cathode Catalysts for PEM Fuel Cells: From Model Systems to High-Surface-Area Catalysts. *Fuel Cell Sci Theory, Fundam Biocatal* 2010:283–316. <https://doi.org/10.1002/9780470630693.ch9>.
- [5] Heubner C, Maletti S, Lohrberg O, Lein T, Liebmann T, Nickol A, et al. Electrochemical Characterization of Battery Materials in 2-Electrode Half-Cell Configuration: A Balancing Act Between Simplicity and Pitfalls. *Batter Supercaps* 2021;4:1310–22. <https://doi.org/10.1002/batt.202100075>.

4. LIGNINAREN FRAKZIONAMENDUA

4.1. MOTIBAZIOA

Lignina erauzteko metodo berde berrien diseinuak geroz eta interes gehiago irabazi du azken urteetan, paper industrian erabiltzen diren Kraft metodoa bezalako deslignifikazio prozesu tradizionalekin alderatu ezker. Esparru honetan, organosolv metodoa da metodo berde hedatuena bere erraztasun eta disolbatzaileen birziklagarritasuna dela eta. Horrez gain, lortutako ligninak eduki fenoliko altua, disolbatzaile organiko ohikoetan disolbagarritasun ona, eta beira-trantsizioko tenperatura baxua erakusten du. Hala ere, heterogeneoa da, pisu molekular eta eduki fenoliko totala bezalako parametroetan desbideraketa estandar altua duelarik [1].

Gaur egun merkatuan aurki daitezkeen lignina tekniko desberdinak lehengai eta erauzketa metodoaren arabekoak dira [2]. Zentzu honetan, Kraft ligninak (KL) organosolv ligninak (OL) baino pisu molekular baxuagoa erakusten du, eta lignina naturalak baino baxuagoa oraindik, Kraft prozesuan erabili diren baldintza alkalino eta tenperatura altuek eraginda [3]. Ondorioz, KL molekulek 200–200000 g/mol-eko pisu molekular balioak dituzte, karbohidrato eduki altua, eta %1–3 bitarteko sufre kantitatea [4]. Ekoiztutako KL gehiena, urteko 40-50 milioi tona inguru, papergintza industria bertan erabiltzen da energia berreskuratzeko, soberakin bat erabili gabe geratzen delarik [5]. Lignina soberakin hau aplikazio mota ugaritan erabili daiteke, hala nola dispertsatzaile, nahaste, eta konpositeetan, konposatu aromatikoen aitzindari izateaz gain [6], erregai fosilek arriskuan jartzen dituzten praktika jasangarriak inplementatuz.

Organosolv prozesuan, baldintza alkalinoak erabili beharrean, disolbatzaile organikoak erabiltzen dira lignina erauzteko. Gaur egungo biofindegi lignozelulosikoetan organosolv frakzionamenduaren erabilera modu zabalean aztertu da, disolbatzaile berdeekin lan egitea ahalbidetzen baitu [7]. Horrez gain, kalitate handiko lignina lortzeko ahalmena dauka,

ezaugarri interesgarri askorekin, purutasun altua, sufre eduki eza eta errauts eduki baxua hala nola [8].

Ligninaren erauzketa teknika desberdinetan ageri den arazo berari aurre egiteko, heterogeneotasunari alegia, azido hauspeatzea, disolbatzaile bidezko bereizketa, eta mintz bidezko bereizketa prozesuak bezalako hurbilketa desberdinak garatu dira [9]. Disolbatzaile organiko desberdinen bidezko zatiketa edo frakzionamendua metodo guztiz pertsonalizagarria da, non disolbatzaileak (edo disolbatzaile nahasketak), frakzionamendu pauso zenbakiak, eta erabilitako antidisolbatzaileak helburu edo behar espezifikoetara doitu daitezkeen [10]. Argitaratutako aurreko lan batzuetan, lignina industrialak disolbatzaile bakarrez frakzionatu diren prozesuak aztertu dira [11], izei eta eukaliptotik eratorritako Kraft ligninak disolbatzaile organiko desberdinez frakzionatu dira [12] eta gari-lastoaren organosolv lignina, gari-lastoaren soda lignina, eta egur bigunaren Kraft lignina, azetona/ur disoluzio nahasketaren proportzio desberdinekin frakzionatu dira [13].

Disolbatzaile organikoen bidezko erauzketa sekuentzialaren metodoa (SOSE) pisu molekular antzekoa duten frakzioak lortzeko metodo egokiena dela ondorioztatu da ordea [14]. Park et al. (2018) diseinatutako metodoan, polaritate desberdineko disolbatzaileak modu sekuentzian erabili zituzten, ezaugarri espezifiko desberdinetako frakzioak lortu zituztelarik [14].

Disolbatzaile organikoak lignina disolbatzeko duten ahalmena hidrogeno-loturen ahalmenean oinarritzen da. Hidrokarbono alifatiko albo kate motzek eta hidrogeno lotura emaile gune gehiagok ahalmen hau handiagotzen dute [3]. Bestalde, urarekin nahastutako disolbatzaile nahasketek disolbatzaile puruek baino disolbagarritasun handiagoa erakusten dute, hidrogeno loturak osatzeko ahalmen handiagoarekin eta disolbatzaile organikoen

difusioa lignina molekula barnera erraztuz [13]. Hala ere, uraren gehiketak beste faktore aldakor bat suposatzen du, lortutako frakzioen ezaugarrietan eragiteaz gain, komenigarriak ez diren azeotropoen sorrera eragiten dutenak. Hau prozesuaren ikuspuntu ekonomikoaren aldetik ere ez da interesgarria [15].

4.2. HELBURUAK

Lanaren helburu nagusia Kraft eta organosolv ligninak frakzionatzeko SOSE metodo bat diseinatzea izan zen. Arreta berezia eman zitzaion prozesu jasangarri bat diseinatzeari, ahalik eta disolbatzaile organiko berdeenak erabiltzeari, eta hauen birziklapena sustatzeari.

Helburu hauek lortzeko, miaketa inisial bat burutu zen disolbatzaile organiko desberdinekin, eta disolbatzaile bakoitzak izandako disolbagarritasun errendimendu, batez besteko pisu molekularra pisuan (M_w), eta polisakabanatze-maila (PI) balioak erabili ziren SOSE metodo eraginkorra diseinatzeko.

Diseinatutako SOSE metodoa Kraft eta organosolv lignina frakzio homogeneoagoak lortzeko diseinatu zen, pisu molekular eta egitura eta funtzionalitate kimiko desberdinekin, hainbat metodo fisikokimiko desberdinez analizatuak.

4.3. PROZEDURA ESPERIMENTALA

4.3.1. ORGANOSOLV ERAUZKETA

Organosolv lignina eukalipto txirbiletik erauzi zen, organosolv metodoaren bitartez, aurreko lan batzuetan azaldu bezala [16,17]. Aukeratutako erreakzio baldintza optimoak ondorengoak izan ziren: 90 minutu, 180 °C, 1:7 (w/w) solido-likido ratioa etanol/ur 50/50 (v/v) disolbatzaile

nahasketarekin, eta 50 mmol/L azido oxaliko katalizatzaile modura. Erreakzioa amaitutakoan, likorea solido deslignifikatutik banandu zen filtrazio bidez.

Ondoren, material deslignifikatu hau garbitu zen, lehenik aurretik erabilitako etanol/ur disolbatzaile nahasketa erabiliz, eta ondoren ur destilatu bidez, pH neutroa lortu arte. Organosolv estrakzioa 1.5 L altzairu herdoilgaitzez osatutako Parr Series 5100 presiozko errektore eta temperatura kontrolatzaile bat (4836 Controller) erabiliz burutu zen.

4.3.2. LIGNINA ERAUZKETA

Kraft eta organosolv ligninak likore beltzen pH-a jaitsiz lortu ziren. KL-a pH 2-raino jaitsi zen H₂SO₄ kontzentratua (96%) pixkanaka gehituz. OL-a likore beltzari bi aldiz ur gehiago gehituz lortu zen. Erabilitako urak 2-ko pH-a zeukan H₂SO₄ kontzentratua (96%) gehituz. Hauspeatutako ligninak gau osoan zehar sedimentatzen utzi ziren, eta 0.45 µm-ko porositateko nylon filtro paperak erabiliz iragazi eta neutralizatu ziren. Ligninak iragazia giro-tenperaturan lehortu ziren.

4.3.3. DISOLBATZAILE ORGANIKOEN AUKERAKETA ETA FRAKZIONAMENDUAREN ORDENA

Metanola (MeOH), etanola (EtOH), propan-2-ona (DMK), etil azetatoa (EtOAc), propan-1-ola (*n*-PrOH), propan-2-ola (*i*-PrOH), butan-2-ona (MEK), eta butan-1-ola (*t*-BuOH) aukeratu ziren prozesurako disolbatzaile organiko berde posible bezala. Zortzi disolbatzaile hauek indibidualki erabili ziren, eta lignina disolbatzeko ahalmena eta disolbatutako ligninen pisu molekularrak determinatu ziren. Horretarako, 1 g ligninari 10 mL disolbatzaile gehitu zitzaizkien, eta agitazio magnetiko bidez nahastu ziren 2 orduz. Horren ondoren, nahastea 0.22 µm-ko porositateko nylon filtro

paperak erabiliz iragazi zen. Frakzio disolbaezina 50 °C-tan lehortu zen gauean zehar, frakzio disolbatua lurrungailu-birakariaren bitartez kontzentratu ondoren (ahalik eta disolbatzaile gehien berreskuratzeke), 50 °C-ko labean lehortu zen bi egunez.

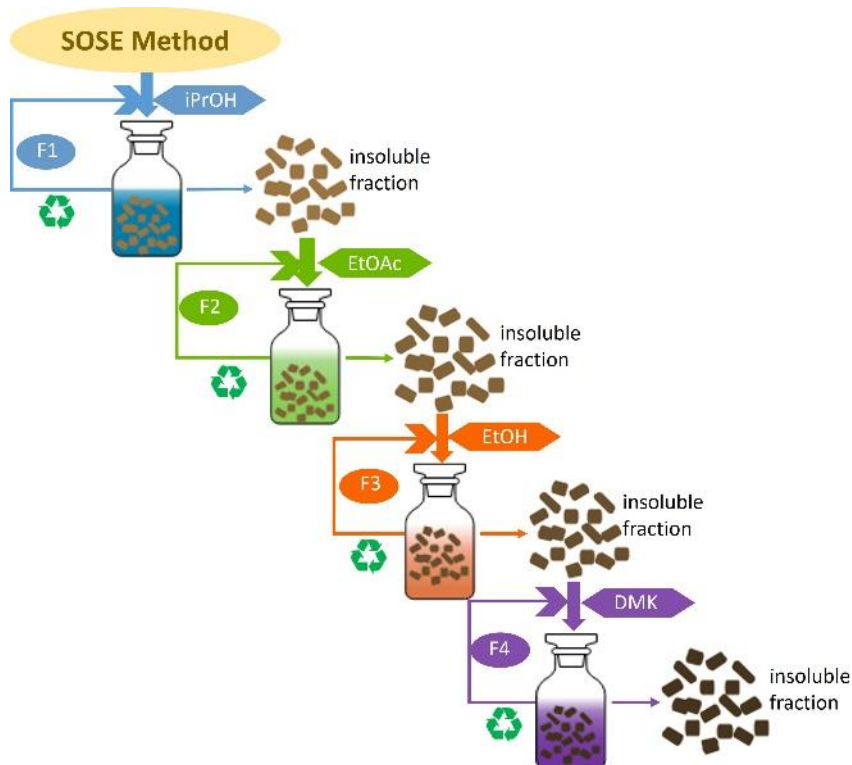
Disolbatzaileen selekzioa eta ordenaren erabakia atal honetan lortutako emaitzen arabera burutu zen. Aukeratutako disolbatzaileekin, pisu molekular eta etekin desberdineko frakzioak lortzen zirela ikusi zen oro har. Ezaugarri antzekoak lortzen ziren disolbatzaileekin (etekin eta pisu antzekoak), ingurumenarekiko jasangarriena zen disolbatzailea aukeratu zen. Beraz, lau disolbatzaile aukeratu ziren. Disolbatzaileen ordena beraien disolbatze ahalmenaren arabera erabaki zen, ahalmen txikienekoak hasieran erabiliz, eta ahalmena modu progresiboan handituz, ahalmen handieneko disolbatzailearekin amaituz.

4.3.4. LIGNINEN FRAKZIONAMENDUA ERAUZKETA SEKUENTZIALAREN BIDEZ

Disolbatzaile organiko bidezko erauzketa sekuentziala 4.1 irudian deskribatzen da.

Aurretik aipatu bezala, prozesua lignina disolbatzeko ahalmen baxuena zuen disolbatzailearekin hasi zen, eta progresiboki ahalmen handiagoa zuten disolbatzaileekin jarraitu zen. 5 g ligninari 100 mL disolbatzaile gehitu eta 2 orduz agitazio magnetikoz nahastu ziren. Denbora igarotakoan frakzio disolbagarri eta ez-disolbagarriak iragazketaz banandu ziren, berriz ere 0.22 µm-ko porositateko nylon filtro paperak erabiliz. Frakzio disolbaezina 50 °C-ko labean lehortu zen gauean zehar, frakzio disolbatua gutxi gorabehera %75ean kontzentratu (disolbatzailea lurrunduz eta berreskuratuz) eta ur azidifikatuz (pH 2-ko H₂SO₄ disoluzioa) erauzi zelarik. Prezipitatutako lignina berriro filtratu zen, 0.22 µm-ko porositateko nylon

filtro paperak erabiliz, ur distilaluz garbitu pH neutroa lortu arte eta 30 °C-tan lehortu zen.



4.1. Irdia. SOSE metodoa Kraft eta organosolv ligninentzako.

4.3.5. LORTUTAKO LIGNINA FRAKZIOEN KARAKTERIZAZIOA

Lehenik eta behin, ligninen konposizio kimikoa determinatu zen. Hidrolisi azido kuantitatibo bidez (QAH) lignina frakzioen purutasuna kalkulatu zen [18]. Burututako hidrolisitik, lignina puru bezala kontsideratzen den AIL edo klason lignina kalkulatu zen, ASL eta azukre edukia kalkulatzear gain. Analisi termograbitrikoen bitartez ikatz eta errauts edukia kalkulatu zen. Karakterizazio fisikokimikoarentzako FTIR, GPC, ³¹P NMR, UV-vis, eta Py-GC/MS metodoak erabili ziren. FTIR-a talde funtzional nagusiak identifikatzeko erabili zen, GPC-a pisu molekularrak eta sakabanatze indizea kalkulatzeko.

Bestalde, ³¹P NMR espektroskopia bidez talde hidroxilo fenoliko eta alifatikoak eta azido karboxilikoaren hidroxilo taldeak kuantifikatzeaz gain, OH fenoliko desberdinak desberdintzeko gai den teknika bat da, S/G ratio ere kalkula daitekeelarik. UV-vis espektroskopia metodoen bidez OH lotura konjugatuak eta ez-konjugatuak ere determinatu ziren. Azkenik, Py-GC/MS lignina deribatuen eta S/G ratioaren identifikazio eta kuantifikaziorako erabili zen.

Lignina frakzioen ezaugarri termikoak analisi termograbitmetrikoz (TGA) eta ekortze-kalorimetria diferentzial (DSC) bitartez analizatu ziren.

Jarraitutako prozedurak ANNEX I-ean daude azalduak.

4.3.6. EZAUGARRI DESBERDINEN ARTEKO KORRELAZIOA

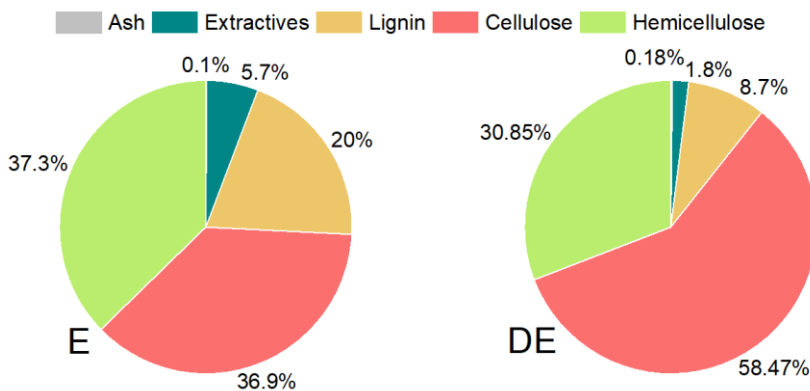
Pearson korrelazioaren bitartez ligninen ezaugarri interkonektatuen arteko erlazioak ondorioztatu ziren. Bi aldagai aukeratu ziren, eta doikuntza lineal edo asintotikoak burutu ziren OriginPro v2020 software-a erabiliz.

4.4. EMAITZAK ETA EZTABAIDA

4.4.1. EUKALIPTO (E) ETA EUKALIPTO DESLIGNIFIKATUAREN (DE) KARAKTERIZAZIOA

Eukalipto egur zatiak organosolv deslignifikazioaren aurretik eta ondoren karakterizatu ziren. Lortutako emaitzetan, lignina edukiaren beherakada nabarmena lortu zen, prozesuaren helburua hau zelarik. Lignina galerak gainerako osagaien edukian alterazioak eragin zituen, bereziki zelulosa edukian aberastu zelarik. Lortutako emaitzak 4.2 irudian ageri dira, osagai bakoitzaren ehunekoak eduki lehorrean adierazita (KL eta OI-en hezetasun balioak %7.72 eta %7.45 ziren hurrenez hurren). Lortutako balioak

bibliografian aurkitutako beste balio batzuekin alderatzean balio antzekoak lortu zirela ondorioztatu zen [19,20].



4.2. Irudia. Eukalipto zuntzen konposizioa organosolv tratamenduaren aurretik eta ondoren.

4.4.2. KRAFT (K) ETA ORGANOSOLV (O) LIKOREEN KARAKTERIZAZIOA

Likore bakoitzaren ezaugarriak 4.1. taulan azaltzen dira. Bi likoreen artean desberdintasun nabarmenak antzeman zitekeen. Oro har, Kraft likorea solido edukian aberatsagoa zen, eduki ez-organikoan bereziki. Hau lignina erazteko paper industriak erabiltzen dituen baldintza gogorren ondorio da, NaOH eta Na₂S bezalako konposatuak erabiltzen baitituzte, konposatu ez-organikoez osatutako hondakinak eratuz. Deslignifikazio prozesuen desberdintasun nagusia erabilitako disolbatzailea da, pH-a aldatzen delarik. Kraft likoreak ingurune basikoa du, organosolv ligninak pixka bat azidoa duen bitartean. Hori dela eta, erazutako ligninak egitura eta izaera kimiko desberdinak dituzte.

4.1. Taula. Kraft likore (K) eta organosolv likoreen (O) ezaugarriak.

	<i>Dentsitatea (g/cm³)</i>	<i>pH-a</i>	<i>Eduki solido totala (%)</i>	<i>Eduki organikoa (%)</i>	<i>Eduki ez- organikoa (%)</i>	<i>Lignina lehor edukia (g/l)</i>
K	1.09 ± 0.01	13.02 ± 0.03	15.49 ± 2.94	8.55 ± 0.82	8.74 ± 0.00	41.67 ± 5.65
O	0.95 ± 0.01	4.02 ± 0.08	5.57 ± 0.21	5.54 ± 1.17	0.04 ± 0.15	29.11 ± 2.92

4.4.3. DISOLBATZAILEEN MIAKETA INIZIALETIK LORTUTAKO ETEKIN ETA PISU MOLEKULARREN DETERMINAZIOA KL ETA OL-RENTZAT

SOSE metodoa diseinatu baino lehen, disolbatzaile organiko desberdinak testatu ziren, hauen egitura molekularrak ligninaren disolbagarritasunean nola eragiten zuen aztertzeko. Horretarako, zortzi disolbatzaile desberdin aukeratu ziren: ester bat, bi zetona, eta bost alkohol (hiru alkohol primario, bi sekundario eta tertziario bat). Aukeratutako disolbatzaileak, hauen ezaugarri batzuekin batera 4.2. taulan ageri dira.

4.2. Taula. Aukeratutako disolbatzaileen ezaugarri nagusiak.

	<i>MeOH</i>	<i>EtOH</i>	<i>DMK</i>	<i>EtOAc</i>	<i>nPrOH</i>	<i>iPrOH</i>	<i>MEK</i>	<i>tBuOH</i>
Formula kimikoa	CH ₄ O	C ₂ H ₆ O	C ₃ H ₆ O	C ₄ H ₈ O ₂	C ₃ H ₈ O	C ₃ H ₈ O	C ₄ H ₈ O	C ₄ H ₁₀
Hildebrand	29.7	26.0	19.9	18.2	---	24.4	---	---
Irakite puntua (°C)	65.0	78.0	56.0	77.0	97.0	82.6	79.6	82.0
Sukoitasuna*	3	3	3	3	3	3	3	3
Osasun arriskua*	3	1	1	1	1	1	1	2
Erreaktibitatea*	0	0	0	0	0	0	0	0

* NFPA 704: Larrialdiko erantzungearako materialmen arriskuen identifikaziorako sistema estandarrak

4.3. Irudiak eta 4.3. taulak aukeratutako disolbatzaile guztiekin lortutako etekin eta pisu molekularrak aurkezten dituzte. Kraft ligninarekin lortutako disoluzio etekinak organosolv ligninekin lortutakoak baino handiagoak direla ikus daiteke. Honen arrazoia KL-ren pisu molekularra baxuagoa delako da seguruenik, organosolv ligninaren erdia hain zuzen ere (3167 eta 5800 g/mol). Hala ere, disolbatutako ligninen pisu molekularrek, nahiz eta lignina mota desberdinekin burutu, joera bera zutela ikusi zen, bereziki EtOH, EtOAc, nPrOH, iPrOH, MEK, eta tBuOH-en kasuan. M_w -ek gorabehera berdinak izan zituzten KL eta OL-ntzako, baina lortutako etekinekin, halaber, kontrakoa gertatu zen.

4.3. Taula. Etekinak, M_w , eta PI balioak disolbatutako lignina frakzio bakoitzeko.

<i>Disolbatzailea</i>	<i>Kraft lignina</i>			<i>Organosolv lignina</i>		
	Etekinak (%)	M_w (g/mol)	PI	Etekinak (%)	M_w (g/mol)	PI
<i>MeOH</i>	89.70	2770	3.8	88.61	5016	3.3
<i>EtOH</i>	79.85	2233	3.3	36.35	2300	3.0
<i>DML</i>	87.97	11985	4.2	87.57	6040	3.7
<i>EtOAc</i>	57.89	1802	2.6	32.90	1931	2.7
<i>nPrOH</i>	60.62	1507	2.6	24.08	1287	2.7
<i>iPrOH</i>	33.08	999	2.1	6.46	1014	2.4
<i>MEK</i>	79.43	2275	3.7	38.39	2048	3.1
<i>tBuOH</i>	61.69	1373	2.5	6.37	1171	2.6

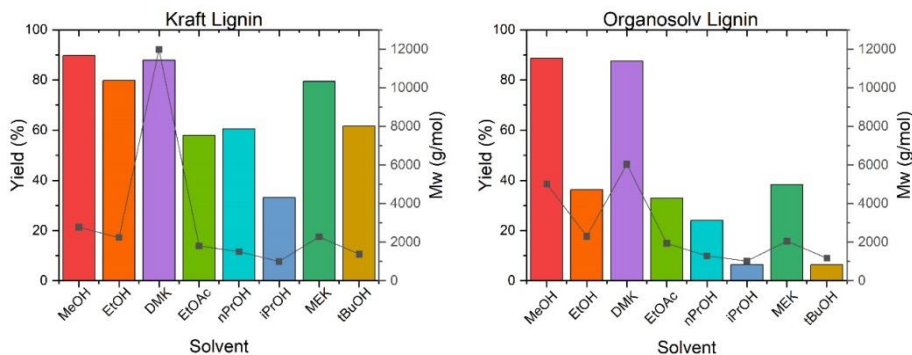
KL-rekin lortutako kantitateak esanguratsuak ziren bitartea, OL-rekin balio nahiko baxuagoak lortu ziren. Honek ligninen PI balioekin lotura izan dezake. Izan ere, KL OL baino txikiagoa eta homogeenagoa denez (2.91 eta 4.44-ko PI-ak dituzte, hurrenez hurren), disolbatzaile gehiagotan da disolbagarria. Hala ere, OL handiagoa eta heterogeenagoa da, tamaina desberdin gehiagoko molekulez osatua, tamaina handiagokoak disolbatzeko selektiboagoak izatearen desabantailarekin. Hori dela eta, organosolv

ligninekin etekin baxuagoak lortu ziren, bereziki disolbatzeko ahalmen baxuko disolbatzaileekin. MeOH eta DMK ziren disoluzio etekin handieneko disolbatzaileak bi lignina motentzat, eta pisu molekular handienak ere disolbatzaile hauekin lortu ziren. Nahiz eta bi disolbatzaile hauek talde funtzional berdinez osatuak ez egon (MeOH alkohol primario den bitartean MEK zetona bat da), adarketa antzekoa dute, metil talde bat. Adar hau izan daitekeen alkano adar txikiena denez, disolbatzaileen talde funtzionalak bai lignina partikula txikiak zein handiak disolbatzeko eskuragarri zeuden. EtOH eta MEK-ek MeOH eta DMK-ren antzeko izaera eta konposizioa erakutsi zuten. EtOH eta MEK alkohol primarioa eta zetona dira hurrenez hurren, etil talde batez adarkatuak. Beraz, EtOH eta MEK-ek MeOH eta DMK-k baino adar luzeagoa dute, lignina molekula handiak disolbatzeko zailtasun handiagoa erakutsiz, eta ondorioz, etekin baxuagoak lortuz.

Gainerako disolbatzaileak, EtOAc, *n*-PrOH, *i*-PrOH eta *t*-BuOH, aurretik aipatutakoak baino eragotziagoak dira. Adarkatuagoak izateaz gain, talde funtzionalak ere desberdinak dira. Nahiz eta hauek hiru alkoholak izan baita ere (*n*PrOH, *i*PrOH eta *t*BuOH), ez dira alkohol mota berekoak. *n*-PrOH primarioa da, *i*-PrOH sekundarioa, eta *t*-BuOH tertziarioa. Horrez gain, EtOAc ester bat da. Beraz, lau disolbatzaile hauen polaritateak desberdinak dira, orden hau jarraituz: *n*-PrOH>*i*-PrOH>*t*-BuOH>EtOAc. Hala ere, disolbatzaileen polaritate eta lortutako etekin edo frakzioen pisuaren artean ez zen erlaziorik aurkitu.

Lortutako emaitzetatik ondoriozta daiteke disolbatzailearen polaritateak baino honen partikula tamainak eragin handiagoa izan zuela ligninaren disolbagarritasunean. Izan ere, disolbatzaile txikiak izan ziren etekin handiena lortu zutenak, eskuragarriagoak baitira lignina makromolekularentzat. Beraz, aukeratutako disolbatzaileak eta beraien ordena ahalik eta metodo berdeenaren diseinuan eta frakzio homogeneo baino desberdinen lorpenean oinarritu zen. Ondorioz, *i*-PrOH, EtOAc, EtOH,

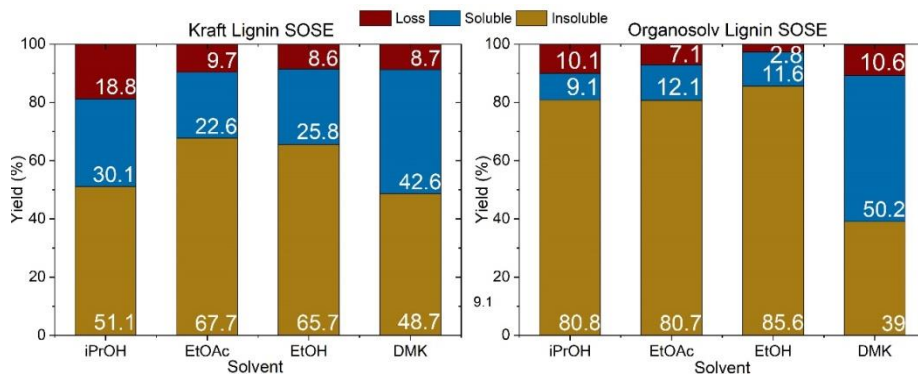
eta DMK prozesuarentzako disolbatzaile egokienak zirela erabaki zen, etekin balio on hauek prozesuan zehar galdutako materiala minimizatzeko ahaleginagatik, eta lortutako frakzioen ezaugarri desberdinengatik, lignina frakzio desberdinak lortzea ahalbidetuz.



4.3. Irudia. Lignina mota bakoitzaren disolbatze etekinak eta pisu molekularrak.

4.4.4. DISOLBATZAILE ORGANIKO BIDEZKO ESTRAKZIO SEKUENTZIALAREN ETEKINAK

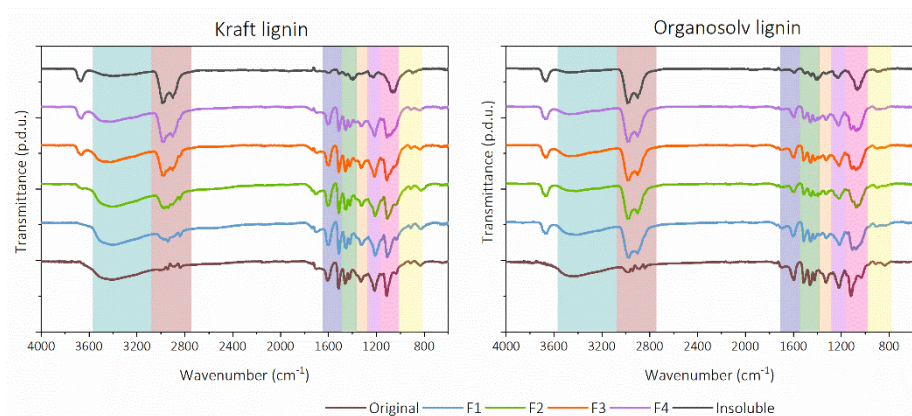
4.4 Irudian frakzionamendu sekuentzialaren etekinak erakusten dira. Kraft lignina organosolv lignina baino gehiago disolbatu zen, disolbatzaileen miaketa inisialean ikusi bezala, KL-ren pisu molekular baxuagoen ondorioz. Hala ere, prozesuan jasandako galerak handiago izan ziren KL-rekin. Oro har, disolbatze portzentaiak antzeko mantendu ziren estrakzio sekuentzialeko lehenengo hiru pausoetan. Hala ere, disolbatze etekina nabarmenki igo zen azken pausuan, DMK erabilitakoan. Disolbatzaile miaketa burututakoan bezala, DMK-k disolbatu zuen lignina kantitate gehien.



4.4. Irudia. Disolbatze etekinak eta pisu molekularrak lignina mota bakoitzeko.

4.4.5. EGITURA KIMIKOA

KL, OL, eta hauen frakzioen infragorri espektroak 4.5 irudian ageri dira, eta molekulen amankomuneko eta bereizitako ezaugarri estrukturalak islatzen dira bertan.



4.5. Irudia. Lignina originala eta SOSE metodoaren bidez frakzionatutakoaren FTIR espektroak.

3400 cm^{-1} -tan espektro banda zabal bat azaltzen da, hidroxilo alifatikoen O-H luzatze-bibrazioei atxikia. Bi lignina motekin ikusi zen frakzionamendu prozesuak talde funtzional honen ugaritasuna txikiagotu zuela, frakzio disolbaezinean banda ia ikusezin bihurtuz. 2900 cm^{-1} -ko banda talde metoxi, metil, eta metileno C-H luzatze-bibrazioei dagokie. Kraft eta organosolv

lignina originalen C-H banden intentsitatea frakzioena baino intentsitatea baxuagokoa zen. KL frakzioetan, frakzio zenbakia igo ahala intentsitatea ere igotzen joan zen. OL frakzioetan aldaketa hau horren nabarmena ez izan harren, intentsitatea ere handiagotu zen. Banda honen intentsitatearen handitzea frakzionamendu prozesua aurrera joan ahala burutu zen, geroz eta molekula handiagoak disolbatu zirelako prozesuan zehar, eta hauek metil eta metileno taldeez adarkatuagoak zirelako [21].

Fenomeno hau Py-GC/MS metodoaren bitartez aztertu zen baita ere, molekula adarkatuz eratorritako molekulen ugaritasuna FTIR espektroetatik ikusitakoen antzekoa zelarik. 1600 eta 1420 cm^{-1} artean agertzen diren bandak talde aromatikoaren C-H taldeen bibrazio eta deformazioei dagokie. 1325 cm^{-1} -tan agertzen den banda S unitateen eraztunei dagokien bitartean, 1260 cm^{-1} -tan azaltzen dena G unitateen eraztunei dagokie. Banda hauen intentsitatea frakzionamendu sekuentziala aurrera joan ahala txikiagotu zen, nahiz eta S/G ratioa nahiko egonkor mantendu.

4.4.6. PISU MOLEKULARRA ETA LIGNINA PURUTASUNA

SOSE frakzionamenduan lortutako frakzioen M_w eta PI balioak ere kalkulatu ziren. Balio hauek, karakterizazio kimikoarekin batera, 4.4 taulan daude adieraziak. 4.3 taulan ageri diren balioetatik aldaketa nabarmenak ikusi daitezke.

Adibidez, lehenengo frakzioarekin, *i*-PrOH-n disolbatuarekin, M_w eta PI balio antzekoak lortu ziren. Hala ere, bigarren frakziotik aurrera, aurreko pausoan disolbatutako frakzioek hurrengo pausoetan lortutako frakzioetan eragin zuten, pisu molekular desberdinak lortu zirelarik. Zentzu honetan, bigarren frakzioak (EtOAc-n disolbatuak) %25 eta %30 inguruko beharpenak izan zituen KL eta OL frakzioen M_w balioetan. Hirugarren

frakzioak (EtOH-n disolbatuak) %9ko balio txikiagoa erakutsi zuen KL F1-ek, eta %15 txikiagoa OL F3 laginak. Laugarren frakzioak, DMK-n disolbatuak, %60ko beherapena erakutsi zuen KL F4-en eta %24koa OL F4-en. Hala ere, frakzio disolbaezinen M_w balioa bi lignina moten kasuan antzekoa izan zen, 14514 g/mol KL FI-rentzat eta 14255 g/mol OL FI-rentzat.

4.4. Taula. Lignina originala eta frakzioen M_w , PI eta konposizio kimikoak.

	M_w (g/mol)	PI	AIL (%)	ASL (%)	Ash (%)
KL	3167	2.91	73.99 ± 2.24	19.00 ± 0.77	7.01
KL F1	951	1.85	81.64 ± 1.93	14.04 ± 2.95	4.32
KL F2	1310	2.14	75.75 ± 5.95	18.44 ± 2.49	5.81
KL F3	1893	2.39	87.72 ± 0.63	9.14 ± 0.34	3.14
KL F4	4682	3.50	88.68 ± 0.73	8.24 ± 0.25	3.08
KL FI	14514	4.43	83.54 ± 2.59	12.66 ± 0.61	3.80
OL	5800	4.44	90.91 ± 0.82	6.23 ± 0.67	2.86
OL F1	1036	1.61	84.01 ± 2.05	13.79 ± 0.56	2.20
OL F2	1341	1.81	81.42 ± 0.06	17.23 ± 4.01	1.35
OL F3	2096	2.47	85.38 ± 2.00	12.26 ± 0.96	2.36
OL F4	4569	3.08	82.00 ± 2.45	14.71 ± 1.31	3.29
OL FI	14255	3.82	89.02 ± 6.00	7.90 ± 0.54	3.08

Orokorrean, ligninaren jatorria kontuan hartu gabe (nabarmena baita KL-k OL-k baino pisu molekular txikiagoa duela, 3167 g/mol OL-ren 5800 g/mol-ekin alderatuta), frakzionamenduaren atal bakoitzean lortutako lignina frakzioak oso antzekoak zirela ondoriozta daiteke. KL F1 eta OL F1, *i*-PrOH-rekin lortutako frakzio disolbagarriak, hau da alkohol sekundario sinpleenarekin, oso antzekoak ziren, 951 eta 1036 g/mol-eko pisu molekularrekin hurrenez hurren. Lortutako bigarren frakzioa, EtOAc-rekin, etanol eta azido azetikoaren esterrarekin, 1310 eta 1341 g/mol balioak

zituzten hurrenez hurren. Prozesu osoan zehar jarraitu zen frakzio pausu berean antzeko pisu molekularra lortzearen joera.

Izan ere, hirugarren pausuan lortutako frakzioek, EtOH alkohol primarioan disolbagarriak, 1893 eta 2096 g/mol-eko pisu molekularrak erakutsi zituzten. Laugarren pausuko frakzioekin, DMK disolbatzailean disolbatuak, 4682 eta 4569 g/mol-eko balioak lortu ziren. Ondorioz, SOSE prozesua frakzio homogeenak lortzeko baliogarria izan zen, bai Kraft zein organosolv ligninekin erabiltzeko. PI balioak M_w balioekin batera igo ziren, erabilitako disolbatzaileak geroz eta solubilitate ahalmen handiagoa izanik, molekula tamaina zabalagoak disolbatu baitzituzten. Azidotan disolbaezina den lignina (AIL) eta azidotan disolbagarria den lignina (ASL) edukie dagokienez, OL-k purutasun altua erakutsi zuen (%90.91 AIL edukiarekin), KL-ren balioarekin alderatuz (%73.99 AIL) lignina isolatzeko erabilitako prozesu baldintza arinagoen ondorioz

Horrez gain, OL-k KL-k baino ASL eduki baxuagoa zuela ikusi zen erabilitako erazuketa prozesu [22]. Hasierako ligninak purutasun handiagoa izateak lortutako frakzioen etekinean eragina izan zuen. OL-ren purutasun altuaren ondorioz, zaila da SOSE metodoak purutasuna oraindik ere gehiago hobetzea. Ondorioz, OL frakzioek OL originalak baino purutasun baxuagoa lortu zuten. KL-ren kasuan, ordea, purutasuna hobetzeko baliogarria izan zen, KL-ren frakzio gehienek %10 inguruko purutasun igoera izan baitzuten.

4.4 Irudian azaltzen diren berreskuratutako frakzio disolbatuen etekinei dagokienez, ikus daiteke OL ligninarekin lortutakoak nabarmenki baxuagoak zirela, bereziki lehen pausuko frakzioetan, lignina mota honen pisu molekular handiagoko molekulen ondorioz. Pisu molekular handiko ligninek disolbagarritasun baxua dute, beraz, OL KL baino disolbagaitzagoa zen. Hala ere, frakzionamendu prozesuarekin lignina frakzio homogeenagoak lortu ziren, PI balio baxuagoekin, bi lignina motentzat.

Beraz, SOSE prozesua bi lignina motentzat erabilgarria eta arrakastatsua dela ondoriozta daiteke.

Ligninaren propietate garrantzitsuenetako bat bere hidroxilo taldeen edukia da, disolbagarritasun eta erreaktibitatean eragiten baitu. Ondorioz, molekulen OH talde desberdinen kuantifikazioa garrantzi handikoa da. Hori lortzeko erabil daitekeen metodo zehatz eta aurreratuenetakoa ^{31}P NMR espektroskopia bidezko determinazio kuantitatiboa da. Tontor desberdinak hidroxilo talde desberdinekin daude erlazionatuak, eta hauek integratuz, eta kontzentrazio ezaguneko barne estandarraren integrazioarekin alderatuz, hauen kontzentrazioak lor daitezke. OH alifatikoen, C5-ordezkatuen, guaiaziloen, p-hidroxifeniloen eta azido karboxiliko OH taldeen kontzentrazioak lortu ziren mmol OH/g lignina unitateetan. Horrez gain, S/G ratioa ere kalkulatu zen, C5-ordezkatuen OH taldeak (seinaleen gainjartzearen ondorioz siringil OH taldeak bezala kontsideratzen dira) guaiazil OH taldeekin zatikatuz, lortutako emaitzak 4.5 taulan azaltzen dira.

Ligninak hostozabalen zuretik eratorriak zirela ondorioztatu zen, p-hidroxifenil unitateen gabeziaren ondorioz, hauek soilik konifero-zurean eta belarretan azaltzen baitira. Lortutako S/G ratioak bat balioa baino altuagoa zuten, hau ere hostozabalen ezaugarriekin bat datorrelarik [23]. Bi lignina motentzako erabilitako lehengaiak berdina izan arren, hidroxilo taldeen kontzentrazioetan desberdintasun nabarmenak zeuden. OL-ren batez besteko hidroxilo edukia handiagoa zen, bereziki OH alifatikoetan, KL-k baino hiru aldiz eduki gehiago zuelarik. Hala ere, S OH taldeen kontzentrazioa txikiagoa izan arren, G OH edukia nahiko antzeko mantendu zen, eta CA hidroxilo talderik ez zen aurkitu. Ondorioz, OL-ren S/G ratioa KL-rena baino txikiagoa zen.

4.5. Taula. ³¹P NMR emaitzak KL, OL eta SOSE metodoaren bitartez lortutako frakzioentzat.

	<i>OH edukia (OH mmol /g lignina)</i>					<i>S/G ratioa</i>
	<i>Al</i>	<i>S</i>	<i>G</i>	<i>H</i>	<i>CA</i>	
KL	0.43	1.37	0.25	-	0.21	5.39
KL F1	0.63	3.73	0.82	-	0.55	4.55
KL F2	0.19	1.38	0.40	-	0.19	3.44
KL F3	1.76	3.73	1.28	-	0.34	2.92
KL F4	1.42	2.86	1.24	-	0.31	2.30
KL FI	1.37	0.94	0.43	-	0.10	2.18
OL	1.44	0.98	0.32	-	-	3.08
OL F1	1.41	3.03	1.34	-	0.09	2.27
OL F2	1.52	2.90	0.81	0.05	0.10	3.59
OL F3	1.76	2.69	0.85	-	0.12	3.17
OL F4	2.50	1.89	0.85	-	0.06	2.21
OL FI	3.56	1.11	0.36	-	0.04	1.70

Lignina erauzketa metodo desberdinek frakzionamendu prozesuan nola eragin zuten aztertu zen, eta KL eta OL ligninek joera desberdina erakutsi zutela identifikatu zen. Lehenengo KL frakzio disolbatuak (KL F1), lignina originalaren (KL) hidroxilo eduki bikoitza baino gehiago zuela ikusi zen. Hala ere, aldaketa nabarmenena S OH taldeetan ikusi zen, bere edukia hirukoiztu zelarik, kontzentrazio altua lortuz. S/G ratioa, bestalde, G unitateen hazkundearen ondorioz jaitsi zen. Bestalde, lortutako bigarren frakzioak (KL F2) KL-k baino hidroxilo talde gutxiago zituen. Honen arrazoia EtOAc-ren solubilitate baxua izan daiteke alde batetik, baina beste arrazoi bat disolbatzailearen ezaugarria izan daiteke. Ester bat denez, ez du OH talde liberrik, eta ondorioz, disolbaturiko lignina frakzioak OH talde eskuragarri gutxi edukiko ditu baita ere.

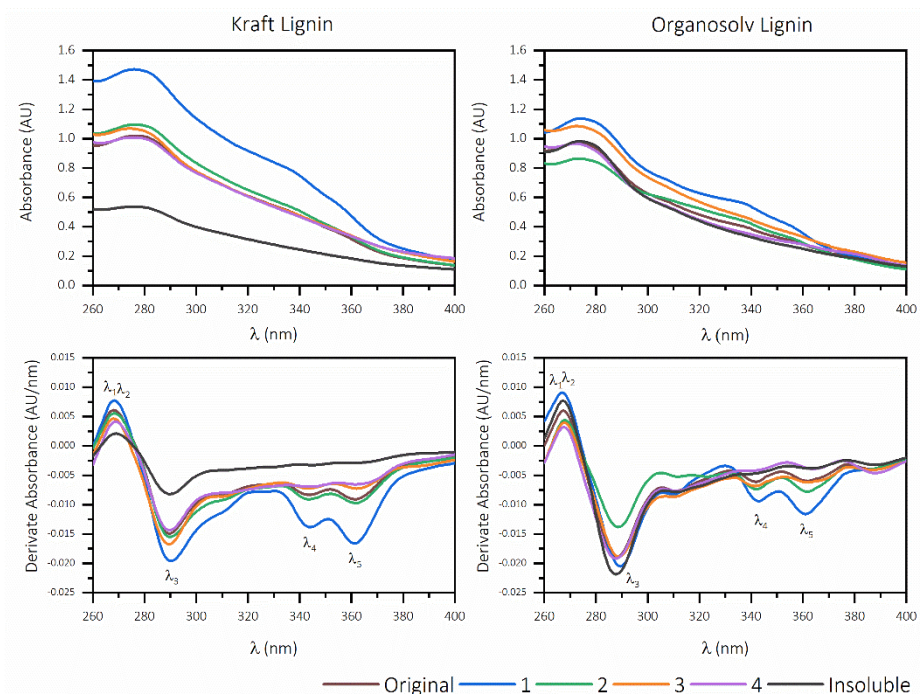
Hirugarren disolbatzailearekin lortutako frakzioak (KL F3) lehenengo frakzioaren joera antzekoa izan zuen, non OH mota guztietako taldeen edukia handitu zen. Igoera esanguratsuen G OH taldeekin gertatu zen, hasierako kontzentrazioa laukoiztuz. OH alifatikoak ere ugartu ziren, eta S OH taldeek eduki maximoa lortu zuten, nahiz eta S/G ratioa jaitzi, G unitateak S unitateak baino gehiago ugartu baitziren. Lortutako azken frakzioaren (KL F4) OH edukia ere handiagotu egin zen. Azido karboxilikoek eta alifatikoek OH edukia pixka bat igotzearekin batera, S eta G unitateak ere ugariagotu ziren. G unitateak beraien hasierako edukia laukoiztu zuten, eta S unitateek bikoiztu, S/G ratioa txikituz, eta lortutako frakzio guztien ratio baxuena lortuz. Estrakzio sekuentzian geratzen den frakzio disolbaezinari dagokionez (KL FI), hidroxilo alifatikoetan ugaria zela ikusi zen, nahiz eta hidroxilo fenolikoek edukia ez zen gehiegi urundu hasierako baliotik.

OL eta bere frakzioei dagokienez, orokorrean OH edukia KL ligninarena baino ugariagoa dela ikusi daiteke. Hala ere, OH fenolikoek edukia antzekoa edota pixka bat baxuagoa zen, bigarren frakzio disolbatuan izan ezik (OL F2), KL frakzioen kasuan OH eduki fenoliko gutxieneko frakzioa zen bitartean, OL-rekin bere beste frakzioek eduki antzekoa lortu zen. OL frakzioek OH alifatikoek desberdintasunak ez ziren nabarmenak izan, azkeneko OL F4 eta OL FI-etan izan ezik. OH fenolikoek dagokienez, frakzio disolbatuek originalaren eduki bikoitza baino gehiago lortu zuten, OL F1 frakzioak kontzentrazio altuenak lortu zituelarik, bai S OH zein G OH taldeen edukietan.

OH talde konjugatu eta ez-konjugatuak identifikatzeko, 400 eta 260 nm artean UV ekorketa burutu zen. Egitura fenolikoak sei egitura mota desberdinetan bereiz daitezke. Egitura ez-konjugatuen estimazioa 300 nm eta 350-360 nm-etako absortzio maximoak hartuz burutu zen, eta egitura konjugatuen kasuan, 350-370 nm tarteko maximoarekin egin zen [24]. 4.6

Irudiak UV-vis absortzio espektroa (goran) eta absortzio-deribatuen espektroak (behean) erakusten ditu, tontorren benetako posizioa eta gainjarritako tontorrak bereizteko erabilia, izan ere, deribatuen kurbak espektro originalarenak baino egituratuagoak dira [25].

Espektroen bandetatik lortutako OH konjugatu eta ez-konjugatuen absorbantzia balio numerikoak 4.6 taulan adierazi dira. Zentzu horretan, KL eta OL originalen artean ez zen desberdintasun handiegirik antzeman, aldaketa nagusiak frakzioen artean behatu baitziren.



4.6. Irudia. KL, OL eta frakzioen UV-vis absortzio espektroa (goian) eta absortzio-deribatuen espektroak (behean).

4.6. Taula. KL, OL eta frakzioen absorbantzia balioak UV-vis eremuaren 280 eta 315 nm uhin luzeretan.

	KL	KL F1	KL F2	KL F3	KL F4	KL FI
280 nm	1.01	1.46	1.09	1.05	1.00	0.53
315 nm	0.65	0.96	0.69	0.65	0.64	0.33
	OL	OL F1	OL F2	OL F3	OL F4	OL FI
280 nm	0.94	1.11	0.84	1.05	0.91	0.95
315 nm	0.52	0.66	0.55	0.61	0.48	0.48

Identifikatutako deribatuen tontorrak, espektroaren inflexio nagusiei dagokienak, 4.7 eta 4.8 tauletan azaltzen dira. Tontorrak, lagin guztietan ageri direnak, λ_{\max} bezala identifikatzen dira, eta absortzio desplazamendu nagusiak aurrerago daude azalduak.

4.7. Taula. KL eta bere frakzioen uhin luzera inflexioak.

	KL	KL F1	KL F2	KL F3	KL F4	KL FI
λ_1 (nm)	268	268.5	268.5	268	269	269
λ_2 (nm)	270.5	271.5	271.5	271	271.5	278.5
λ_3 (nm)	289.5	290.5	288.5	289.5	289.5	290
			290			
		300.5	301	300.5	301	300.5
				310		310.5
	314.5		314			
				320.5		
		326.5		325.5		328.5
	340	333.5	335			336.5
λ_4 (nm)	343.5	344	343.5	343	344	345.5
						349.5
	355.5	355	356	356	359	
λ_5 (nm)	361.5	361.5	361.5	362	361.5	361.5
λ_6 (nm)	393.5		398	395.5	397.5	397.5

Bi fenomeno hartu behar dira kontuan. Lehena, aipatutako guneetan azaltzen diren tontorren intentsitatea da. Bigarrena absortzioen uhin-luzeren desberdintasuna da. Izan ere, absortzioaren uhin luzeraren handiagotzea (desplazamendu batokromikoa deritzona) konjugazio mailaren handiagotzearen ondorioz izan daiteke [26].

4.8. Taula. OL eta frakzioen uhin luzera inflexioak.

	<i>OL</i>	<i>OL F1</i>	<i>OL F2</i>	<i>OL F3</i>	<i>OL F4</i>	<i>OL FI</i>
λ_1 (nm)	267.5	267	268	268	267.5	267
λ_2 (nm)	268.5	267.5	269	270	269	268
	276	277.5	275.5	281	282	284
λ_3 (nm)	288	289.5	288.5	289	288	288
	297.5	304.5	297.5	297.5	298	
	311	310	312	310	311	311.5
	318.5	315				312
			322.5			
	335	334.5	333.5	335	335	339
λ_4 (nm)	342	343	342	341.5	339	347
	351.5	352.5	350.5			
					354	
λ_5 (nm)	362	361	362	362		363
	365			365	364	365.5
	375.5		375.5	365.5	375.5	
λ_6 (nm)	386.5	388	385	386.5	388	388

KL-n, KL F1 laginak erakutsi zituen intentsitate handienak, bai tontor konjugatuetan (λ_1 eta λ_2) zein ez-konjugatuetan (λ_5). Espektriko konjugatuan, (350-370 nm), KL-ren frakzio gehienak isokromikoak zirela ikusi zen, KL F3 izan ezik, desplazamendu batokromikoa erakutsiz.

Hala ere, desplazamendu hiperkromikoa ere identifikatu zen, KL F1 >KL F2 >KL>KL F3 >KL F4 >KL FI joera hiperkromikoa jarraituz. Honek KL F3, KL F4, eta KL FI laginentzat desplazamendua hipsokromikoa izan zela adierazten du. OL-ren kasuan, OL F1 laginak desplazamendu hipsokromikoa erakutsi zuen, frakzio disolbaezinak desplazamendu batokromikoa erakutsi zuen bitartean. Gainerako frakzioek espektro konjugatu isokromikoa erakutsi zuten. Bestalde, espektro konjugatuen absortzioen intentsitateek orden hau jarraitu zuten: OL F1 >OL F2 >OL F3 >OL>OL F4 >OL FI.

Laginei pirolisia ere burutu zitzairen, lortutako produktu gaseosoak ligninen eta hauen frakzioen siringil, guaiazil eta hidroxifenil unitateak, deribatu karbohidratoez gain, kuantifikatzeko helburuarekin. Identifikatutako ligninen ehunekoak, S, G, eta H unitateak, eta S/G ratioak 4.9 taulan azaltzen dira.

Py-GC/ MS eta ³¹P NMR bidez lortutako emaitzetan desberdintasun batzuk ikus daitezke. Desberdintasun nabarmenena H unitateen edukian ikusi zen. ³¹P NMR-tik lortutako emaitzetan, soilik OL F2 laginak erakutsi zuen H unitateen presentzia. Hala ere, Py-GC/MS-tik lortutakoetatik lagin guztiek erakutsi zuten H unitateetan edukia, nahiz eta denetan ugaritasun gutxienekoa izan. Desberdintasun hauek analisiaren izaerari ahal zaio esleitu. Py-GC/MS metodo suntsitzailea izanik, lortutako pirolisi produktuen identifikazioan nahasteak gerta daitezke, beste produktu batzuk H unitate bezala identifikatuz. Horrez gain, S eta G unitateetan desberdintasun identifikagarriak aurki daitezke, nahiz eta ez izan hain nabariak.

KL frakzioentzako, S unitateen edukiak joera hau erakutsi zuen: KL F2 >KL F3 >KL F1 >KL F4 >KL>KL FI. G unitateek joera hau jarraitu zuten: KL F4 >KL F2 >KL F3 >KL>KL F1 >KL FI. OL frakzioen S unitateek joera hau jarraitu zuten: OL>OL F3 >OL F4 >OL F1 >OL F2 >OL FI; eta G unitateena hurrengoak: OL F2 >OL FI>OL F1 >OL F4 >OL F3 >OL. S/G ratioak ere aldatu zirela

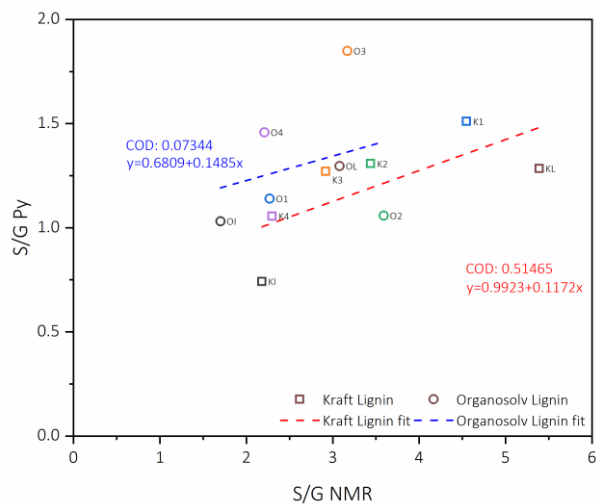
antzean zen, ondorengo joerak ikusirik: KL F2 >KL F3 > KL>KL F1 >KL F4 >KL F1 and OL F2 >OL F3 >OL>OL F1 >OL F4 >OL F1.

4.9. Taula. Identifikatutako ligninaren, S, G, eta H unitateen ehunekoak, eta S/G ratioak.

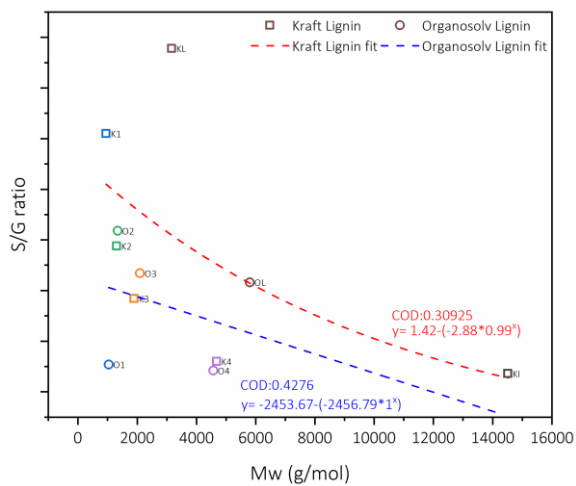
	<i>Lignina identifikatua(%)</i>	<i>S unitateak (%)</i>	<i>G unitateak (%)</i>	<i>H unitateak (%)</i>	<i>S/G ratioa</i>
KL	74.55	51.00	44.90	4.11	1.14
KL F1	92.39	50.89	44.88	4.23	1.13
KL F2	98.25	55.07	42.11	2.82	1.31
KL F3	92.59	53.74	42.31	3.95	1.27
KL F4	92.79	48.15	45.62	6.24	1.06
KL F1	69.09	31.94	43.06	25.00	0.74
OL	91.50	54.88	42.33	2.80	1.30
OL F1	91.97	50.83	44.59	4.58	1.14
OL F2	92.69	48.75	46.39	4.86	1.05
OL F3	87.48	62.94	34.02	3.04	1.85
OL F4	89.35	57.61	39.50	2.88	1.46
OL F1	90.81	47.61	46.17	6.22	1.03

Ligninen interkonektatutako ezaugarrien arteko erlazioa determinatzeko Pearson-en korrelazio koefizientea erabili zen. Lehenik, Py-GC/MS eta ³¹P NMR tekniketarik lortutako S/G ratioen balioen arteko korrelazioa lortu zen, eta 4.7 irudian ikus daiteke. Korrelazioak 0.4008-ko Pearson koefiziente balioa eman zuen KL laginentzat eta 0.2649-koa OL-ntzat. Horrez gain, ³¹P NMR bidez lortutako S/G ratioen eta M_w-en arteko erlazioa aztertu zen 4.8 irudian. Bestalde, 4.9 irudian DSC-tik lortutako T_g eta M_w-en arteko korrelazioak azaltzen dira. Azkenik, 4.10 irudiak DSC-tik lortutako T_g (Kelvinetan) eta M_n-en arteko korrelazioa neurtu zen Flory-Fox modeloaren bitartez. 4.7, 4.9 eta 4.10 irudietan azaltzen diren koefizienteen determinazioa karratu txikiaren doikuntza linealean oinarrituz kalkulatu

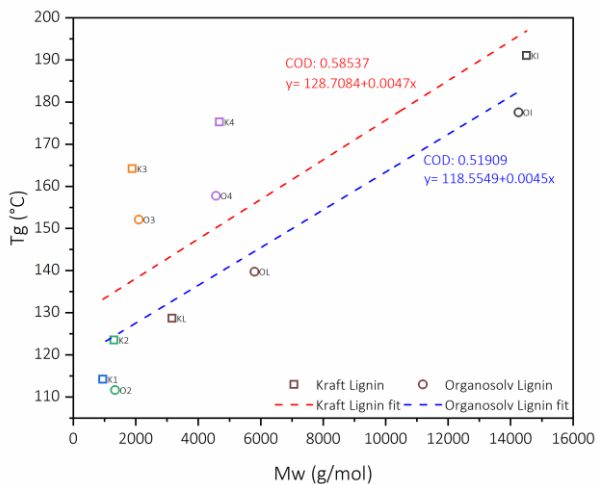
ziren. 4.8 irudian kalkulaturako determinazio koefizientea, bestalde, karratu txikieneko doikuntza asintotiko exponetzialarekin kalkulatu zen.



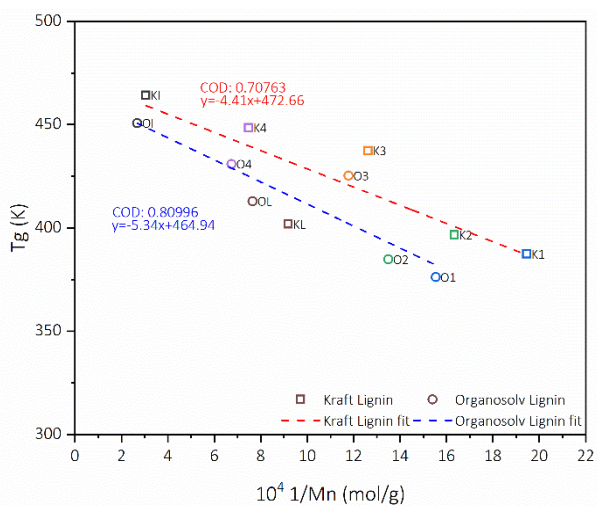
4.7. Irudia. Py-GC/MS eta ^{31}P NMR bidez kalkulaturako S/G ratioen korrelazioa.



4.8. Irudia. ^{31}P NMR bidez kalkulaturako S/G ratioen eta M_w -en arteko korrelazioa.



4.9. Irudia. DSC-tik lortutako T_g balioen eta M_w balioen arteko korrelazioa, doikuntza linealetik kalkulatua.

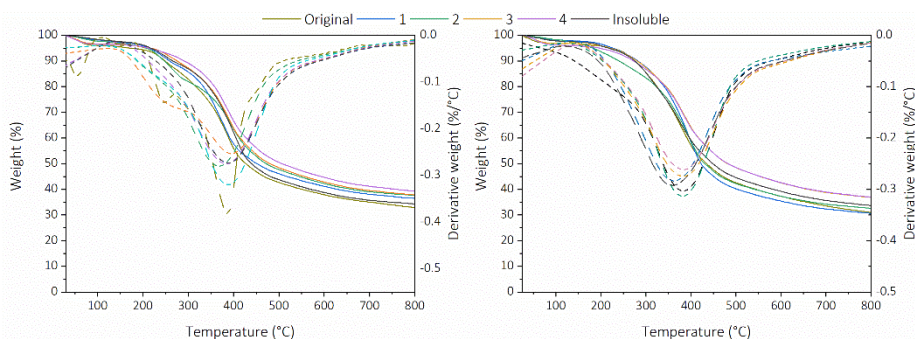


4.10. Irudia. DSC-tik lortutako T_g (Kelvinetan) eta M_n balioen arteko korrelazioa, Flory-Fox modeloaren bidez kalkulatua.

Aurretik aipatu bezala, pisu molekular handiagoko frakzioek S unitate gutxiago edukitzeko joera dute [27,28]. Ondorioz, frakzionamendu prozesua aurrera joan ahala S edukia gutxiagotu egin zen, S/G ratioa txikiagotuz baita ere. Joera hau argi ikusi zen ^{31}P NMR-tik lortutako emaitzetan, $\text{KL} > \text{KL F1} > \text{KL F2} > \text{KL F3} > \text{KL F4} > \text{KL FI}$ eta $\text{OL F2} > \text{OL F3} > \text{OL} > \text{OL F1} > \text{OL F4} > \text{OL FI}$ joerak ikusirik.

S/G ratioen eta M_w -en arteko erlazioa 4.8 irudian auteman daiteke xeheetasun handiagorekin. Nabarmena da, lignina originalak kontuan izan gabe, soilik frakzioak, S/G ratioan jaitsiera nabarmena egon zela M_w -a igo ahala. Jaitsiera hau nabarmenagoa bihurtu zen 4000 g/mol baliotik aurrera, Wang et al. (2018)-ek esan bezala [29].

Laginetatik lortutako kurba termograbitrikoek ligninen eta hauen frakzioen egonkortasun termikoa erakutsi zuten. Egonkortasuna tenperatura altuetan galdutako masaren arabera kalkulatu zen. %5 eta %50-aren masa totala degradatu zeneko tenperatura kalkulatu zen ($T_{5\%}$ eta $T_{50\%}$ bezala izendatuak hurrenez hurren), eta bukaeran lortutako hondakina ikatz bezala kontsideratu zen. 4.11 Irudiak TG eta DTG kurbak erakusten ditu, KL eta bere frakzioak ezkerrean eta OL eta bere frakzioak eskubian. Horrez gain, degradazio etapa guztiak eta hauen tenperaturak 4.10 taulan daude zerrendatuak.



4.11. Irudia. TG eta DTG kurbak, ezkerrean KL eta bere frakzioenak, eta eskuinean OL eta bere frakzioenak.

Lagin gehienetan, %5eko masa degradazioa 100 °C-ko tenperaturen behetik gertatu zen, hezetasun galerarekin bat datorrena. Hala ere, %50eko masa degradazioa gertatu zeneko tenperatura aldatzen joan zen. Nahiz eta $T_{50\%}$ balio guztiak 320-tik 400 °C-etarainoko tartean izan, prozesuan lortutako frakzioek joera antzekoa erakutsi zuten. KL F1 eta OL F1 frakzioek $T_{50\%}$ balio baxuenak erakutsi zituzten, seguruenik hauek ere M_w txikieneko frakzioak

izatearen ondorioz, errazago degradatzen zirelako. Hala ere, SOSE prozesua aurrera joan ahala eta lortutako frakzioen M_w -ak handiagotu ahala, $T_{50\%}$ balioak ere handiagoak ziren.

4.10. Taula. KL, OL eta frakzioen masa totalaren %5 eta %50 gertatzen den temperaturak, eta 800 °C-tan geratzen de errauts hondakina.

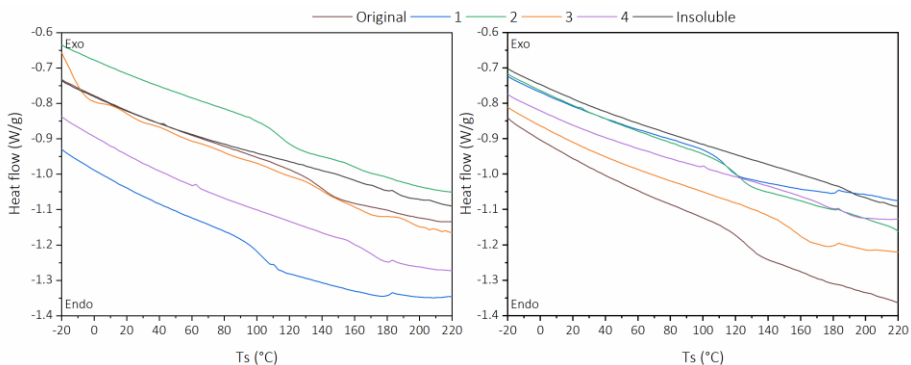
	<i>Lagina</i>	<i>KL</i>	<i>KL F1</i>	<i>KL F2</i>	<i>KL F3</i>	<i>KL F4</i>	<i>KL FI</i>
<i>TGA</i>	<i>T_{5%} (°C)</i>	185	205	200	230	210	220
	<i>T_{50%} (°C)</i>	430	435	470	460	510	440
	<i>Char (%)</i>	42.37	36.61	38.07	37.89	39.84	34.38
<i>DTGA</i>	<i>1. Etapa (°C)</i>	60	65	70	55	55	75
	<i>2. Etapa (°C)</i>	150	140	120	180	220	140
	<i>3. Etapa (°C)</i>	240	230	255	240	400	240
	<i>4. Etapa (°C)</i>	300	370	430	385		400
	<i>5. Etapa (°C)</i>	400					
		<i>OL</i>	<i>O1</i>	<i>O2</i>	<i>O3</i>	<i>O4</i>	<i>OI</i>
<i>TGA</i>	<i>T_{5%} (°C)</i>	80	230	185	220	190	220
	<i>T_{50%} (°C)</i>	370	420	430	480	480	450
	<i>Char (%)</i>	31.85	30.86	32.64	64.59	37.06	33.81
<i>DTGA</i>	<i>1. Etapa (°C)</i>	60	60	70	60	60	70
	<i>2. Etapa (°C)</i>	350	385	130	280	260	195
	<i>3. Etapa (°C)</i>			230	385	375	295
	<i>4. Etapa (°C)</i>			400	530	520	410

Salbuespen bakarra KL F3 izan zen, $T_{50\%}$ balioa txikiagoa lortu zuelarik, KL F2-k, KL F1-ek edo KL-k baino M_w handiago eduki arren. Honen arrazoia KL F3-k gainerako frakzioak baino OH talde alifatikoen eduki handiagoa edukitzea izan daiteke, talde hauek besteak baino degradagarriagoak baitira [30]. Hala ere, frakzio batzuk $T_{50\%}$ balioa txikiagoa zuten, degradagarritasunarekin erlaziorik ez zutelarik. Ikatz eduki baxuagoek

karbono eduki baxuagoa dutela adierazten dute, atmosfera ineerteetan errez degradatzen ez direnak.

DTGA-ei dagokienez, frakzio desberdinek degradazio etapa kantitate eta temperatura desberdinak erakutsi zituzten. 100 eta 150 °C-ko temperatura tarteetako etapak hezetasun galerarekin erlazionatuak daude, 200 eta 300 °C artean polisakarido eta azido eta alkohol alifatikoen degradazioarekin erlazionatuak daude, 300 °C-tik gorakoak S eta G konposatuen eraztun aromatikoen degradazioei dagokielarik, fenol, aldehido, alkohol eta azidoak lortuz [1].

4.12 Irudiak lignina desberdinen eta hauen frakzioen DSC kurbak erakusten ditu. DSC kurbetatik lortutako deribatuen analisiak T_g balioak lortzeko erabili ziren, eta 4.11 taulan zerrendatuak daude.



4.12. Irudia. KL eta frakzioen (ezkerrean) eta OL eta frakzioen (eskuinean) DSC kurbak.

4.11. Taula. KL, OL, eta frakzioen beira-trantsizioko temperatura (T_g).

	<i>KL</i>	<i>KL F1</i>	<i>KL F2</i>	<i>KL F3</i>	<i>KL F4</i>	<i>KL FI</i>
T_g (°C)	128.67	114.2	123.47	164.18	175.26	191.01
	<i>OL</i>	<i>OL F1</i>	<i>OL F2</i>	<i>OL F3</i>	<i>OL F4</i>	<i>OL FI</i>
T_g (°C)	139.71	103.01	111.62	152.11	157.75	177.56

Lortutako T_g balioek joera bera jarraitu zuten KL eta OL ligninentzat: KL FI>KL F4 >KL F3 >KL>KL F2 >KL F1 eta OL FI>OL F4 >OL F3 >OL>OL F2 >OL F1. Erlazio zuzenki proportzioanala ikusi zen M_w eta T_g balioen artean, lortutako ligninen kasuan 0.05 mailan korrelazio esanguratsua erakutsi zutelarik, 0.7651 eta 0.7844 Pearson balioak lortuz KL eta OL frakzioentzat, hurrenez hurren (4.9 Irudian ikusgai). Doiketa linealetik kanpotiko profila erakutsi zuten lignina bakarrak EtOH eta DMK disolbatzaileekin erauzitakoak izan ziren (KL F3, KL F4, OL F3 eta OL F4). Frakzio hauek egonkortasun termiko handiena erakutsi zuten baita ere 4.11 irudian. T_g balio handiagoa izatearen arrazoia lignina kondentsatuagoetan du oinarri (M_n altua), Allegreti et al. (2018)-k adierazi zuen bezala [31].

Flory-Fox modeloaren bitartez, T_g -ak M_n -en funtzio bezala modelatuz (4.8 irudian ikusgai), ezagutarazi zen Kraft frakzioen K balioa 3.41 zela, organosolv frakzioena 5.34 zen bitartean. $T_{g\infty}$ balioak 472.66 eta 464.94 izan ziren Kraft eta organosolv frakzioentzako hurrenez hurren (4.8 Irudia). Balio hauek Kraft ligninaren frakzionamendu solbolitikoan oinarritutako beste lan batzuek datuen antzekoak zirela ikusi zen [14,32].

4.5. ONDORIOAK

Disolbatzaile organiko bidezko erauzketa sekuentzialaren metodoa pisu molekular homogeneoko frakzioak lortzeko erabili zen, ligninaren erauzketa metodoak (Kraft edo organosolv) eraginik erakutsi ez zuelarik. Disolbatzaile organikoak M_w desberdineko frakzioak lortzeko aukeratu ziren. Burututako ordenak goranzko M_w balioko frakzioak eman zituen.

Bestalde, M_w balioen bariazioak frakzioen egitura eta ezaugarri termokimikoak aldatu zituen. M_w handiagoko frakzioek S unitateetan eta OH taldeetan ugaritasun txikiagoa zuten bitartean, metil eta metoxi eduki handiagoa zuten. Ondorioz, S/G ratioa ere aldatu egin zen, frakzionamendu

prozesua aurrera joan ahala oraindik ere gehiago jaitsi zelarrik. M_w balioen aldaketak frakzioen degradazio parametroak ere eraldatu zituen, lortutako azken frakzioak lignina molekula degradagaitzagoak lortuz.

Ondorioz, lortutako lignina frakzio desberdinek egitura eta ezaugarri bereiziak erakutsi zituzten, material lignozelulosiko desberdinetatik eratorriak direnean ezaugarri hauek konstante mantentzea espero direlarik. Nahiz eta lignina motak eragin minimoak izan azken frakzioen ezaugarrietan, ikerketa zabalagoa behar da metodoaren aplikagarritasuna lehengai aukera zabalagoekin bermatzeko.

Frakzio txikiak, talde hidroxiloetan aberatsenak, abantailatsua izango dira kimikoki aktiboak diren ligninak behar diren prozesuetan. Bestalde, lignina frakzio handiagoak erresistentzia termokimiko hobea duten materialetan gehitzeko onuragarriak dira. Aurkikuntza hauek metodo honen bidez lortutako lignina frakzioen moldakortasuna nabarmentzen dute, aplikazio industrial desberdinak hornituz.

4.6. ERREFERENTZIAK

- [1] Ramakoti B, Dhanagopal H, Deepa K, Rajesh M, Ramaswamy S, Tamilarasan K. Solvent fractionation of organosolv lignin to improve lignin homogeneity: Structural characterization. *Bioresour Technol Reports* 2019;7. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100293>.
- [2] Matsushita Y. Conversion of technical lignins to functional materials with retained polymeric properties. *J Wood Sci* 2015;61:230–50. <https://doi.org/10.1007/s10086-015-1470-2>.
- [3] Melro E, Alves L, Antunes FE, Medronho B. A brief overview on lignin dissolution. *J Mol Liq* 2018;265:578–84. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.021>.
- [4] Lora JH, Glasser WG. Recent industrial applications of lignin: A sustainable alternative to nonrenewable materials. *J Polym Environ* 2002;10:39–48. <https://doi.org/10.1023/A:1021070006895>.
- [5] Wenger J, Haas V, Stern T. Why Can We Make Anything from Lignin Except Money? Towards a Broader Economic Perspective in Lignin Research. *Curr For Reports* 2020;6:294–308. <https://doi.org/10.1007/s40725-020-00126-3>.
- [6] Dessbesell L, Paleologou M, Leitch M, Pulkki R, Xu C (Charles). Global lignin supply overview and kraft lignin potential as an alternative for petroleum-based polymers. *Renew Sustain Energy Rev* 2020;123:109768. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109768>.
- [7] González M, Tejado Á, Peña C, Labidi J. Organosolv pulping process simulations. *Ind Eng Chem Res* 2008;47:1903–9. <https://doi.org/10.1021/ie070432j>.
- [8] Mesa L, González E, Cara C, González M, Castro E, Mussatto SI. The effect of organosolv pretreatment variables on enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse. *Chem Eng J* 2011;168:1157–62. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.003>.

Ligninan oinarritutako materialak energia biltegitratze aplikazioetarako

- [9] Gigli M, Crestini C. Fractionation of industrial lignins: opportunities and challenges. *Green Chem* 2020;22:4722–46. <https://doi.org/10.1039/d0gc01606c>.
- [10] Pang T, Wang G, Sun H, Sui W, Si C. Lignin fractionation: Effective strategy to reduce molecule weight dependent heterogeneity for upgraded lignin valorization. *Ind Crops Prod* 2021;165:113442. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113442>.
- [11] Li H, McDonald AG. Fractionation and characterization of industrial lignins. *Ind Crops Prod* 2014;62:67–76. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.08.013>.
- [12] Tagami A, Gioia C, Lauberts M, Budnyak T, Moriana R, Lindström ME, et al. Solvent fractionation of softwood and hardwood kraft lignins for more efficient uses: Compositional, structural, thermal, antioxidant and adsorption properties. *Ind Crops Prod* 2019;129:123–34. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.11.067>.
- [13] Domínguez-Robles J, Tamminen T, Liitiä T, Peresin MS, Rodríguez A, Jääskeläinen AS. Aqueous acetone fractionation of kraft, organosolv and soda lignins. *Int J Biol Macromol* 2018;106:979–87. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.102>.
- [14] Park SY, Kim JY, Youn HJ, Choi JW. Fractionation of lignin macromolecules by sequential organic solvents systems and their characterization for further valuable applications. *Int J Biol Macromol* 2018;106:793–802. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.069>.
- [15] Ajao O, Jaaidi J, Benali M, Abdelaziz OY, Hulteberg CP. Green solvents-based fractionation process for kraft lignin with controlled dispersity and molecular weight. *Bioresour Technol* 2019;291:121799. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121799>.
- [16] Alfonsi K, Colberg J, Dunn PJ, Fevig T, Jennings S, Johnson TA, et al. Green chemistry tools to influence a medicinal chemistry and research chemistry based organisation. *Green Chem* 2008;10:31–6. <https://doi.org/10.1039/b711717e>.

- [17] Gordobil O, Moriana R, Zhang L, Labidi J, Sevastyanova O. Assesment of technical lignins for uses in biofuels and biomaterials : Structure-related properties , proximate analysis and chemical modification. *Ind Crop Prod* 2016;83:155–65. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.12.048>.
- [18] Sluiter A, Hames B, Ruiz R, Scarlata C, Sluiter J, Templeton D, et al. Determination of structural carbohydrates and lignin in Biomass-Laboratory Analytical Procedure (LAP). 2012. <https://doi.org/NREL/TP-510-42618>.
- [19] Pan X, Arato C, Gilkes N, Gregg D, Mabee W, Pye K, et al. Biorefining of softwoods using ethanol organosolv pulping: Preliminary evaluation of process streams for manufacture of fuel-grade ethanol and co-products. *Biotechnol Bioeng* 2005;90:473–81. <https://doi.org/10.1002/bit.20453>.
- [20] Dong C, Meng X, Yeung CS, Tse HY, Ragauskas AJ, Leu SY. Diol pretreatment to fractionate a reactive lignin in lignocellulosic biomass biorefineries. *Green Chem* 2019;21:2788–800. <https://doi.org/10.1039/c9gc00596j>.
- [21] Alekhina M, Ershova O, Ebert A, Heikkinen S, Sixta H. Softwood kraft lignin for value-added applications: Fractionation and structural characterization. *Ind Crops Prod* 2015;66:220–8. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.12.021>.
- [22] Gordobil O, Egüés I, Labidi J. Modification of Eucalyptus and Spruce organosolv lignins with fatty acids to use as filler in PLA 2016;i:45–52. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.05.002>.
- [23] Del Río JC, Gutiérrez A, Hernando M, Landín P, Romero J, Martínez ÁT. Determining the influence of eucalypt lignin composition in paper pulp yield using Py-GC/MS. *J Anal Appl Pyrolysis* 2005;74:110–5. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.10.010>.
- [24] Gärtner A, Gellerstedt G, Tamminen T. Determination of phenolic hydroxyl groups in residual lignin using a modified UV-method. *Nord Pulp Pap Res J* 1999;14:163–70. <https://doi.org/10.3183/npprj-1999-14-02-p163-170>.
- [25] Bosch Ojeda C, Sanchez Rojas F. Recent applications in derivative

Ligninan oinarritutako materialak energia biltegitratze aplikazioetarako

- ultraviolet/visible absorption spectrophotometry: 2009-2011. A review. *Microchem J* 2013;106:1-16. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.05.012>.
- [26] Faleva A V., Belesov A V., Kozhevnikov AY, Falev DI, Chukhchin DG, Novozhilov E V. Analysis of the functional group composition of the spruce and birch phloem lignin. *Int J Biol Macromol* 2021;166:913-22. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.248>.
- [27] Chen S, Cheng H, Wu S. Pyrolysis characteristics and volatiles formation rule of organic solvent fractionized kraft lignin. *Fuel* 2020;270:117520. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117520>.
- [28] Tagami A, Gioia C, Lauberts M, Budnyak T, Moriana R, Lindström ME, et al. Solvent fractionation of softwood and hardwood kraft lignins for more efficient uses: Compositional, structural, thermal, antioxidant and adsorption properties. *Ind Crops Prod* 2019;129:123-34. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.11.067>.
- [29] Wang YY, Li M, Wyman CE, Cai CM, Ragauskas AJ. Fast Fractionation of Technical Lignins by Organic Cosolvents. *ACS Sustain Chem Eng* 2018;6:6064-72. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04546>.
- [30] Tejado A, Peña C, Labidi J, Echeverria JM, Mondragon I. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. *Bioresour Technol* 2007;98:1655-63. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.05.042>.
- [31] Allegretti C, Fontanay S, Krauke Y, Luebbert M, Strini A, Troquet J, et al. Fractionation of Soda Pulp Lignin in Aqueous Solvent through Membrane-Assisted Ultrafiltration. *ACS Sustain Chem Eng* 2018;6:9056-64. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01410>.
- [32] Passoni V, Scarica C, Levi M, Turri S, Griffini G. Fractionation of Industrial Softwood Kraft Lignin: Solvent Selection as a Tool for Tailored Material Properties. *ACS Sustain Chem Eng* 2016;4:2232-42. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01722>.

5. LIGNINAREN ERALDAKETAK

5.1. MOTIBAZIOA

Lignina hondakin bezala kontsideratu izan den eta hainbat aplikaziotarako balio erantsi handiko produktu bezala erabiltzeko kontuan hartu izan ez den materiala da. Nahiz eta bere kimika interesgarria izan eta gaur egun erabiltzen diren petroliotik eratorritako kimiko eta materialak ordezkatzeko gaitasuna izan [1], heterogeneitate altua eta formazio ez-ordenatua dute [2]. Birfindegi prozesu berri eta berdeagoen garapenean aurrerapenak burutu dira, non likido ioniko (IL-k), disolbatzaile eutektiko sakonak (DES) bezalako disolbatzaile jasangarriagoak erabiltzeaz gain [3], lignina transformatu eta eraldatzeko prozesuak diseinatu diren, balio handiko produktu bezala balioesteko helburuarekin. Despolimerizazioa, pirolisia eta hidroprozesaketa bezalako prozesuak oso azertuak izan dira, ultrairagazpen, pH bidezko hauspeatze selektibo, mintz bidezko iragazketa mekaniko, eta disolbatzaile berdeen bidezko frakzionamendua bezalako prozesuez gain [4].

Ligninaren balioa handitzeko estrategia aztertuenetakoa bere oxidazioa da, aldehido aromatikoak (bainilina industrialki manufakturatua), zetonak, eta azidoak bezalako molekula txikiagoak lortzeko bide delarik [5–7]. Lignina molekulen barne loturak hautsiz, gaur egungo merkatuan dauden erregai fosiletatik eratorritako konposatu aromatikoak ordezkatzeko ligninak duen gaitasuna erabat handitzen da. Horrez gain, molekula hauen lorpenak, talde funtzional errektiboen ugaritzearen ondorioz hauen aitzindariak baino homogeneoago eta funtzionalizatuagoak, balio erantsiko merkatuetarako konposatuen elementu bezala erabiltzea errazten dute [8]. Itsasgarri [9], poliester termoegonkorren estaldurak [10], sendagaien banaketarako nanogarraiatazailak [11], agente antioxidatzaile/antimikrobianoak, argia biltzeko konplexuak, ingurune erremediazioa edo elektrodo material bezala erabili izan dira adibidez [12].

Oxidazio erreakzio selektibo asko diseinatu dira lignina molekulak hautsi eta funtzionalizatzeko, ozonazioa, oxidazio katalitikoa, fotokatalitikoa, US irradiaketa, eta oxidazio elektrokimikoa bezalako prozesu jasangarriagoak eta energetikoki eraginkorragoak nabariaraziz [13]. Adibidez, Garedew et al. (2020)-ek, oxidazio prozesu elektrokatalitikoan oinarritutako lanak burutu zituen, non giro-tenperatura eta presioetan produktu desberdinak lortu ziren potentziala egokituz [14]. Trantsizio metal desberdinak erabili izan dira prozesuen katalizatzaile modura [15], edo likido ioniko protikoak bezalako disolbatzaile alternatiboak ere erabili izan dira [16,17]. Horrez gain, oxidazio hidrotermikoa [18], despolimerizazio entzimatikoa [19,20], eta funtzionalizazio prozedura desberdinak [21,22] burutu izan dira. Prozesu hauetatik lortutako produktu ohikoenak pisu molekular baxuko konposatu fenolikoak (LMWPC) dira, hala nola aldehido fenolikoak, zetonak eta azidoak [23].

Bestalde, azido mukonikoa, maleikoa edo sukzinikoa bezalako azido dikarboxilikoak (DCA-k) lor daitezke ligninaren frakzionamendu oxidatiboaren bitartez, gaur egungo prozesuak ordezkatzuz [24]. Azkenik, ligninaren oxidaziotik lor daitezkeen beste konposatuen familia konposatu aromatikoaren deribatu oxidatua da, kinonak bezala ezagutuak. Molekula hauek interesgarriak dira Kraft prozesuetan katalizatzaile bezala erabiltzeko, oreitze prozesuaren errendimendua hobetzeko, edo molekula organiko erreodox aktibo bezala, energia biltegitratze prozesuetan erabiltzen diren metal erreodox aktiboak ordezkatzeko, biomasatik eratorritako material merkeen gehitzea bultzatuz [25].

Ligninaren oxidazioa katalizatzaile kimiko desberdinak (homogeneoak zein heterogeneoak) erabiliz modu hedatuan ikertu da. Konposatu mota desberdinak erabili izan dira agente katalizatzaile modura, ohikoenak diren metalikoetatik hasiz, Cu-a bezala [26], Cu-Au edo Fe-Au bezalako bimetalez dopatutako TiO₂-ra arte [27], KOH-az [28] edo KO^tBu-az [29] gain. Agente

katalitiko hauek beste agente oxidatzaile batzuekin batera erabili izan dira modu zabalean, H_2O_2 -a bezala, paper industrian modu hedatuan erabilitako agente zuritzailea delarik. Hidrogeno peroxidoa deskonposizio erreazioekiko oso sentikorra da, bereziki tenperatura eta pH altuak erabiltzen direnean [30]. Ligninen fenol taldeekin erreazionatzeko gai dela azaldu izan da, fenoxi erradikalak sortuz, eta hauek pisu molekular baxuko konposatuetan degradatzen dira. Hala ere, erreazio hauek metalak gehitzean edo pH balioa peroxidoaren pK_a balioaren antzekoa (11.7) mantentzean burutzen dira [31]. Degradazio erreazio minimoak baldintza arinagoetan gerta daitezke hala eta guztiz ere, egitura fenolikoetatik erreazio produktu primarioak (kinonak nagusiki) lortuz [32].

Lignina US irradiazioa ezarriz balioztatu daiteke baita ere, kabitazio akustikoan oinarriturik. Baldintza egokietan irradiatutako likidoek, lurrun burbuilak sortu, hedatu eta kolapsatu ditzakete, hauek kabitazio efektuaren ondorioz erradikalak eratuz [33]. Kabitazio efektu hau burbuilen inplosioaren ondorioz sortzen da, presio eta tenperatura altuko guneak sortuz, likidoa orokorrean tenperatura kontrolatuan mantentzen delarik. US-a birfindegi prozesuetan deslignifikazio prozesuak hobetzeko erabili izan da gehienbat, erauzketa etekinak eta purutasuna handituz. Hala ere, duela gutxi, teknologia hau lignina nanopartikulak sintetizatzekeo gai dela aztertu da, nanozelulosa eta nanokitina bezalako entitateen antzera [34]. Lignina ultrasoinu indarren menpe jartzean, molekulen tamaina nabarmenki txikiagotzen da, kabitazio efektuaren moduan eragindako indarrek egituran dauden lotura molekularrak haustearen ondorioz [35]. Beraz, 100 nm diametro inguruko nanolignina esferikoak lor daitezke, beraien artean berriro lotzeko eta molekula handiagoen eratzea fisikoki ekidinez [34,36].

Bestalde, lignina balioztatzeko beste aukera bat bere egitura eraldatzea eta talde funtzional berriak sartzea da. Hurbilketa interesgarri bat talde funtzional hidrofiliako gehiketa da, Kraft eta organosolv ligninen prozesaketa zailari aurre egiten lagunduko liokeen hurbilketa izanik [37]. Nahiz eta talde funtzional hidrofiliakoak lignina partikuletan aurkitu, egitura tolestu eta konplexuaren ondorioz eragotziak egon ohi dira. Hori dela eta, lignina molekuletan hainbat talde funtzional sartzea bide interesgarria izan daiteke ura bezalako disolbatzaile polarretan disolbagarriagoak bihurtzeko [38].

Hainbat eraldaketa proposatu izan dira ezaugarri desberdineko ligninak sintetizatzeko, hidrofilitate handiagoko materialak lortzeko helburuarekin, material hauen prozesagarritasuna errazteko eta aplikazio desberdinetarako material hauen errendimendua hobetzeko [39–43].

Karboximetilazio erreakzioa uretan disolbagarriak diren partikulak lortzeko modu hedatuan erabili izan den eraldaketa bat da. Zelulosarekin zabalki erabili izan da, izan ere, kristalizazio maila altuak bere disolbagarritasuna zailtzen du uretan. Lortzen den zelulosa karboximetilatua (CMC) elikagaien ontziraketan [44], aplikazio biomedikoetan [45], farmazeutikoetan [46], eta oihal industria bezalako aplikazioetan erabili izan da [47]. Horrez gain, garbiketa eta higiene pertsonalen produktuetan ere erabili izan ohi da [46]. Uretan duen disolbagarritasunaren eta lortzen duen likatasun balioen ondorioz, lodigarri, egonkortzaile, eta likatasun eraldatzaile bezala erabiltzeko ezaugarri interesgarriak dauzka, hala nola, elikagaietan, hortzetako pasta eta lozioak bezalako higiene pertsonaleko produktuetan, edota pilula farmazeutikoen prestaketan eta paper eta ontziratze materialen (kartoi edo kutxen) aglomeratzaile bezala [47].

Berriki, kitosanoa bezalako beste biomaterialekin estrategia antzekoa jarraitu da, non kitosano karboximetilatua (CMCS) kosmetika [48], medikamentuak garraiatzeko sistema [49], ur hondakinen tratamendu, elikagaien kontserbazio, eta mintz teknologiak bezalako aplikazioetan erabili izan den. Lignina karboximetilatua (CML) bestalde, ikerketapean dago oraindik, baina potentzial handia erakusten ari da buztin suspentsioen dispersatzaile [50,51], malutatzaile [52], fosforeszentzia bikaineko argitasun sekundarioa duen material [53], hazkuntza azkarreko zuren ezaugarri fisiko eta mekanikoak hobetzeko eraldatzaile hibrido [54], eta metal astunen ioien adsortzio agente [55] bezalako aplikazioetan.

Beste lignina eraldaketa ohiko bat Kraft eta organosolv lignina motentzat, ura bezalako disolbatzaileetan duen disolbagarritasuna handitzeko, sulfato oreatze prozesuetan lortutako ligninen funtzionalizazioak imitatzea da. Sulfometilazio erreakzioa (SM) prozedura jasangarritzat kontsideratzen da, erreaktibo arriskutsurik erabiltzen ez delako, eta aurretik aipatutako disolbagarritasun, gainazaleko aktibitate (uretan dispersioa hobetuz), ezaugarri ionikoak (uretan ionizatzeko gaitasunarekin) eta polimeroekin bateragarritasuna bezalako ezaugarriak lortzen direlako ligninan. Ezaugarri hauek modifikazio metodo hau erakargarri bihurtzen dute sakabanatzaile eta emulsionatzaile bezalako formulazioetan, argitaratutako hainbat lanen helburu izan delarik. Adibidez, pisu molekular desberdinetako ligninak aztertu ziren TiO₂-aren sakabanaketa optimoa lortzeko [56], eta talde sulfonikoen eduki desberdinak lortu ziren koloragarrien dispersioen formulaziorako [41]. Kaolinaren sakabanatzaile bezala erabili dira baita ere [57] eta olioaren uretan egonkortzeko emulsionatzaile bezala [43]. Entzimatikoki hidrolizatutako lignina (EHL) [42] emulsio mota hauetan ere erabili izan da, grafitoaren sakabanatzaile bezala erabiltzeaz gain [58]. Azkenik, lignina sulfometilatua (SML) pirrolidona eta azido poliakrilikoa bezalako beste konposatu batzuekin txertatu da lignina kobalto urdin [59]

edo ur hondakinen tratamenduan metal astunen ioiak deuseztatzeko hidrogel modura [60], hurrenez hurren.

Ugaritasunarekin erabilitako beste lignina modifikazio mota bat bere hidroxilo taldearen alkilazio erreakzioa da. Alkilazio erreakzio desberdinen bitartez ligninaren errektibitate eta funtzionalitatea aldatzea nahiko erraza da, auto-polimerizazioa ekiditen duen egonkortasun termikoa hobetzeaz gain [61]. Lignina partikuletan dauden hidroxilo taldeak blokeatzeko modu bat da, adibidez, talde funtzional hauek lignina nanopartikulen eraketan duten eragina aztertzeke erabilgarria izan daitekeelarik. Talde funtzional espezifiko hauek blokeatuz, metilazio maila determinatzeaz gain, ligninaren hidroxilo taldeen eta ingurunearen artean sortutako interakzioa erregulatu daiteke, ondorioz lortutako nanopartikularen tamaina kontrolatu daitekeelarik [62]. Eraldaketa hau, nanoligninen lorpenerako interesgarria izateaz gain, lignina metilatuaren egitura hidrofoboa karbono nanohodien dispersiorako eraginkorra dela egiaztatu da [63].

5.2. HELBURUAK

Atal honen lehenengo zatiaren helburua funtzionalizazio maila eta azalera altuko lignina nanopartikula oxidatuak lortzea da. Helburu hau lortzeko diseinatutako bidea baldintza arinetan oinarritutako Kraft ligninaren oxidazioa zen, agente oxidatzaile (H_2O_2) eta ultrasoinu kabitazioen akzio konbinatuarekin, aurretik aztertu ez den mekanismo integratu berritzailearen bitartez. Prozedura hau, beraz, alternatiba bat izan daiteke ligninan aurkitzen diren egitura fenolikoaren erreakzio primarioen produktuak lortzeko, orain arte modu zabalagoan aztertu izan diren mekanismoak ekidinez, eta kinona bezalako pisu molekular baxuko molekula erredox aktiboak lortuz. Konposatu hauek hainbat aplikaziotarako izan dira aztertuak, aplikazio biologikoetatik hasita,

bere ezaugarri immunotoxiko, zitotoxiko eta kartzinogenikoengatik [64], aplikazio elektrokimikoetaraino, bateria mota desberdinetan erabiliak, erredox-fluxu bateriak [65], zink-ioi bateriak [66] edo sodio-ioi bateriak bezalakoak [67].

Horrez gain, nano tamainako partikulak lortzeko, azalera eta bolumenaren arteko ratioa handiagotuz, ezaugarriak hobetzen dituela frogatu da, lignina kosmetika [68], ezaugarri mekaniko hobetuetako polimero nanokonposite, edota energia biltegitratze material bezalako aplikazio sorta zabalagoan gehitzeko ahalmenarekin [69]. Behin metodoa Kraft lignina nanopartikula oxidatuak lortzeko egokia zela balioztatutakoan, baldintza optimoak organosolv lignina tratatzeko erabili zen, tratamendua erreplikatzeko helburuarekin.

Bestalde, atalaren azken zatian, eraldaketa mota desberdinek ligninaren ezaugarrietan nola eragiten duten aztertu zen. Karboximetilazio eta sulfometilazio erreakzioak lignina molekulen hidrofilitatea hobetzen duten bitartean, polartasunaren handitzearen ondorioz, metilazio erreakzioak aurkako efektua du, hidrofilitatea jaisten duelarik polaritatearen jaitsieraren ondorioz. Honela, nahiz eta eraldaketa guztiek ezaugarri amankomunak izan, egitura kondentsatuagoen sorrera eta egonkortasun termiko hobe bezalakoak, berriki gehitutako talde funtzionalen izaera kimiko desberdinek lignina eraldatuen prozesaketa eta egonkortasun akuosoarekin erlazionatutako ezaugarri desberdinak izango dituzte. Hain zuzen ere, karboximetilazio eta sulfometilazio erreakzioek talde funtzional anionikoak sartzen dituzte, uretan ligninaren dispersio hobeak lortuz, metilazio erreakzioak lignina nanopartikulen eraketa sustatzen duen bitartean, ligninaren egonkortasun eta errendimenduaren hobekuntzan onuragarria delarik.

5.3. PROZEDURA ESPERIMENTALA

5.3.1. LIGNINAREN OXIDAZIO SONOKIMIKOA

Lignina nanopartikula oxidatuak baldintza desberdinak erabiliz sintetizatu ziren. Horretarako, STRATIGRAPHIC Centurion XV softwareak diseinatutako modelo esperimentalak erabili zen. Bi mailako edo gehiagoko diseinu faktoriala aukeratu zen, maila desberdinetako hiru faktore esperimentalekin (3 maila tenperatura (T) eta denbora aldagaietako (t), eta erantzun-aldagai bat (Z Potentziala (ZP)). Hemezortzi esperimentu desberdin diseinatu ziren, 5.1. taulan lagin bakoitza sintetizatzen erabilitako baldintza zehatzak zerrendatuak daudelarik.

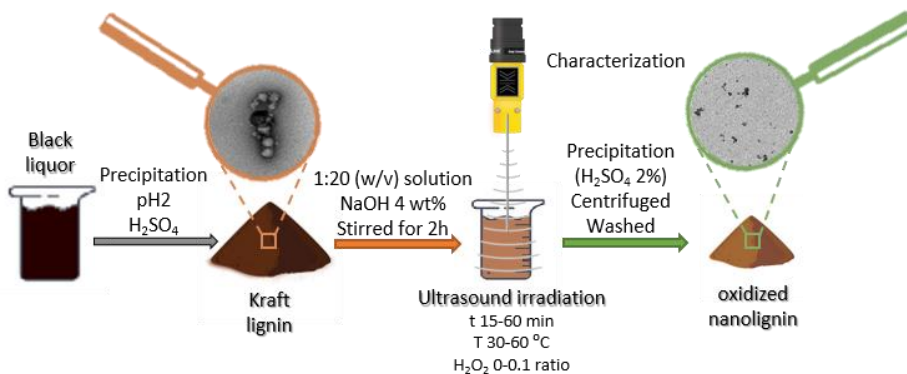
Laburki, Kraft lignina (KL) %4 pisu ehuneko NaOH disoluzioan disolbatu zen, 1:20 (w/v) solido likido ratioa erabiliz eta giro tenperaturan (RT), 2 orduz irabiagailu magnetiko bidez (400 rpm) nahastuz. Ondoren, H₂O₂ (50%) gehitu zen, ligninarekiko 0.1 ratio baliokidean. Tenperatura balioa 30 °C, 45 °C eta 60 °C-tara finkatu ziren, eta 15, 30, eta 45 minutuko denboretan zehar burutu ziren erreakzioak. Aukeratutako lan baldintzak (tenperatura baxu eta erreakzio denborak) ultrasoinuaren intentsifikazioarekin batera, literaturan aurkeztutako emaitza antzekoak lortzeko gai dira [34,70].

Erreakzioak 100 mL-ko atorra zelda batean burutu ziren, 20 kHz VCX 750 elikatze-iturria erabiliz (Sonics & Materials, USA), bihurtutako piezoelektriko batez hornitua eta 13 mm-ko titaniozko aleazio tronpa bati konektatua (Ti-6Al-4V), eta anplitudea 57.5 µm-tara finkatua; tenperatura egonkor mantendu zen zehaztasun handiko termostato baten bidez (Huber, Germany), prozesaketa zeldari konektatua. Erreakzioa amaitutakoan, produktua %2 (v/v) H₂SO₄ disoluzioaren bi bolumen erabiliz erauzi zen. Ondoren, prezipitatua zentrifugatu eta ur distilatuaren bidez hiru aldiz garbitu zen. Azkenik, lignina garbiak

presiopean iragazi ziren filtro euskarri bat erabiliz (Sartorius, Germany), 0.22 μm poro tamainako nylon filtro batez hornitua, eta 30 $^{\circ}\text{C}$ -tan lehortu zen. Jarraitutako prozedura 5.1 irudian dago ikusgai.

5.1. Taula. Ligninaren oxidazio sonokimikoen erreakzio baldintzak.

Lagina	<i>T</i> ($^{\circ}\text{C}$)	<i>t</i> (min)	<i>[H₂O₂]</i> (bal)
OxL1	30	15	0
OxL2	30	30	0
OxL3	30	60	0
OxL4	30	15	0.1
OxL5	30	30	0.1
OxL6	30	60	0.1
OxL7	45	15	0
OxL8	45	30	0
OxL9	45	60	0
OxL10	45	15	0.1
OxL11	45	30	0.1
OxL12	45	60	0.1
OxL13	60	15	0
OxL14	60	30	0
OxL15	60	60	0
OxL16	60	15	0.1
OxL17	60	30	0.1
OxL18	60	60	0.1



5.1. Irudia. Oxidazio erreakzio sonokimikoaren metodologiaren eskema.

5.3.2. OXIDATUTAKO LIGNINA NANOPARTIKULEN KARAKTERIZAZIOA

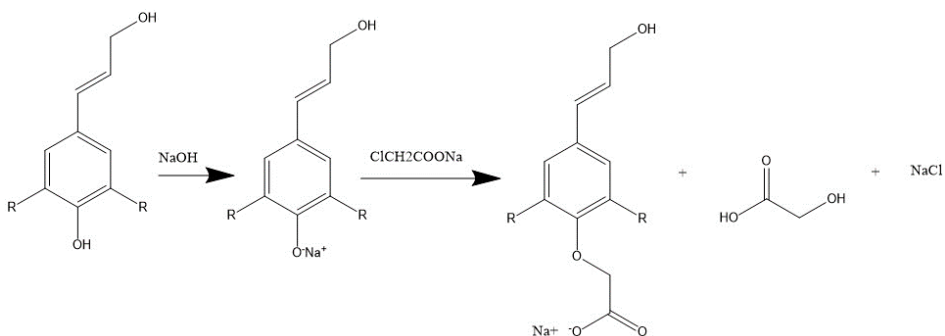
Lagin oxidatuen ezaugarri kimiko, fisikokimiko morfologiko eta termikoak teknika desberdinen bitartez lortu ziren. Hidrolisi azido kuantitatiboa (QAH) lignina oxidatuen laginen purutasuna determinatzeko erabili zen, eduki elementala analisi elementalaren bidez (EA), sulfametazina Leco-a kalibrazio bezala erabiliz. Batez besteko pisu molekularra pisuan (M_w) eta kopuruan (M_n) eta polisakabanatze-maila (PI) GPC bidez determinatu ziren.

Ezaugarri kimikoak FTIR bidez behatu ziren, eta UV-vis espektrofotometroa eduki fenoliko totala (TPC), Folin-Ciocalteu metodoaren bitartez, eta OH talde konjugatu eta ez-konjugatuak determinatzeko erabili zen. ^{31}P NMR talde hidroxiloak kuantifikatzeko eta S/G ratioa lortzeko erabili zen, eta TGA eta DSC-a ezaugarri termikoen analisirako erabili ziren. Azkenik, ezaugarri morfologikoak DLS eta TEM tekniken bitartez baieztatu ziren.

5.3.3. KARBOXIMETILAZIO ERREAKZIOA

Karboximetilazio erreakzioaren baldintzak Konduri et al. (2015)-ek [50] optimoak bezala adierazitakoak erabiltzea erabaki zen, eta erreakzio mekanismoa 5.2. irudian dago ikusgai.

1 g KL eta OL 0.15 M-eko NaOH disoluzioaren 60 mL-tan disolbatu zen. 3 mol sodio kloroazetato (SCA) gehitu ziren lignina mol bakoitzeko, eta 100 mL-ko matraxe hondobiribil batera gehitu ziren. Erreakzioa 4 orduz burutu zen, 150 rpm irabiaketa magnetiko eta 40 °C-ko tenperaturan. Behin erreakzio denbora burututakoan, disoluzioa epeldu eta pH-a gradualki doitu zen neutraltasunera, 1 M H₂SO₄ gehituz. Disoluzioa dialisi poltsa batean (6-8 kDa poro tamainakoa) sartu zen eta osmosi bidez H₂O distilatuaren aurka, erreaktibo erreakzionatu gabeak kanporatu zitezkeen. Ura 12 orduko aldatu zen, 2 egunen zehar, eta disoluzioa 105 °C-ko labean lehortu zen.



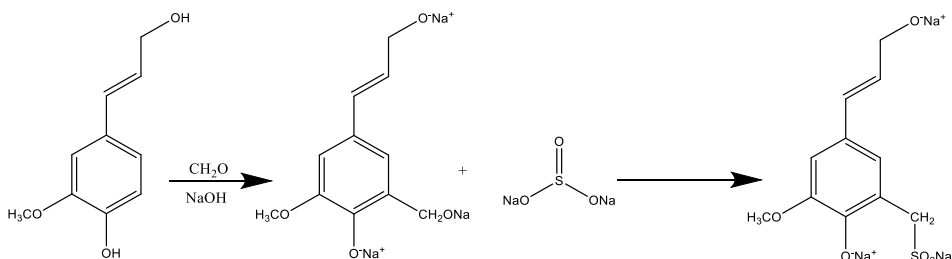
5.2. Irudia. Ligninaren karboximetilazio erreakzioaren mekanismoa.

5.3.4. SULFOMETILAZIO ERREAKZIOA

Jarraitutako sulfometilazio erreakzioaren baldintzak Yang et al. (2014)-ek [71] adierazitakoen berdinak izan ziren, erreakzio mekanismoa 5.3. irudian azaltzen delarik.

1 g lignina 0.15 M NaOH disoluzioko 60 mL-tan disolbatu zen. Disoluzioa 100 mL-ko matraxe hondobiribil batera transferitu zen eta 70 °C-taraino

berotu. Ondoren, 37%-ko 0.041 g formaldehido gehitu eta 1 h-z nahastu ziren. Horren ondoren, 0.6 g Na₂SO₄ gehitu ziren, eta tenperatura berriro igo zen, oraingoan 95 °C-taraino, eta 3 h-z mantendu zen. Erreakzioa amaitutakoan, disoluzioa giro tenperaturara hoztu zen, pH-a 6-ra doitu, eta disoluzioa egun batzuetan zehar dializatu, 12 orduko ura aldatuz, erreakzionatu gabeko erreaktiboak kanporatzeko. Lignina eraldatua 105 °C-tan lehortu zen labean.

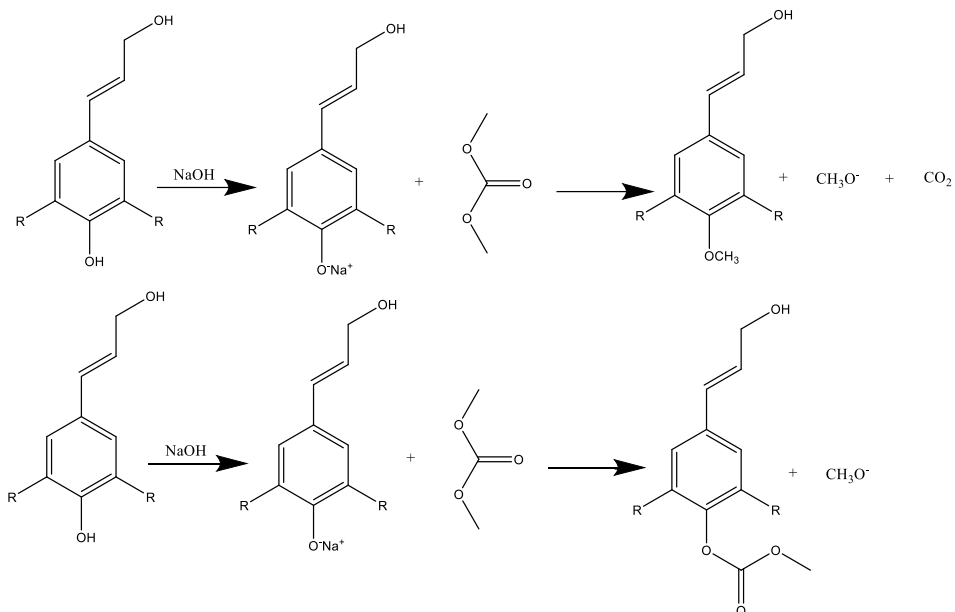


5.3. Irudia. Ligninaren sulfometilazio erreakzioaren mekanismoa.

5.3.5. METILAZIO ERREAKZIOA

Metilazio erreakzioa Sen et al (2015)-ek [61] adierazitakoa jarraituz burutu zen, erreakzio mekanismoa 5.4 irudian ikusgai dagoelarik.

1 g lignina 15 mL dimetilsulfoxidotan (DMS) disolbatu zen. Ondoren, ligninaren hidroxilo fenolikoaren eduki totalaren 2 baliokide NaOH gehitu ziren, 10 baliokide dimetil karbonatoarekin (DMC) batera. Disoluzioa, ondoren, 150 °C-tara igo eta 15 h-z mantendu zen. Erreakzioa amaitutakoan, RT-ra hoztu eta 2 M HCl-ren 50 mL erabiliz azidifikatu zen, lignina eraldatua erauziz. Lignina 0.45 µm poro tamainako nylon filtro paperak erabiliz iragazi eta 4 aldiz garbitu zen ur destilatuaren 50 mL erabiliz aldi bakoitzean. Behin garbituta, 60 °C-tan lehortu zen gau oso batez.



5.4. Irdia. Ligninaren metilazio erreazioaren mekanismoa.

5.3.6. LORTUTAKO LIGNINA KARBOXIMETILATU, SULFOMETILATU ETA METILATUEN KARAKTERIZAZIOA.

Laginak FTIR, GPC, ³¹P NMR, ¹³C NMR, DLS, eta TGA teknikak erabiliz karakterizatu ziren, eta ezaugarri kimiko, fisikokimiko, termiko eta morfologikoak zehaztu ziren. Behatutako desberdintasunak burututako eraldaketa kimikoetan txertatutako talde funtzional berriei atxiki zitzairen.

5.4. EMAITZAK ETA EZTABAIDA

5.4.1. OXIDATUTAKO LIGNINA NANOPARTIKULEN PRODUKZIOA

5.4.1.1. Prozesu sonokimikoaren diseinu esperimentalak

Bi maila edo maila gehiagoko metodo faktoriala erabiliz, hemezortzi esperimentu desberdin diseinatu ziren, non T, t eta [H₂O₂] faktore

esperimental bezala aukeratu ziren. T eta t 3 mailako faktoreak ziren, 30, 45, eta 60 °C eta 15, 30, eta 60 min mailen balioak zirelarik, hurrenez hurren. Bestalde, [H₂O₂] 2 mailako faktorea zen, non ligninarekiko H₂O₂-ren 0.0 eta 0.1 baliokideak erabili ziren. Esperimentu bakoitzaren Z Potentzial balio esperimentalak, argi-dispertsio dinamikoaren (DLS) bitartez neurtu ziren. Mendeko aldagai bezala kontsideratuak, eta 5.2 taulan laburtuak, aldagai aske normalizatuekin batera.

5.2. Taula. Aldagai independente normalizatuak, temperatura (X_1), denbora (X_2), eta [H₂O₂] (X_3), neurtutako menpeko aldagaien balioekin batera (Y_{ZP}).

<i>Lagina</i>	X_1	X_2	X_3	Y_{ZP}
<i>OxL1</i>	-1	-1	-1	-42.68
<i>OxL2</i>	-1	0	-1	-43.34
<i>OxL3</i>	-1	1	-1	-45.98
<i>OxL4</i>	-1	-1	1	-33.74
<i>OxL5</i>	-1	0	1	-33.19
<i>OxL6</i>	-1	1	1	-32.68
<i>OxL7</i>	0	-1	-1	-29.91
<i>OxL8</i>	0	0	-1	-32.46
<i>OxL9</i>	0	1	-1	-38.22
<i>OxL10</i>	0	-1	0	-29.91
<i>OxL11</i>	0	0	0	-28.66
<i>OxL12</i>	0	1	0	-32.72
<i>OxL13</i>	1	-1	-1	-33.19
<i>OxL14</i>	1	0	-1	-33.52
<i>OxL15</i>	1	1	-1	-33.91
<i>OxL16</i>	1	-1	1	-29.19
<i>OxL17</i>	1	0	1	-35.39
<i>OxL18</i>	1	1	1	-35.23

Z potentzialaren modelo koadratiko osoarentzako erregresio koefizienteak, hauen desbideraketa estandarra eta dagokien balio estatistikoak (t), Student t -testaren arabera, 5.3 taulan daude zerrendatuak. Horrez gain, Z Potentzialaren Pareto Diagrama estandarizatua 5.5 irudian azaltzen da.

5.3. Taula. Z Potentzialen modelo koadratiko osoen erregresio koefizienteak.

<i>Koefizienteak</i>	Y_{ZP}	<i>Desbideraketa estandarra</i>	t
b_0	-31.7408 ^a	1.16813	-27.1723
b_1	2.5967 ^a	0.6398	4.0585
b_2	-1.6771 ^b	0.6398	-2.6212
b_3	2.6306 ^a	0.5224	4.5186
b_{12}	-0.5650	0.7836	-0.7210
b_{13}	-2.6308 ^a	0.6398	-4.1119
b_{23}	0.3788	0.6398	0.5920
b_{11}	-4.0250 ^a	1.1082	-3.6321
b_{22}	-0.3538	1.1082	-0.3192

^aKoefiziente esanguratsuak %99ko kofiantza mailan.

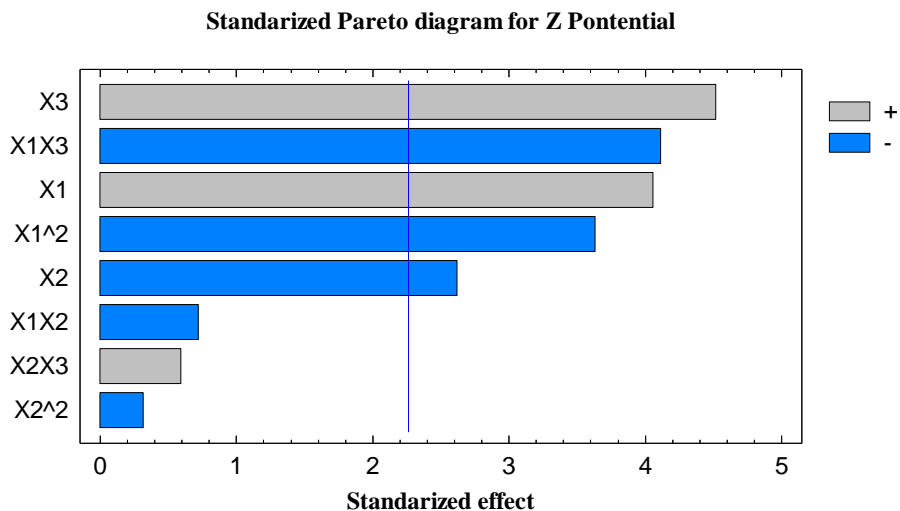
^bKoefiziente esanguratsuak %95eko kofiantza mailan.

5.3 Taulan ikusten den bezala, ZP mendeko aldagaia (Y_{ZP}) temperatura (X_1), denbora (X_2) eta $[H_2O_2]$ (X_3) aldagai independenteekin erlazioa daiteke, bigarren mailako ekuazio polinomialaren bitartez (5.2 ekuazioa):

$$Y_{ZP} = -31.7408 + 2.5967X_1 - 1.6771X_2 + 2.3606X_3 - 0.5650X_1X_2 - 2.6308X_1X_3 + 5.2 \text{ Ek} \\ + 0.3788X_2X_3 - 4.0250X_1^2 - 0.3538X_2^2$$

Bestalde, Pareto diagramak X_1 , X_2 , X_3 eta denboraren efektu kuadratikoen (X_2^2) aldagaien interakzioak alde batera utziz, gainerako aldagaiek %95eko esangura-maila baino altuagoa dute. Honen antzera, temperatura eta $[H_2O_2]$ -k Z potentzian modu negatiboan eragin zutela

aztertu zen, denborak modu positiboan eragin zuen bitartean. Horrez gain, $[H_2O_2]$ -k, tenperaturak, eta bien konbinaketak (X_1X_3) esangura handieneko aldagaiak direla ikusi zen.



5.5. Irudia. Z Potentzialaren Pareto diagram estandarizatua.

ANOVA bat burutu zen Z potentzialaren modelo koadratiko doituaren baliozkotasuna ebaluatzeko. Beraz, 5.4 taulan R^2 determinazio-koefizientea, R^2 doitu eta erregresioaren esangura estatistikoa laburbiltzen dira.

5.4. Taula. Z potentzialaren modelo koadratiko osoaren bariantza-analisia.

<i>Jatorria</i>	<i>Karratuen gehiketa</i>	<i>AG</i>	<i>Karratuen batezbestekoa</i>	<i>F-balioa</i>	<i>P-balioa</i>
Erregresioa	367.5971	8	45.9496	9.3540	0.0015
Errorea	44.2108	9	4.9123		
Totala	411.8079	17	24.2240		
R²			0.8926		
R² (ag-rentzako doitu)			0.7972		

5.4 Taulari dagokionez, lortutako R^2 determinazio-koefizienteak 0.8926-ko balioa zuen. Balio honek modeloak Z potentzialaren aldakortasun osoaren %90 inguru kontuan hartzen duela esan nahi du. Aldakortasun osoaren zati txiki bat, %10.74 zehazki, besterik geratu zen azaldu gabe modeloaren bitartez. Lortutako R^2 determinazio-koefizientearen arabera, modelo aukatutako aldagai independenteen eta Z potentzialaren arteko interakzioak deskribatzeko aproposa dela ondoriozta daiteke.

Bestalde, modeloaren aurreikusteko gaitasuna, Fisherren F-testaren bitartez determinatua, %95eko konfiantza-mailan, esangura estatistikoa baieztatu zuen. Hau F-balioaren erregresiotik nabarmendu zen, 0.0015-eko p-balioa lortuz.

Aurretik aipatu bezala, diseinatutako modelo matematikoarekin, oxidatutako lignina nanopartikulen Z potentziala prozesu sonokimikoaren tenperatura, denbora eta $[H_2O_2]$ aldatuz aurreikus daiteke. Modelo hau erabiliz, Z potentzial balio minimoa, oxidatutako lignina nanopartikulen egonkortasun hobereana izango duena, ondorengo baldintzetan lortzen dela ziurtatu daiteke: 30°C, 60 minutu, eta H_2O_2 gehitu gabe. Baldintza hauek hirugarren esperimentuaren baldintzekin datoz bat.

Hala ere, nahiz eta jakina izan prozesu sonokimikoaren puntu optimoa, 18 esperimentuetan lortutako oxidatutako lignina nanopartikulen karakterizazio sakona burutu zen. Hau parametro guztietan eta nanopartikulen ezaugarrietan aztertutako aldagai desberdinek nola eragiten duten aztertze burutu zen.

5.4.1.2. Etekinak, pH aldaketa, eta sistemari banatutako energia totala.

Sistemari banatutako energia totala lagin bakoitzeko dokumentatu zen, 5.3 ekuazioak adierazten duen ultrasoinu ahalmen eta igarotako denborarekin erlazionatuta:

$$E = P \cdot t \qquad 5.3. \text{ Ek}$$

non E sistemari banatutako energia de, P ultrasoinu ahalmena, eta t igarotako denbora diren.

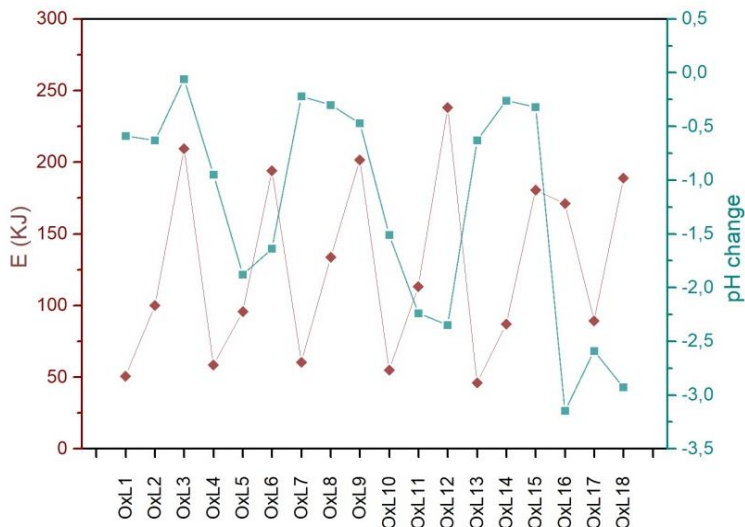
Lortutako oxidatutako lignina nanopartikulen etekinak, 5.5 taulan zerrendatuak, antzekoak dira lagin gehienentzat. Produktuaren galera prozesuan zehar burututako pauso desberdinetan gertatu zen, hala nola erauzketa, zentrifugazio eta iragazketa ataletan. Nahiz eta kantitate nahiko esanguratsua galdu (%25 inguru), berreskuratze atalak optimizatuz, errez lortu ahalko litzateke honen murrizketa.

Sistemari bidalitako energiari dagokienez, 5.6 irudian ikusgai, jarraitutako joera denborarekiko lineala zen. H₂O₂ gehiketak bestalde, nabarmenki eragin zuen pH-aren aldaketan, konposatuaren izaera azidoa eta HOO⁻ ioien disoziazioa direla eta, balioa dezente jaitsiz.

Peroxidoa gehitu ez zen esperimentuetan, pH nahiko konstante mantendu zen; bestalde, peroxidoaren gehitzeak pH balioak jaitsi zituen. Nabaria da baita ere sonikazio denbora igoerak H₂O₂-aren disoziazioan lagundu zuela, bereziki tenperatura ertain eta altuetan, izan ere pH-a asko jaitsi zen tenperatura batzuekin alderatu ezker.

5.5. Taula. Baldintza desberdineko oxidazio erreakzioen etekinak, sistemari bidalitako energia totala eta pH aldaketak.

Lagina	Etekin (%)	E (kJ)	pH aldaketa
OxL1	76.65	50.54	-0.59
OxL2	74.62	100.00	-0.63
OxL3	75.92	209.45	-0.06
OxL4	72.18	58.40	-0.95
OxL5	72.83	95.70	-1.88
OxL6	74.72	194.00	-1.64
OxL7	74.03	60.39	-0.22
OxL8	76.29	133.61	-0.30
OxL9	68.48	201.60	-0.47
OxL10	76.29	54.83	-1.51
OxL11	74.73	113.20	-2.24
OxL12	74.99	238.12	-2.35
OxL13	71.94	45.95	-0.63
OxL14	73.49	87.09	-0.26
OxL15	71.30	180.56	-0.32
OxL16	66.55	89.28	-3.15
OxL17	69.31	171.1	-2.59
OxL18	73.36	188.84	-2.93



5.6. Irudia. Baldintza desberdineko oxidazio erreakzioen sistemari bidalitako energia totalak eta pH aldaketak.

5.4.1.3. Laginen konposizio kimikoa eta analisi elementala

Oxidatutako lignina laginak QAH, UV-vis, HPLC eta TGA bidez analizatu ziren, azidotan disolbagaitza (AIL) eta disolbagarria (ASL) den lignina, karbohidratoak (CA) eta errauts edukia kuantifikatzeko. Laginen osagai nagusien masa edukiak 5.6 taulan zerrendatuak daude. QAH-a metodo eraginkorra da esperimendu bakoitzetik lortutako ligninen purutasuna (AIL) kuantifikatu eta degradazio maila kalkulatzeko, albo produktuen (ASL, CA, errautsak...) edukia kuantifikatuz. KL-k du AIL eduki txikiena, eta ondorioz, ezpurutasun eduki handiena duen lagina da. Oxidazioaren ondoren, AIL edukia %15-etik %20-raino igo zen, ASL edukia berriz nabarmenki jaitsi zen, molekula hauetako asko prozesuan zehar disolbatu zirela ondorioztatuz. CA edukia oxidaziotik lortutako produktu degradatuen ondorioz igo zen, igoera nabarmenena azken hiru erreakzioetan gertatu zelarik, temperatura altuena (60 °C) eta hidrogeno peroxidoa erabili zirelarik. Baldintza gogorragoek lignina molekula txikiagoetan disoziatzea hobetzen dute, hala nola azido karboxilikoa edo karbohidratoetan. Errauts

edukia, ordea, oxidazio erreazioekin batera gutxitu zen. Hasierako KL-ak materia inorganiko altua zuen, eta beraz purutasun txikia. Denbora luzeagoko erreazioek errauts-edukia murriztu zuten, purutasun handiko produktu bat lortuz.

5.6. Taula. KL eta bere lagin oxidatuen konposizio kimikoa.

<i>Lagina</i>	<i>AIL (%)</i>	<i>ASL (%)</i>	<i>CA (%)</i>	<i>Errautsa (%)</i>
KL	73.94 ± 0.93	18.99 ± 0.25	1.03 ± 0.21	6.04 ± 1.06
OxL1	87.97 ± 2.67	7.61 ± 1.03	2.89 ± 0.11	1.53 ± 0.97
OxL2	87.78 ± 4.80	6.92 ± 0.04	3.49 ± 0.93	1.81 ± 0.33
OxL3	87.41 ± 1.82	8.00 ± 0.23	3.08 ± 0.16	1.51 ± 0.08
OxL4	86.78 ± 1.32	8.43 ± 1.06	3.09 ± 0.08	1.70 ± 0.68
OxL5	88.92 ± 1.36	6.05 ± 0.25	2.79 ± 0.23	2.24 ± 2.30
OxL6	88.37 ± 3.36	6.91 ± 0.07	3.14 ± 0.02	1.58 ± 0.43
OxL7	89.32 ± 2.53	5.92 ± 0.07	3.65 ± 0.46	1.11 ± 0.09
OxL8	89.75 ± 2.53	5.99 ± 0.22	3.07 ± 0.06	1.19 ± 0.17
OxL9	91.23 ± 0.85	4.29 ± 0.25	3.59 ± 0.48	0.89 ± 0.01
OxL10	89.25 ± 0.67	5.99 ± 0.31	3.88 ± 0.71	0.88 ± 0.20
OxL11	88.20 ± 1.66	6.79 ± 0.43	4.11 ± 0.48	0.90 ± 0.12
OxL12	87.41 ± 0.59	6.42 ± 0.25	4.36 ± 0.46	1.81 ± 0.88
OxL13	92.60 ± 0.32	6.29 ± 0.11	0 ± 0.00	1.11 ± 0.07
OxL14	89.25 ± 1.24	5.40 ± 0.34	3.59 ± 4.88	1.76 ± 0.45
OxL15	85.75 ± 2.05	4.78 ± 0.18	8.48 ± 0.62	0.99 ± 0.79
OxL16	84.02 ± 2.36	5.67 ± 0.30	8.91 ± 0.58	1.40 ± 0.33
OxL17	86.03 ± 0.84	5.50 ± 0.30	7.76 ± 1.18	0.71 ± 0.02
OxL18	85.68 ± 1.00	4.65 ± 0.13	8.70 ± 0.17	0.97 ± 0.10

5.7 Taulan analisi elementaletik lortutako emaitzak daude zerrendatuak. Karbono, hidrogeno, nitrogeno, oxigeno eta sufre edukiak determinatu ziren, kanpoko talde funtzional desberdinak (hala nola peroxidoaren HOO-

edo erauzketa prozesuan erabilitako azido sulfurikoaren SO_4^{2-} taldea) ligninari nola atxikitzen zaien ondorioztatzeko, erreakzio baldintzen arabera. KL karbonoz dago osatuta nagusiki ($62.44 \pm 0.38\%$); hala ere, oxidazio sonokimikoaren ondorioz karbono edukia handiagotu zen, OxL9 laginaren kasuan $66.41 \pm 0.76\%$ -ko edukia lortuz.

Lignina biopolimeroetan ugariena den bigarren elementua oxigenoa da, %25 inguruko balioekin. KL da O eduki handieneko lagina, $26.98 \pm 0.54\%$ balioarekin, lignina oxidatu gehienak %23-24-ko edukia duten bitartean, eta OxL3 delarik eduki gutxieneko lagina, $23.41 \pm 0.28\%$ balioarekin. Hala ere, honek ez du esan nahi KL denik funtzionalitate handieneko lagina. Lignina makromolekulak monolignolen gurutzaketa bidezko hainbat loturen bitartez eratzen dira, ohikoenak eter loturak direlarik. Hori dela eta, O-ren eduki altua eter loturen ugaritasunarekin egon daiteke erlazionatua, hidroxilo edo karbonilo taldeekin egon beharrean [72]. Hidrogenoari dagokionez, erreakzio denborarekin handitu zen, $5.20 \pm 0.02\%$ -tik hasi eta $5.69 \pm 0.19\%$ -ko balioak lortzeraino; joera bera ikusi zen laginetan zehar.

S edukiari dagokionez, KL-k $5.07 \pm 0.16\%$ balioa du, OxL3-ren kasuan $6.08 \pm 0.05\%$ -raino igotzen delarik eta OxL18-ren kasuan $3.93 \pm 0.11\%$ -raino jaisten delarik. Aldaketa hau erreakzioaren tenperaturarengatik baldintzatua egon liteke, pH aldaketan eraginez. Temperatura baxueneko baldintzen kasuan ($30\text{ }^\circ\text{C}$), lortutako ligninek S eduki handiagoa eta O eduki txikiagoa dute, temperatura altueneko erreakzioekin alderatu ezkerre ($60\text{ }^\circ\text{C}$). Antzeko zerbait gertatzen da pH aldaketarekin, eta ondorioz, H_2O_2 -ren disoziazioarekin, HOO^\cdot lortzeko. $30\text{ }^\circ\text{C}$ -tan HOO^\cdot ioi gutxiago zeuden ingurunean laginek hauekin bateratzeko, beraz, lignina disolbatua H_2SO_4 -rekin erauztean, S atomoak atxikitzeko gune aktibo gehiago zeuden. Alderantziz, $60\text{ }^\circ\text{C}$ -tan lortutako laginek HOO^\cdot ioien eduki altuagoa zuten, beraien arteko atxikimendua bultzatuz azido sulfurikoarekin erauzketa

burutu baino lehen. Azkenik, N edukia ez zen aldatu prozesuan zehar, baliogabe izanik, laginak N gabekoak direla kontsideratzeraino [73].

5.7. Taula. KL eta lagin oxidatuen analisi elementalak.

	<i>C (%)</i>	<i>H (%)</i>	<i>N (%)</i>	<i>S (%)</i>	<i>O (%)</i>
KL	62.44 ± 0.38	5.20 ± 0.02	0.31 ± 0.03	5.07 ± 0.16	26.98 ± 0.54
OxL1	64.97 ± 0.13	5.69 ± 0.19	0.32 ± 0.02	5.43 ± 0.11	23.60 ± 0.40
OxL2	64.87 ± 0.63	5.51 ± 0.16	0.30 ± 0.02	5.47 ± 0.09	23.84 ± 0.85
OxL3	64.71 ± 0.18	5.47 ± 0.03	0.33 ± 0.03	6.08 ± 0.05	23.41 ± 0.28
OxL4	64.59 ± 0.50	5.45 ± 0.03	0.30 ± 0.04	4.91 ± 0.15	24.75 ± 0.66
OxL5	64.49 ± 0.18	5.38 ± 0.06	0.31 ± 0.02	5.04 ± 0.05	24.79 ± 0.26
OxL6	63.53 ± 0.54	5.26 ± 0.08	0.28 ± 0.01	5.14 ± 0.05	25.80 ± 0.66
OxL7	64.48 ± 1.08	5.28 ± 0.08	0.30 ± 0.02	5.19 ± 0.16	24.75 ± 1.32
OxL8	65.25 ± 0.49	5.34 ± 0.05	0.30 ± 0.02	5.46 ± 0.08	23.64 ± 0.63
OxL9	66.41 ± 0.76	5.22 ± 0.09	0.33 ± 0.01	4.39 ± 0.16	23.64 ± 1.00
OxL10	64.00 ± 0.09	5.68 ± 0.05	0.31 ± 0.01	4.63 ± 0.03	25.39 ± 0.16
OxL11	63.53 ± 0.65	5.55 ± 0.04	0.28 ± 0.03	4.88 ± 0.13	25.76 ± 0.84
OxL12	63.45 ± 0.44	5.37 ± 0.12	0.30 ± 0.02	5.03 ± 0.06	25.86 ± 0.54
OxL13	66.03 ± 0.33	5.45 ± 0.04	0.33 ± 0.01	4.51 ± 0.09	23.68 ± 0.47
OxL14	66.00 ± 0.47	5.32 ± 0.05	0.32 ± 0.02	4.34 ± 0.09	24.02 ± 0.58
OxL15	66.37 ± 0.62	5.46 ± 0.01	0.34 ± 0.03	4.32 ± 0.18	23.50 ± 0.83
OxL16	64.79 ± 0.16	5.48 ± 0.02	0.28 ± 0.02	4.99 ± 0.07	24.45 ± 0.16
OxL17	65.83 ± 0.61	5.40 ± 0.03	0.32 ± 0.01	4.07 ± 0.08	24.39 ± 0.67
OxL18	65.78 ± 0.63	5.38 ± 0.01	0.31 ± 0.02	3.93 ± 0.11	24.60 ± 0.77

5.4.1.4. Laginen ezaugarri fisikokimikoak

KL eta lagin oxidatuen M_n , M_w , eta PI balioak 5.8 taulan daude zerrendatuak, eta lortutako kromatograma kurbak 5.7 irudian daude ikusgai. Orokorrean, M_w balioak prozesuan zehar apur bat igo ziren. Aukeratutako oxidazio

baldintza ahulak lignina degradatu eta despolimerizatzeko gai ez direla baieztatuz, eta egitura molekularra nahiko egonkor mantenduz.

5.8. Taula. Batez besteko pisu molekularrak kopuruan (M_n), pisuan (M_w), eta polisakabanatze-indizeak (PI).

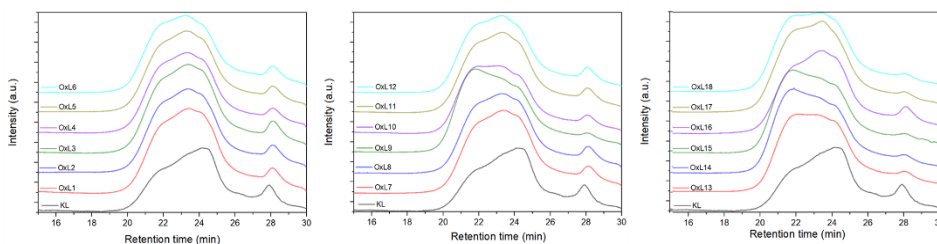
	<i>M_n (g/mol)</i>	<i>M_w (g/mol)</i>	<i>PI</i>
<i>KL</i>	856	2590	3.0
<i>OxL1</i>	828	2497	3.0
<i>OxL2</i>	852	2532	3.0
<i>OxL3</i>	849	2595	3.1
<i>OxL4</i>	851	2608	3.1
<i>OxL5</i>	871	2690	3.1
<i>OxL6</i>	901	2887	3.2
<i>OxL7</i>	860	2583	3.0
<i>OxL8</i>	876	2678	3.1
<i>OxL9</i>	1029	3580	3.5
<i>OxL10</i>	964	3204	3.3
<i>OxL11</i>	898	2821	3.1
<i>OxL12</i>	930	3002	3.2
<i>OxL13</i>	933	3071	3.3
<i>OxL14</i>	1003	3549	3.5
<i>OxL15</i>	1005	3549	3.5
<i>OxL16</i>	897	2774	3.1
<i>OxL17</i>	933	3168	3.4
<i>OxL18</i>	945	3348	3.5

Balioak originalaren (KL) antzekoak edo pixka bat handiagoak mantendu zirela ikusi zen. Igoera hau erradikalen sorrera eta hauen ondorengo asoziazioei atxiki ahal zaio, hala nola kondentsazio erreakzioei. Horrez gain, kondentsazio fenomenoaren erreakzio baldintzak areagotzean gertatu ziren, bereziki tenperatura igotzean eta denbora luzatzean.

Tenperaturak 30 °C-tik beherakoak zirenean, denborak ez zuten M_w -an eraginik izan, ($M_w(\text{OxL1}) \approx M_w(\text{OxL2}) \approx M_w(\text{OxL3})$). Hala ere, temperaturak 45 °C-tara igotzean, M_w -ak igoera txiki bat erakutsi zuten, nabariago bihurtu zelarik denbora 60 minututara luzatzean ($M_w(\text{OxL9})$).

H_2O_2 gehitzeak M_w -aren igoera bultzatu zuten baita ere, nahiz eta aldaketa hau horren nabaria ez izan. Azkenik, temperatura altuenean (60 °C) denbora 30 minutuetatik luzatzeak eraginik ez zuela aztertu zen. H_2O_2 gehitzean ordea denbora luzeagoek M_w -a txikiagotu zuten ($M_w(\text{OxL14}) \approx M_w(\text{OxL15}) >$, $M_w(\text{OxL17}) \approx M_w(\text{OxL18})$). Fenomeno hau lortutako kurbetatik ikus daiteke, OxL9, OxL13, OxL14, eta OxL15 laginak baitira aldaketa nabarienak jasandakoak, tontor handiena 21 minutu inguruko erretentzio denboran azaltzen delarik, M_w balioak handiagoak direla esan nahirik.

PI aldaketei dagokienez, aldaketak ez ziren oso esanguratsuak izan. M_w -ari ezarritako antzeko fenomeno bat egotzi ahal zaio, non erreakzioetan erabilitako baldintza ahulek ez zuten konposizio molekularrean aldaketarik eragin. Bestalde, erabilitako baldintza gogorrenek egitura molekular berriak sortu zituzten, loturen haustura eta birkondentsazioaren ondorioz eratuak, heterogeneotasun orokorra ere handitu zutelarik. Hala eta guztiz ere, PI balioen igoera mespretxagarria kontsidera daiteke.



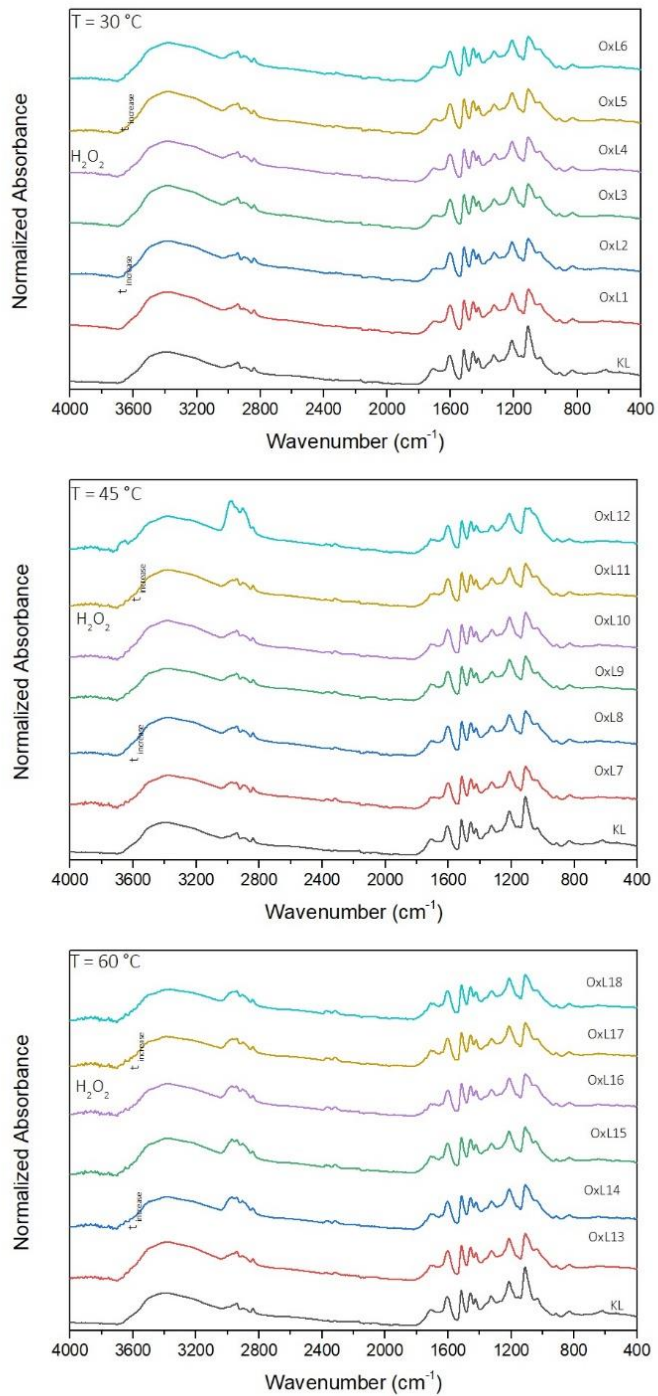
5.7. Irudia. KL eta oxidatutako analogoen kromatograma kurbak.

FTIR espektroak 5.8 irudian daude ikusgai, eta frekuentzia tarte bakoitzaren kontribuzioak Annex I-ean daude zerrendatuak, A.1 taulan.

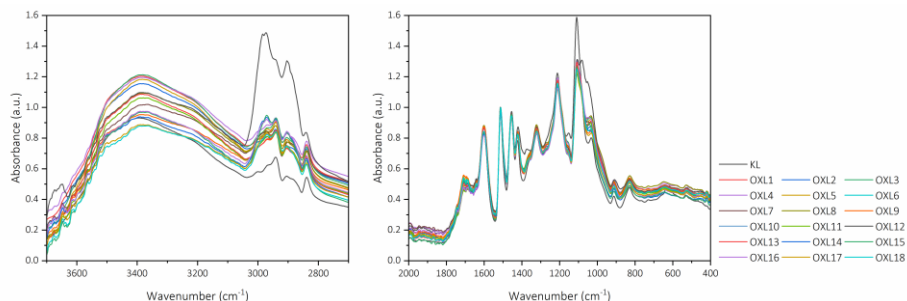
Ligninen ezaugarri estrukturalak eta talde funtzionalak ikus daitezke. 3400 cm^{-1} -tan lortutako banda zabalak hidroxilo alifatiko eta fenoliken O-H luzatze bibrazioei dagokie, banda honen intentsitatea lagin oxidatuetan intentsifikatzen da, OH edukia handitzearen ondorioz. C=O luzatze bibrazioen intentsitateak, 1708 cm^{-1} -tan azaltzen den bandari lotuak, handiagotu zirela ikusi zen baita era, 5.9 irudian hurbilago ikusgai.

Bestalde, 1610 cm^{-1} -tan azaltzen diren bandak egitura aromatikoaren bibrazioei dagokie, oxidazio erreakzioekin intentsitatea pixka bat jaitsi zelarik, 1329 et 1217 cm^{-1} -koak bezalaxe, S eta G eraztunen luzatze bibrazioei dagokienak. Honek ligninaren deskonposizio arin bat gertatu zitekeela adierazten du, talde aromatikoaren hausturan oinarritua. Horrez gain, 1150 cm^{-1} -ko intentsitate jaitsierak eter alifatiko taldeen murrizketa adierazten du baita ere.

Ondorioz, eraztun aromatikoaren eta eter alifatiko loturen hausturak karboxiloen eta hidroxiloen hazkundera eragin zuten, bereziki ikusgai denbora luze eta tenperatura baxuen menpe erreakzionatutako laginetan (1h, 30 °C, OxL3) eta luzapen ertaineko eta erdiko tenperaturen menpekoetan (45 °C, OxL8, eta OxL11), hidrogeno peroxidoaren gehiketarekin edo gehiketarik gabe. Bereziki, tenperatura altuetan (60 °C), peroxidoaren faltak prozesuarentzako onuragarria izan zen, denbora motz eta luzeen artean desberdintasun handiak ikusiz (OxL13 eta OxL15) [74].



5.8. Irudia. KL eta oxidatutako lignina laginen FTIR espektroa.

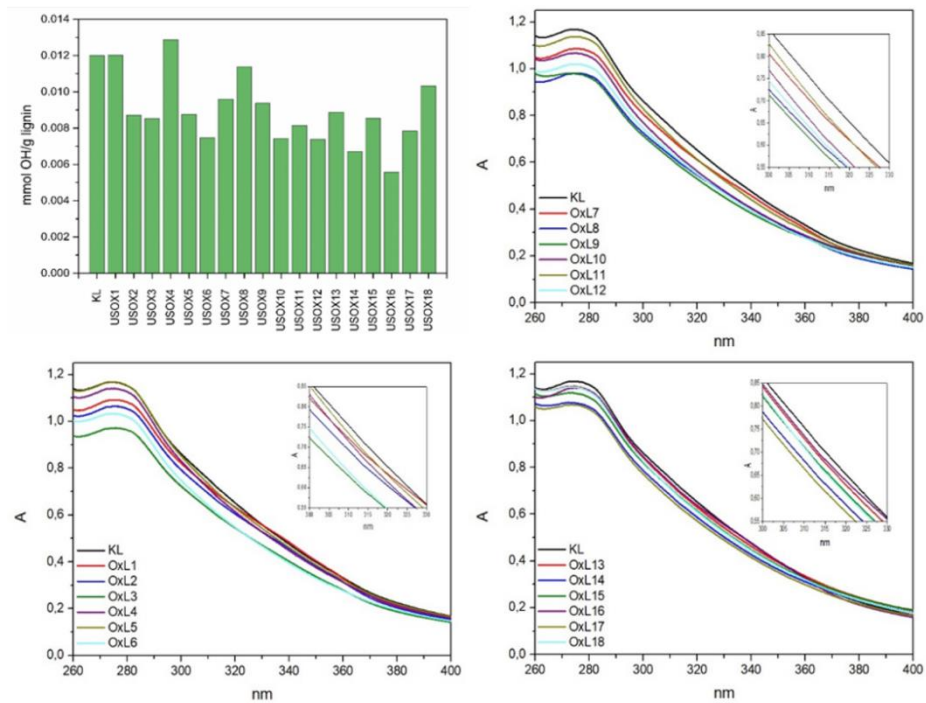


5.9. Irudia. Lignin oxidatuen banda esanguratsuen hurbilketa.

Kasu batzuetan, denbora motzek TPC edukiaren igoera mesedetu zuten, beste batzuetan, bereziki tenperaturak baita ere altuak zirenean, OH talde ugariagoko molekulen formazioa errazten zuten bitartean. Denbora motzetan (15 min), tenperatura igoerak OH taldeen galera mesedetu zuten, joera lineal bat erakutsiz (30 °C-tan 0.013 mmol/g izatetik, 45 °C-tan 0.095 mmol/g izatera, eta 60 °C-tan 0.009 mmol/g izatera). H₂O₂ gehitutakoan, antzeko joera ikusi zen: OH kontzentrazioa denbora igo ahala jaitsi zen. Denbora ertainak izan ziren optimoak tenperatura ertainetan, denbora luzeak hoberenak izan ziren bitartean tenperatura altuentzat.

Honen arrazoia tenperatura baxuek eraztun aromatikoaren haustura baimentzen ez zutelako izan daiteke, eta OH alifatiko eta fenolikoaren ordezkapenak denbora motzagoak behar dituztelako. Bestalde, tenperaturen igoeraren bitartez erreazio baldintzen gogortzearen ondorioz, denbora motzak nahikoak izan ziren ligninaren eraztun aromatikoaren haustura partziala eragiteko, hidroxilo taldeak bezalako talde funtzional berrien sorrera eraginez. Hala ere, denbora luzeekin, birpolimerizazioa gertatzeko joera ikusi zen, beste behin OH edukiaren galera eraginez. UV absorzio bandak 400 eta 260 nm artean neurtu ziren, 5.10 irudian ikusi daitekeen bezala. 280 nm-tan azaltzen den absorzio tontorra OH talde ez-konjugatuei dagokie, 315 nm-tan azaltzen direnak OH talde konjugatuei dagokien bitartean. Tenperatura baxuetan lortutako laginek TPC balioekin aztertutako joera bera ikusi zen, non denbora

luzeenek OH edukia gehien murriztu zuten, bai OH konjugatu zein ez-konjugatuak. Lagin guztiei murriztu zitzaien OH talde konjugatu eta ez-konjugatuak, nahiz eta aldaketa hau mespretxagarria izan. Hala ere, temperatura ertainetan gertatu zen jaitsiera nabarmenena, temperatura altuak gutxien jaitsi zituztelarik, denbora aldaketen eta H_2O_2 gehitu arren.



5.10. Irdia. Eduki fenolico totala (TPC) eta OH talde konjugatu eta ez-konjugatuak.

^{31}P NMR espektroskopia erabiliz, ligninaren OH talde desberdinak identifikatu eta kuantitatiboki determinatu ziren. OH alifatiko, C5-ordezkatu, guaiazil, p-hidroxifenil, eta azido karboxilikoekin erlazionatutako tontorrak integratu ziren, eta azido N-hidroxi-5-norborneno-2,3-dikarboxiliko imina barne estandarrarenarekin (NHND) lortutako balioarekin alderatu zen, OH mmol/g lignina kontzentrazioa lortuz. Horrez gain, S/G ratioak lortu ziren. Lortutako emaitzak 5.9 taulan

daude zerrendatuak. Lagin guztiek erakutsi zuten H unitateen falta, Kraft ligninaren konifero-zuretik eratorria izatearen ondorioz; orokorrean, OH edukiaren igoera tratatutako lagin guztietan ikus daiteke. Ultrasoinu indarrek egitura kondentsatuak hautsi zituen. Hori dela eta, S eta G unitateak makromolekulatik askatu ziren, kondentsazioa gertatzen deneko OH taldea berreskuratuz. G unitateetan eraztun aromatikoaren C5 posizioa aske dagoenez, hauen errektibitatea handiagoa da eta kondentsatzeko erraztasun handiagoa dute. Ondorioz, G unitateak ugariagoak dira egitura kondentsatuetan, eta frakzionatutakoan, askatutako G unitateen kantitate gehiago lortzen da [76].

Tratatutako lagin guztien hidroxilo eduki totala (TPC) handitu zen. Temperatura baxuenak, hidrogeno peroxidoa gehitu gabe, OH fenoliken edukia handitzeko baldintza hoberenak zirela ikusi zen (OxL1 and OxL2), denbora luzeenak eraginkorrenak zirelarik (OxL3). OxL3 erreakzioaren baldintzek lortu zuten emaitza optimoenak, OH eduki altuenarekin, bai alifatiko zein fenolikoak. Emaitza hauek Folin-Ciocalteu metodotik lortutakoengandik bereizten dira, non denbora luzeek TPC eduki gutxiago erakutsi zuten.

Tenperatura ertain eta altuenen eraginkortasuna, H₂O₂-aren gehiketarekin batera, ez zen horren ona izan. Izan ere, baldintza gogorragoek ez zituzten emaitzak positiboki eragin (OxL9 eta OxL18). Hala ere, baldintza gogorrenetan (OxL16 eta OxL17), denbora motz eta ertainek denbora luzeak (OxL18) baino emaitza hobeak erakutsi zituzten. Beste behin, emaitza hauek ez ziren bat etorri Folin-Ciocalteu metodoarekin lortutakoekin. OxL9 laginaren kasuan, neurtutako TPC-ak balio ertainak erakutsi zuen, baina denbora luzatu ahala hazkunde bat aztertu zen baldintza gogorrenen menpe (60 °C eta H₂O₂ gehikuntza).

5.9. Taula. Aukeratutako laginen hidroxilo taldeen edukien kuantifikazioa (mmol/lignina g) eta S/G ratioak.

	<i>OH alifatikoak</i>	<i>OH C5- ordezkatuak (S)</i>	<i>OH Guaiaziloak(G)</i>	<i>OH p- Hidroxifeniloak</i>	<i>OH azido karboxilikoak</i>	<i>OH fenoliko totalak</i>	<i>S/G ratioa</i>
KL	0.05	0.18	0.06	-	0.04	0.24	3.17
OxL1	0.06	0.21	0.07	-	0.03	0.28	2.86
OxL2	0.06	0.20	0.07	-	0.03	0.27	2.86
OxL3	0.07	0.25	0.09	-	0.03	0.34	2.89
OxL9	0.06	0.20	0.06	-	0.04	0.26	3.08
OxL16	0.06	0.20	0.07	-	0.03	0.27	2.83
OxL17	0.06	0.21	0.07	-	0.04	0.28	2.88
OxL18	0.04	0.20	0.07	-	0.01	0.27	2.67

OH talde alifatikoen edukia lagin guztietan hazi zen OxL18 laginean izan ezik, erreakzio kondentsazioen ondorioz jaitsi baitzen. Hidroxilo talde alifatikoak hidroxilo talde fenolikoak baino erreaktibagoak dira [76], oxidazio erreakzioak gertatu beharrez kondentsazio erreakzioak gertatzen direlarik. Azido karboxilikoaren OH taldeetan, ez zen joera argirik ikusi. Baldintza arinagoetan, hala nola tenperatura baxu eta denbora ertainetan (OxL2), eta tenperatura altu eta denbora baxuetan (OxL16), COOH edukiaren etekin baxuagoa lortu zen, eta baldintza gogorragoek talde honen eraketa mesedetu zuten. Hala ere, OxL18 laginak COOH eduki txikiaren erakutsi zuen, eduki alifatikoaren murrizketaren antzeko mekanismoa jarraituz.

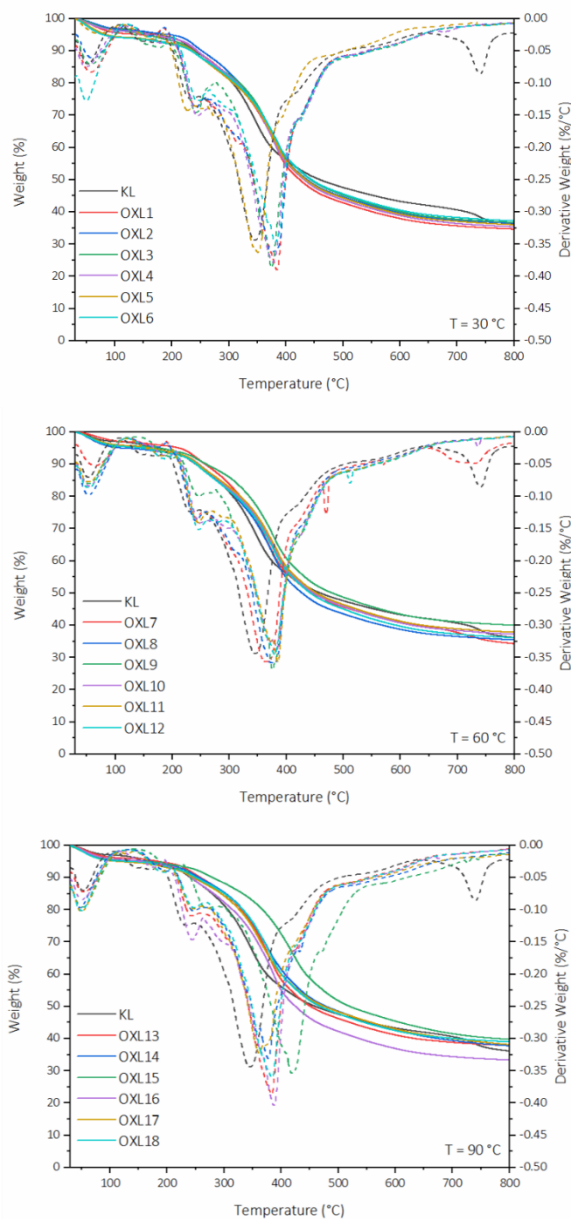
S/G ratioari dagokionez, tratatutako lagin guztiek erakutsi zuten S/G ratioaren balioan jaitsiera, S unitateak baino G unitate gehiago lortu zirela adieraziz. OxL18 laginak zuen ratio baliorik txikiena, baina S eta G unitateen

edukia indibidualki begiratu, OxL3 erreakzio baldintzak S eta G unitateen edukia handitzen hoberenak izan zirela ikusi zen. Bereziki S OH mmol-en balioa handitu zen, erreakzionatzen zailena den konposatua delarik, nahiz eta temperatura baxuak eta agente oxidatzaileak gabe burutu.

Emaitza hauek FTIR-etik lortutakoekin bat egiten dute, non 1150 cm^{-1} -ko bandan intentsitatearen jaitsiera ikusi zen, eter alifatikoen loturaren haustura eta C=O eta OH taldeen sorrera gertatzen dela adieraziz. Aldaketa hauek temperatura baxuetan eta hidrogeno peroxidoaren gehiketak gabe gertatu ziren, ultrasoinu irradiaketa temperatura baxuetan eraginkorra izan zelarik, eta aglomerazio, despolimerizazio eta degradazioa bezalako nahigabeko fenomenoak gertatu gabe lignina oxidatu zelarik. Talde funtzional oxidatuen edukia erreakzio denboraren luzapenarekin batera handitu zen, baldintzak ahulegiak zirelarik beste erreakzio mota batzuk gertatzeko. Bero gehiago eta H_2O_2 gehitzean, beste erreakzio mota hauek ematen hasi ziren, helburu bezala finkatutako oxidazio erreakzio pausua gaindituz eta lagin degradatuak ekoitziz

5.4.1.5. Laginen ezaugarri termikoak

Lagin bakoitzari analisi termikoa burutu zitzaion. Lortutako TGA eta DTGA kurbak 5.12 irudian daude ikusgai, eta %5 eta %50-eko masa galeren temperaturak ($T_{5\%}$ and $T_{50\%}$), degradazio etapekin batera 5.10 taulan daude zerrendatuak. $T_{5\%}$ -ek %5-eko masa degradatzen deneko temperaturari egiten dio erreferentzia. Orokorrean, $T_{5\%}$ balioak 150 eta 200 °C artean aurkitu ziren. Hezetasuna temperatura horiek iritsi baino lehenago lurruntzen da normalean, laginen hezetasuna %5-ekoa baino gutxiago zela esan nahirik, OxL5 eta OxL6 kasuetan izan ezik, non 75 °C-koa zen $T_{5\%}$ -a. $T_{50\%}$ -ak masaren %50 degradatzen deneko temperatura da, eta bere balioak 425 eta 475 °C artekoak ziren, salbuespen batzuekin (OxL4 540 °C-rekin eta OxL15 520 °C-rekin).



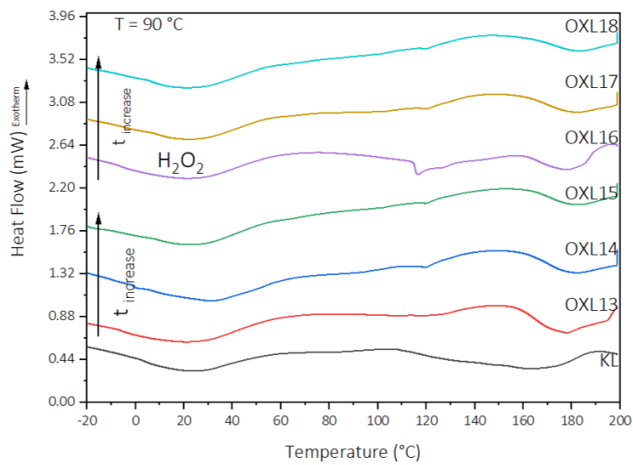
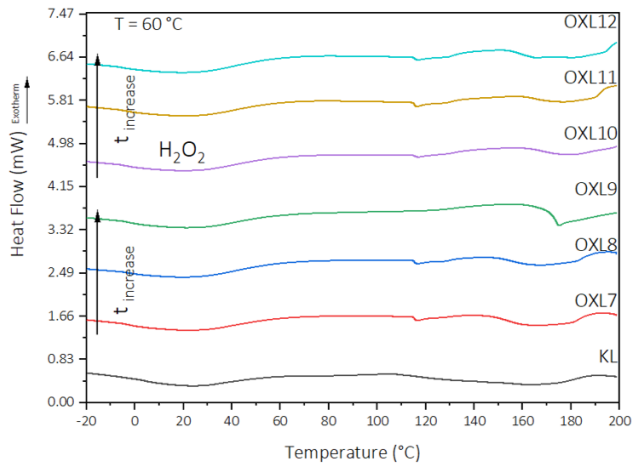
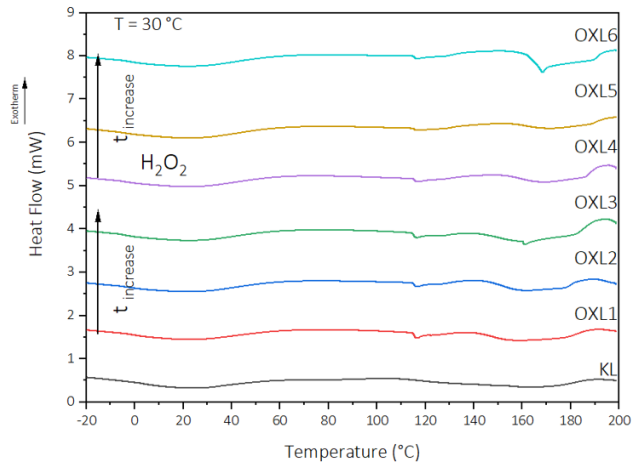
5.11. Irudia. KL eta lagin oxidatuen TG eta DTG kurbak

DTGA kurbek temperatura desberdinetan gertatzen diren degradazio maila desberdinak erakusten dituzte. Lehenengo degradazio egoera $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tatik behera gertatzen da eta hezetasun galerari dagokio. Bigarren degradazio egoera 200 eta $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ artean gertatzen da, polisakaridoen eta alkohol eta

azido alifatikoen degradazioei dagokielarik. Azkenik, eraztun aromatikoaren haustura eta siringil eta guaiazil unitateen degradazioa konposatu fenolikoetan 300 °C-tik gora gertatzen da [77,78].

Lehenengo degradazio egoera, kasu guztietan 50-60 °C-tan gertatu zen eta hezetetasunaren galerari dagokio. Bigarren masa galera nabarmenena 200-300 °C tartean gertatu zen, degradazio ahul batzuekin. Molekula txikiak degradatu ziren lehenik, ligninaren zati nagusia 350-460 °C-tan degradatu zen bitartean. Azkenik, lagin batzuk materia hondakin bat zuten, 700 °C inguruan degradatu zena. OxL4 eta OxL15 laginak dira egonkortasun handiena erakutsi zuten laginak, OxL1, OxL8 eta OxL16 laginek baxuena zuten bitartean. Honen arrazoa lehenengo bi laginetan egitura kondentsatu eduki altuagoaren ondorioz izan daiteke, azken hauetan murriztagoa zen bitartean. OxL4 eta OxL15 laginen degradazio tenperatura nagusiak altuagoak ziren baita ere, KL eta OxL5-enak baxuenak ziren bitartean.

Ekortze-kalorimetria diferentzialaren kurbak 5.12 irudian ageri dira, eta lortutako T_g balioak 5.10 taulan daude zerrendatuak. Balio hauek 116-118 °C edo 97 °C ingurukoak direla ikus daiteke. T_g balioaren gorabehera ligninaren izaera heterogeneoaren ondorioz izan daiteke, T_g eta PI balioen artean erlazio bat aztertu baitzen. KL eta beste lagin oxidatuek polisakabanatze balio antzekoa mantendu zutela ikusi zen, 3.0-3.3 balioen artekoa, OxL9, OxL14, OxL15, OxL17 eta OxL18-k 3.4-3.5 balioen artekoa zuten bitartean. PI balioaren igoera txiki honek T_g -aren balioa 20 °C-tan jaistera suposatu zuen.



5.12 Irudia. KL eta lagin oxidatuen DSC kurbak.

5.10. Taula. KL eta lagin oxidatuen %5 eta %50-eko masa galeren temperatura ($T_{5\%}$ eta $T_{50\%}$), degradazio egoerak, eta beira-trantsizioko tenperaturak (T_g).

	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	<i>Degradazio egoerak(°C)</i>	<i>Ikatza</i> (%)	T_g (°C)
KL	175	460	50/150/175/225/350/425/550/740	36.05	116.4
OxL1	150	425	60/160/240/320/375/425/525/600	34.59	116.6
OxL2	175	440	60/160/240/300/375/425/525/600	36.40	116.8
OxL3	150	445	60/150/175/240/375/425/525/600	36.67	116.6
OxL4	200	540	60/175/225/300/360/460/525/650	40.31	116.9
OxL5	75	440	60/160/225/250/275/350/375/475/650	35.94	117.3
OxL6	75	445	50/150/175/250/300/375/425/525/600	37.16	116.9
OxL7	200	450	70/175/220/375/425/475/575/725	34.20	116.8
OxL8	100	425	50/190/220/290/310/375/425/525/700	35.43	116.9
OxL9	175	475	50/200/250/375/430/525/600	39.94	100.0
OxL10	150	450	50/150/190/250/300/375/425/525/600/730	37.16	117.0
OxL11	150	450	50/150/190/250/280/390/425/525/600/700	37.77	116.6
OxL12	150	450	50/150/190/250/275/390/425/510/600/700	36.05	117.0
OxL13	180	450	50/125/190/220/390/425/525/600/700	37.76	117.8
OxL14	150	475	50/200/220/375/420/525/600	37.69	97.1
OxL15	150	520	50/220/260/420/475/600/725	38.89	97.0
OxL16	150	425	50/150/175/250/300/390/425/525/675	33.28	116.7
OxL17	100	475	50/125/190/220/375/425/525/600/675	38.05	97.2
OxL18	100	475	50/200/250/300/390/425/525/600/700	38.95	97.2

*Gorritz eta letra lodiz degradazio nagusia gertatu zeneko tenperatura. Beltzez eta letra lodiz beste degradazio esanguratsuak.

5.4.1.6. Laginen ezaugarri morfologikoak

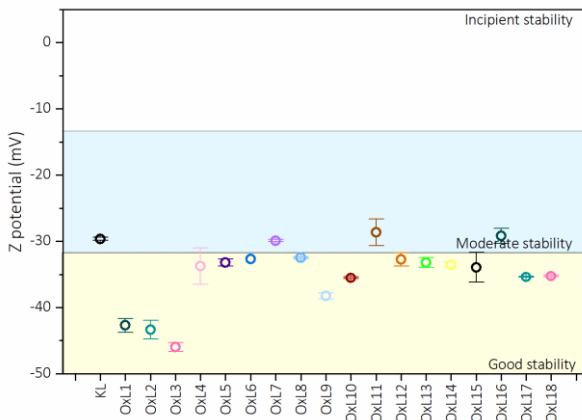
Lagin guztien Z potentziala (mV), eroankortasuna (mS/cm), batezbesteko tamaina (nm) eta sakabanatze indizea DLS bidez neurtu zen. Partikulen ZP balioak gainazaleko karga elektrikoaren balioari egiten dio erreferentzia,

partikulen egonkortasuna eta elkarren artean agregatuak sortzeko duten joera determinatuz. ZP balio hauek menpeko aldagai bezala erabili ziren esperimentu diseinuaren sekzioan (5.4.1.1. sekzioa) eta balio numerikoak, balio esperimentalak doitzeko erabiliak, 5.2 taulan daude zerrendatuak. ZP balio altuek (positibo zein negatibo) egonkortasun fisiko altua dutela esan nahi dute, aldarapen elektrikoa eta karga altuko gainazala dela eta, agregatuak ekidinez, eta ondorioz tamainan hazkundera. +30 mV eta -30 mV arteko balioek ezegonkortasuna adierazten dute, van der Waals indarrek partikulen gain eragiteko gai direlarik, agregatuak sortuz. Balio hau +30 mV baino altuagoa edo -30 mV baino baxuagoa denean, partikulek aldarapen indar nahikoa dute dispertsioan egonkor egoteko.

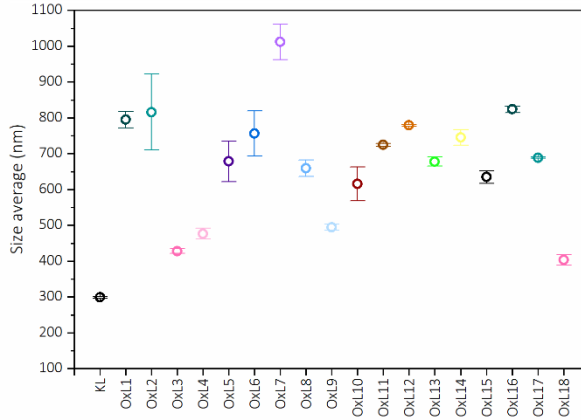
ZP balioak 5.2 taulan azaltzen dira honezkero, DOE-aren datu esperimentalen menpeko aldagai bezala. Hala ere, atal honetan ere ikusgai dira DLS teknikaren bitartez kalkulaturako beste balioekin alderatzea interesgarria delako. 5.13 irudia ikusiz, lignina partikula gehienek egonkortasun ertaina erakutsi zuten, beste batzuk egonkortasun hasiberria erakutsi zuten bitartean. KL-k egonkortasun hasiberria dauka, hala ere, lagin gehienek -30 eta -40 mV arteko balioak erakutsi zituzten. Honek prozesua partikula egonkorragoak lortzeko eraginkorra dela esan nahi du. Hiru laginek oso egonkortasun ona erakutsi zuten: OxL1, OxL2 eta OxL3. Lagin hauek tenperatura baxuenetan lortuak dira (30 °C), denbora desberdinetan, H₂O₂ gehitu gabe. ZP sonikazio deborarekin ia linealki jaitsi zen, 45 °C-tan (OxL7, OxL8 eta OxL9) eta 60 °C -tan (OxL13, OxL14, and OxL15) H₂O₂ gehitu gabe, lortutako laginekin joera antzekoa ikusi zelarik baita ere. Hala ere, tenperatura altu hauek, partikula ezegonkorragoak eratu zituzten. Fenomeno honen arrazoa ligninaren degradazioa izan daiteke. Izan ere, tenperatura altuagoek lignina partikula txikiagoetan banatzea eragin dezake, hauen birpolimerizazioa eraginez, eta partikula ezegonkorragoak eta sakabanatze indize altuagokoak eratuz.

Partikula tamaina, eroankortasuna eta sakabanatze indizeak modu antzekoan neurtu ziren., eta 5.14, 5.15 eta 5.16 irudietan azaltzen dira hurrenez hurren. Balioak uretan dispersatutako partikulek eragindako fotoi dispersio bidez lortu ziren. Partikula tamaina eta honek ingurunearekin duen interakzioen arabera, modu desberdinean dispersatzen da, balio desberdinak lortuz. Metodo hau interesgarria da balio kuantitatiboak lortzeko, datuen biltegitraketa azkar eta emaitzak lortzeko metodo erraza baita. Hala ere, lortutako informazioa SEM edo TEM bezalako beste metodo kuantitatiboengandik desberdina izan daiteke, partikula hauek analizatzean ez baitaude dispersatuak edo disolbatuak.

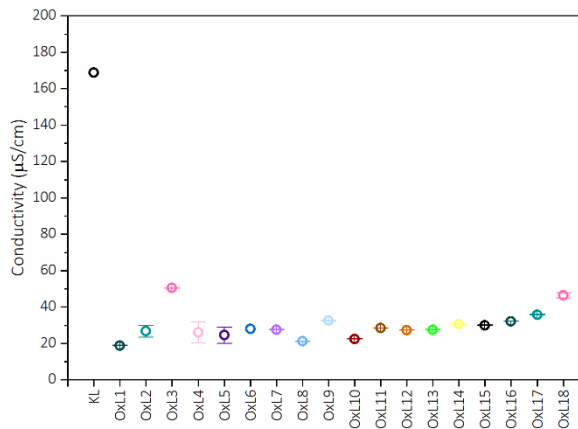
ZP eta batezbesteko tamainaren artean ez zen korrelaziorik aurkitu. Hala ere, partikula txikienek, OxL3 eta OxL18-k, eroankortasun balio handienak erakutsi zituzten, beste laginen balioa ia bikoiztuz. Bi lagin hauei erreakzio denbora luzeenak eragin zitzaizkien, H eduki altuagoak lortu zirelarik ondorioz, seguruenik egonkortasuna hobetzen duten hidroxilo taldeen eraketengatik. Orokorrean, ezaugarri morfologikoei dagokienez, OxL3 izan zen emaitza hoberenak lortu zituen lagina, ZP altuena, eroankortasun altuena, tamaina txikiena eta sakabanaketa indize txikiena lortu zituen lagina baita.



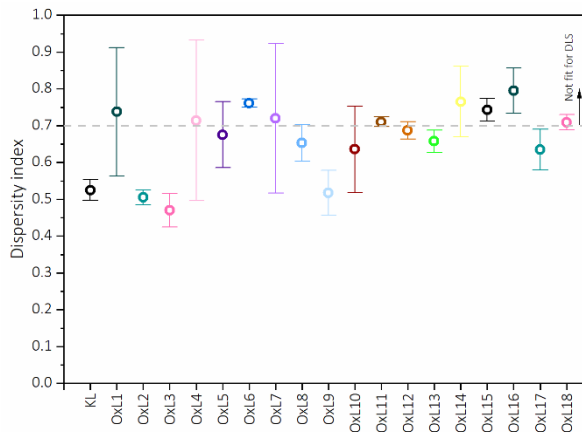
5.13. Irudia. KL eta oxidatutako lignina nanopartikulen Z potentziala (mV).



5.14. Irudia. KL eta oxidatutako nanopartikulen batezbesteko tamaina (nm).



5.15. Irudia. KL eta oxidatutako nanopartikulen eroankortasuna (mS/cm).



5.16. Irudia. KL eta oxidatutako nanopartikulen sakabanatze indizea.

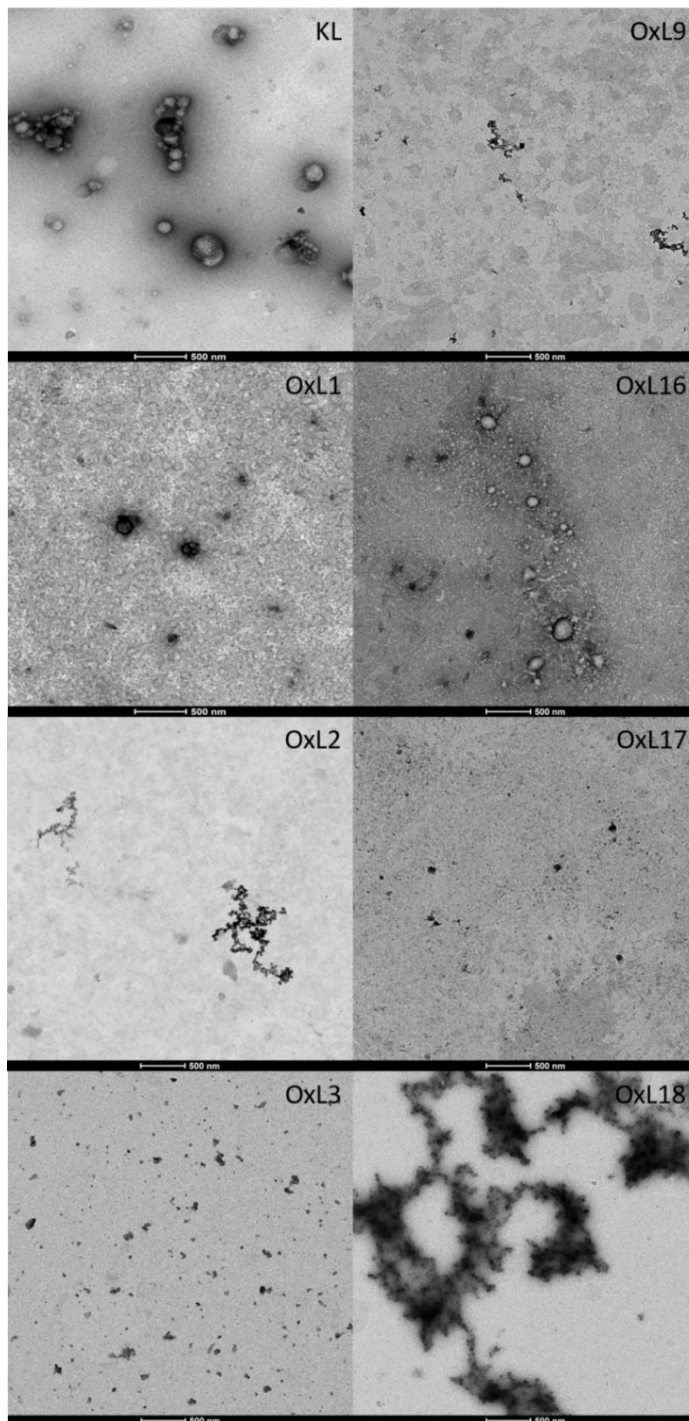
Aukeratutako lignina partikulak uretan dispertsatu ziren, 0.1 pisu ehunekoan, eta TEM analisirako prestatu ziren. Lortutako irudiak 500 nm-ko eskalan eta kontraste negatiboan azaltzen dira 5.17 irudian. DLS eta TEM-etik lortutako tamaina balioak analisiaren izatearen ondorioz nahiko desberdinak direla aipatu beharra dago. Lehenengoa laginak likido ingurune batean dispertsatuz eta dispertsatutako gorputzen argi barreiatua neurtuz lortu zen. Bigarrena, ordea, lehortu egin zen eta partikula lehorrak irudikatu ziren. Hori dela eta, DLS-tik lortutako partikula tamaina balioak altuagoak ziren, baina balioen aldaketetan joera berdina antzeman daitezke bi tekniken bidez.

TEM bitartez lortutako irudiek erreakzioek tamainak txikiagotu eta dispertsioan eragin zutela ondorioztatzen dute. KL partikulen diametroa sonokimikoki oxidatutako laginena baino dezente handiagoa zen, prozesuaren eragina frogatuz lortutako partikuletan denborak ertainak eta luzeak zirenean. OxL1 eta OxL16 laginen batez besteko partikula tamainak KL laginaren nahiko antzekoak mantendu ziren, 125 eta 150 nm inguruko diametroko partikulak lortuz, H₂O₂ gehitu arren eta emandako tenperatura balioaren arren. Tenperatura baxuetan denbora luzatzean (OxL2 eta OxL3), tamainan murrizketa handia eragin zuen, non 25 nm-ko partikula tamainak neurtu ziren. OxL17 eta OxL18 laginen kasuan murrizketa bat ere nabaritu zen denbora luzatzean, baina murrizketa ez zen horren nabaria izan. Tenperatura ertainak eta denbora luzeak (OxL9) eraginkorrak izan ziren baita ere nanoligninaren lorpenerako, teknika honen bitartez kuantifikatutako partikula txikiak baldintza hauen pean lortutako laginak erakutsi baitzuen. Teknika honekin ebaluatu daitekeen beste parametro garrantzitsu bat agregatuak sortzeko joera da. Hasieran, KL partikulak modu estuan lotuak zeuden, aglomerazioak sortuz. Hala ere, erreakzio baldintza ahulenak erabilia ere (30 °C 15 minutuz), agregatu hauek nabarmenki murriztu ziren, OxL1 laginaren irudian ikusgai, non partikula tamaina askoz ere txikiagoa izateaz gain, aglomerazioak ere txikiagoak ziren.

Erreakzio denbora igo ahala, 30 minututara (OxL2), partikulak estuki lotuak egotetik apur bat lotuak egotera pasa ziren, agregatuen ordeztu aglomerazioak sortuz [79]. Honek indar handieneko interakzioak hautsi zirela esan nahi du, eta indar gutxiagoko loturez ordezkatu zirela. Erreakzio denborak 60 minututara heldutakoan, partikula-partikula indarrak oharkabeak bihurtu ziren, partikula askeez osaturik nagusiki (OxL3). Tenperatura 45 °C-tara igotzean, erreakzio denbora luzeena mantenduz (OxL9), aglomerazioak birsortu zirela ikusi zen. Fenomeno hau nabarmenki garatu zen tenperatura 60 °C-tara igotzean, ordubeteko erreakzio denbora mantenduz (OxL18).

Behaketa hauek direla eta, aglomerazio formakuntzan erreakzio denborak erreakzio tenperaturak baino eragin handiagoa erakutsi zuela ondorioztatu daiteke 60 °C-tan lortutako laginak, 15 eta 30 minuturen ondoren (OxL16 eta OxL17, hurrenez hurren) molekula askeez osatuak zeuden, partikula-partikula interakzio nabarmenik gabe. Horrez gain, H₂O₂-ren gehiketarik ez zuten aglomerazioan efekturik erakutsi.

Bestalde, pisu molekular handiko partikulek partikula tamaina txikiagoak erakutsi zituztela ikusi zen [80], ligninaren erauzketan nukleazioa hasiz, izaera hidrofobiko altuagoa erakustearen ondorioz. M_w txikiko ligninak falta direnez, hauek ezin dituzte molekula handiagoak estaldu, hauek baitira ondoren erauzten diren partikulak [81].



5.17. Irudia. TEM bitartez lortutako KL, OxL1, OxL2, OxL3, OxL9, OxL16, OxL17, and OxL18 laginen irudiak.

5.11. Taula. KL eta lagin oxidatuen partikulen agregazio mota eta tamainak, eta partikula tamaina nm-tan.

<i>Lagina</i>	<i>Partikula agregazio mota</i>	<i>Batezbesteko partikula tamaina (nm)</i>
<i>KL</i>	Aglomerazio handiak	124.1 ± 34.6
<i>OxL1</i>	Aglomerazio txikiak	153.0 ± 39.9
<i>OxL2</i>	Agregatu ertainak	25.9 ± 2.8
<i>OxL3</i>	Partikula askeak	25.8 ± 4.0
<i>OxL9</i>	Agregatu txikiak	17.8 ± 2.7
<i>OxL16</i>	Aglomeratu txikiak	144.0 ± 25.5
<i>OxL17</i>	Partikula askeak	123.5 ± 71.0
<i>OxL18</i>	Agregatu handiak	103.7 ± 67.8

5.4.1.7. Eskala igotzeko ikuspegiak

Ultrasoinu irradiazioaren erabilera eskala piloto eta industrialentzako modu zabalean aztertu izan da, bideragarritasun tekniko eta ekonomikoak aztertu direlarik. Energia dentsitatea (E_s) hau determinatzeko faktore garrantzitsua da, sonikazio tratamenduaren parametro nagusiak kontuan hartzen baititu: ahalmena, iraupena eta bolumena. Bertako lanaren esperimenduak hiru denbora desberdinetan burutu ziren (15, 30 eta 60 minutu). Tenperatura eta $[H_2O_2]$ bezalako beste baldintza batzuk ez zuten horrenbeste eragin E_s balioan, 5.6 irudian ikusi bezala. 15 minutuko iraupeneko esperimenduek orokorrean 50 kH kontsumitu zituzten, 30 eta 60 minutukoek 75 eta 250 kJ kontsumitu zituzten bitartean, hurrenez hurren. Prestatutako eta sonikatutako disoluzioen bolumena 60 mL-koa zen lagin guztientzat. Beraz, 15, 30 eta 60 minutuko tratamenduetan 800, 1250 eta 4170 kJ/L kontsumitu ziren hurrenez hurren.

Jasangarritasun orokorraren arabera, prozesua berdea kontsideratu ahal izateko metrika batzuk aplikatu dira. Oro har, proposatutako prozesua

kategoria honen barruan sar daiteke, paper eta ore industriatik eratorritako hondakina erabiltzen baita, eta elikagai produktu bezala erabiltzeko interesik gabekoa, eta ultrasoinu kabitazioak inplementatuz. Gainera, lan honek hidrogeno peroxidoa gehitzeak ondorio kaltegarriak eragiten dituela ondorioztatu da, eta beste konposatu katalitikorik ez da gehitu, lortutako hondakin edo albo produktuen ondorengo prozesaketa erraztuz.

5.4.1.8. Prozesuaren balioztatzea OL ligninarentzat

Oxidatutako KL nanopartikulak lortzeko baldintza desberdinak erabili ondoren, burututako baldintza esperimental optimoak OxL3 laginean erabilitakoak izan zirela ondorioztatu zen. Temperatura baxuak (30 °C), peroxido eza, eta denbora luzeak (1h) lignina oxidatuagoa lortzeko baldintza optimoak izateaz gain, nanotamainako partikulak lortzeko ere baldintza hoberenak izan ziren, hauen aplikagarritasuna handiagotuz. Horregatik, prozesua eraginkor bezala balioztatzeko, 4. Atalean erauzitako OL lignina erabili zen, eta lignina motak nanopartikulen ekoizpenean duen eragina ebaluatu zen. KL ligninarekin bezala, FTIR, GPC, TGA eta DLS teknikak erabili ziren aldaketa kimiko, fisikokimiko, termiko eta morfologikoak aztertzeko.

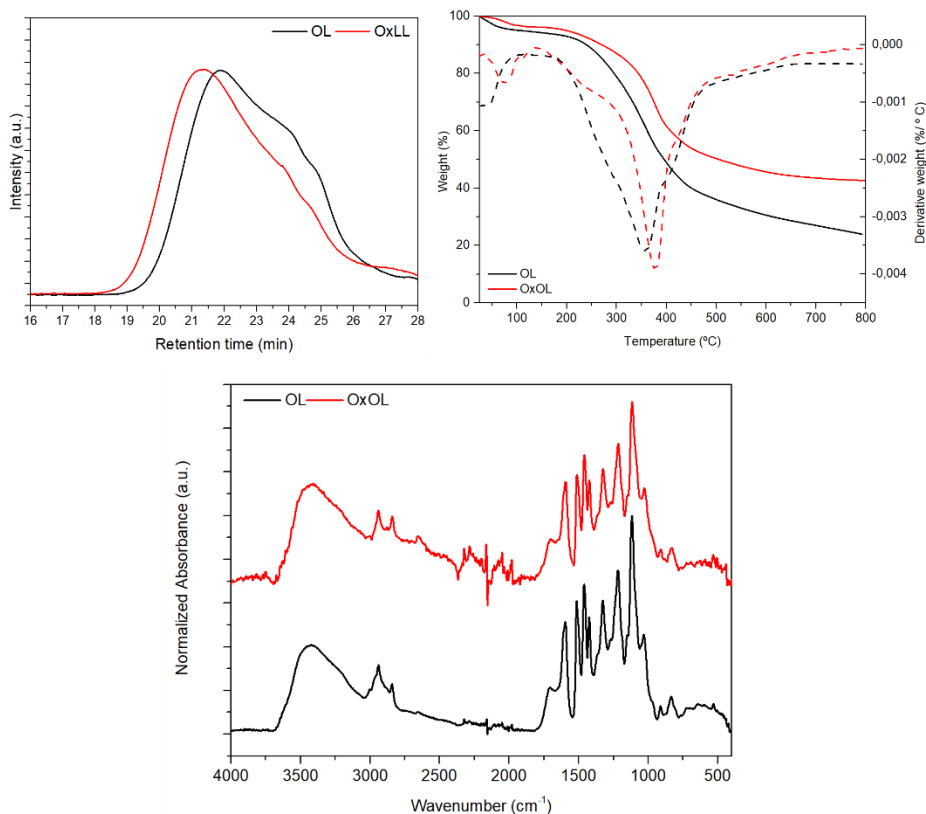
4. atalean azaldu bezala, organosolv lignina Kraft lignina baino nabarmenki handiagoa izan ohi da, erauzpen prozesuan erabilitako baldintza ahulagoen ondorioz. Hori dela eta, KL-rentzako diseinatutako oxidazio erreakzio sonokimikoek modu desberdinean eragin diezaioke OL-ri. OL eta sonokimikoki oxidatutako OL laginaren (OxOL bezala izendatua) emaitzak 5.12 taulan eta 5.16 irudian daude ikusgai. Erreakzioak oxidatutako laginaren M_w -a nabarmenki handiagotu zuela ikus daiteke, 10393 g/mol-eko balioa lortuz, OL originalaren pisua ia bikoiztuz. Hala ere, OxOL laginaren PI balioa nabarmenki txikiagotu zen, askoz ere lignina homogeneoagoak lortuz.

5.12. Taula. GPC emaitzak (M_w , M_n and PI), DLS emaitzak (Z potentziala, eroankortasuna, batez besteko Z eta PI) eta TGA emaitzak ($T_{5\%}$, $T_{50\%}$ eta aztertutako degradazio etapak) OL eta bere lagin oxidatuarentzat (OxOL).

	OL	OxOL
GPC emaitzak		
M_w (g/mol)	5800	10393
M_n (g/mol)	1306	2104
PI	4.44	1.94
DLS emaitzak		
Z Potentziala (mV)	-29.326 ± 2.132	-20.634 ± 0.363
Eroankortasuna (mS/cm)	0.012 ± 0.000	0.014 ± 0.001
Batazbesteko Z (nm)	1240 ± 85	591 ± 9
PI	0.494 ± 0.016	0.602 ± 0.119
TGA emaitzak		
$T_{5\%}$ (°C)	95.5	194.0
$T_{50\%}$ (°C)	393.2	504.0
Degradazio etapak (°C)	48.5/ 362	77/110.5/ 377

*Letra gorri eta lodiz degradazio nagusia gertatu deneko tenperatura.

Ezaugarri fisikokimikoak oraindik sakonago aztertzeko, talde funtzionalak FTIR teknikaren bitartez aztertu ziren; 3400 cm^{-1} -tan O-H taldearekin lotutako luzatze-bibratioaren intentsitatea nabarmenki handiagotu zen bitartean C=O taldearekin erlazionatutako bandak, 1700 cm^{-1} -tan, antzeko intentsitatea mantendu zuen. 2400-2000 cm^{-1} tartean intentsitate igoera bat antzeman zen baita ere, alkino ($\text{C}\equiv\text{C}$) taldeekin (2260-2190 cm^{-1}) edo zeteno ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$) taldeekin lotutako eskualdean (2150 cm^{-1} -tan). Aldaketa hauek oxidazio erreakzioa organosolv ligninarekin ere eraginkorra zela baieztatzen dute, non ligninak funtzionalitate eta erreaktibitate altuagoa erakutsi zuen.



5.18. Irudia. Goran eta ezkerrean, OL eta OxOL laginetatik lortutako GPC kromatogramen kurbak, goran eta eskuinean TGA eta DTG kurbak, eta behean FTIR espeketroak.

Ezaugarri morfologikoak DLS teknikaren bidez aztertu ziren, non Z potentziala, eroankortasuna, batez besteko Z, eta PI balioak neurtu ziren. Nahiz eta OxOL laginaren funtzionalitate altuagoa ez zen egonkortasun akuoso hobean itzuli, ZP balio baxuagoa lortu baitzen, partikula tamainan murrizketa oso nabaria ikusi zen, batezbesteko Z balio erdia lortu zelarik (591 nm OxOL laginarentzat, OL-ren balioa 1240 nm zen bitartean). Honek, beste behin, partikularen pisu molekularrak partikula tamainan eragiten ez duela aztertzeko baliogarria da. KL laginekin antzeko fenomenoak ikusi zen, baina kasu horretan, M_w -aren iguera ez zen horren nabarmena izan, eta partikula tamainan desberdintasunak DLS bitartez baino TEM bitartez

aztertu ziren hobeto. Kasu honetan, hala ere, DLS teknika nahikoa izan zen nanopartikulen lorpena baieztatzeko.

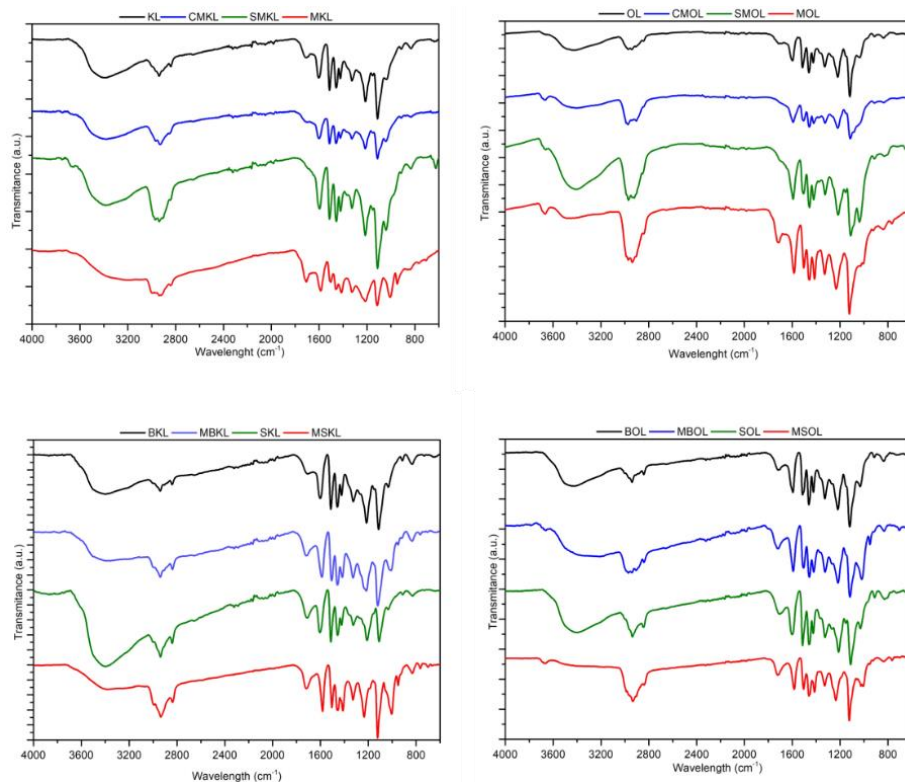
Azkenik, ezaugarri termikoak TGA bidez analizatu ziren. Tenperaturak 800 °C-raino igo ziren, Annex I-ean azaldutako prozesua jarraituz, eta T_{5%}, T_{50%}, eta degradazio etapa desberdinak aztertu ziren. Prozesuaren bitartez M_w handiagoko partikulak lortu zirenez, molekulen portaera termikoa ere hobetu egin zen. T_{5%} eta T_{50%} balioak jatorrizko OLrako lortutakoak baino handiagoak izan ziren. eta oxidatutako OL laginaren degradazio etapa nagusiak tenperatura altuagoetan gertatu zirela behatu zen, OxOL laginaren egonkortasun termiko hobea ondorioztatuz.

5.4.2. KARBOXIMETILATUTAKO, SULFOMETILATUTAKO, ETA METILATUTAKO LIGNINEN KARAKTERIZAZIOA

Eraldaketa desberdinetan erabilitako ligninak, eta lortutako eraldaketen FTIR espektroak 5.18 irudian daude ikusgai, eta identifikatutako talde funtzional nagusien eta hauekin lotutako bandak A.1 taulan daude zerrendatuak, Annex I-ean.

O-H luzatze-bibrazioekin lotutako 3400 cm⁻¹-ko banda zabala, metil eta metileno taldeen C-H loturen luzatzeak 2940-2840 cm⁻¹-tan, eta beste egitura aromatikoen C-H bibraioekin lotutako bandak 1610 eta 1150 cm⁻¹ artean izan ziren aurkitutako banda nagusiak FTIR espektroetan. KL-k OH banden intentsitate handia erakutsi zuen, OL-rena baino intentsitate altuagokoa, nahiz eta lehengai berdinetik eratorriak izan (*Eucalyptus globulus*). Hau deslignifikazio prozesuaren ondorio da, Kraft prozesuan baldintza gogorrak erabili zirenez, lignina lotura gehiago hautsi ziren eta ondorioz molekula txikiagoak eta funtzionalizatuagoak lortu ziren. Bai KL eta OL ligninak aurreko atalean frakzionatu ziren disolbatzaile bidezko erauzketa bidez [78], non lortutako frakzio txiki eta handienak hemengo

lanean eraldatu ziren. SKL laginak BKL eta hasierako KL-rekin alderatuz hidroxilo eta karbonilo eduki altua erakutsi zuen, OL-ren kasuan bezala, non SOL-k 3400 cm^{-1} eta 1708 cm^{-1} -tan intentsitate altuagoa erakutsi zuen.



5.19. Irudia. Eraldatutako eta eraldatu gabeko lignin laginen FTIR espektoak.

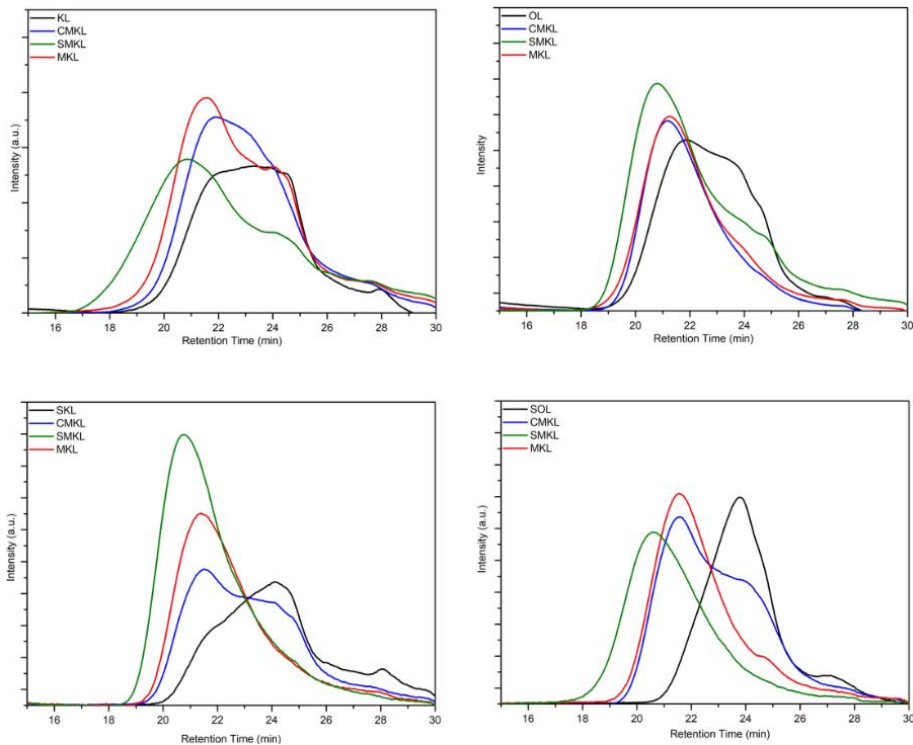
Karboximetilazio erreakzioak eragindako aldaketei dagokienez, CKL zein CMOL-ren O-H luzatze-bibrazio seinaleetan intentsitate murrizketa nabaria ikusi zen, KL eta KL analogoekin alderatu ezker. Erreakzioaren baldintza alkalinoek talde hidroxiloak nukleofilo sendo bilakatu zituen, sodio kloroazetikoarekin erreakzionatuz eta eraztun aromatiko karboximetilatuak lortuz. Beraz, O-H bibrazio banden intentsitate murrizketa ikusi zen erreakzio guztien ondorioz, eta metil eta metilenoen C-H luzatze-bibrazioen igoera, eraldatutako ligninen $-\text{H}_2\text{COOH}$, $-\text{CH}_2\text{SOOH}$, $-\text{OCH}_3$, eta $-\text{COOCH}_3$ talde berrien ondorioz.

Egitura aromatikoekin eta talde hidroxilo alifatikoekin erlazionatutako bandek ez zituzten aldaketa nabarmenak erakutsi erreazioen eraginez, CM eta SM erreazioen selektibitatearen ondorioz. OH aromatikoak eraldatu ziren soilik, OH alifatikoak osorik geratu ziren bitartean. Hori dela eta, 3400 cm^{-1} -ko banda CMKL, CMOL, SMKL eta SMOL laginentzat OH alifatikoei eta erreazioeratu gabeko OH fenolikoei dagokiela esan daiteke. Bestalde, metilazio erreazioak ez zuen selektibitate erakutsi, mota guztietako OH taldeekin erreazioeratu zuelarik, 3400 cm^{-1} -ko bandan aldaketa esanguratsuagoa sortuz.

Pisu molekularrak eta polisakabanatze indizeak GPC bidez kalkulatu ziren. Lortutako balioa 5.13 taulan daude zerrendatuak, eta lortutako kromatograma kurbak 5.20 irudian daude ikusgai.

5.13. Taula. Lignina originalen eta eraldatutakoen M_w , M_n , and PI balioak.

	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	PI		M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	PI
KL	5048	1149	4.39	OL	6374	1537	4.15
SKL	3312	1128	2.94	SOL	1856	953	1.95
BKL	9131	2407	3.79	BOL	8753	2439	3.59
Karboximetilatua							
CMKL	19154	1456	4.54	CMOL	10710	2503	4.28
Sulfometilatua							
SMKL	23234	3124	7.44	SMOL	11618	2554	4.55
Metilatua							
MKL	9080	1669	4.39	MOL	14203	2222	6.39
MSKL	6474	1371	4.72	MSOL	6594	1414	4.66
MBKL	15374	3948	3.89	MBOL	19979	4014	4.98



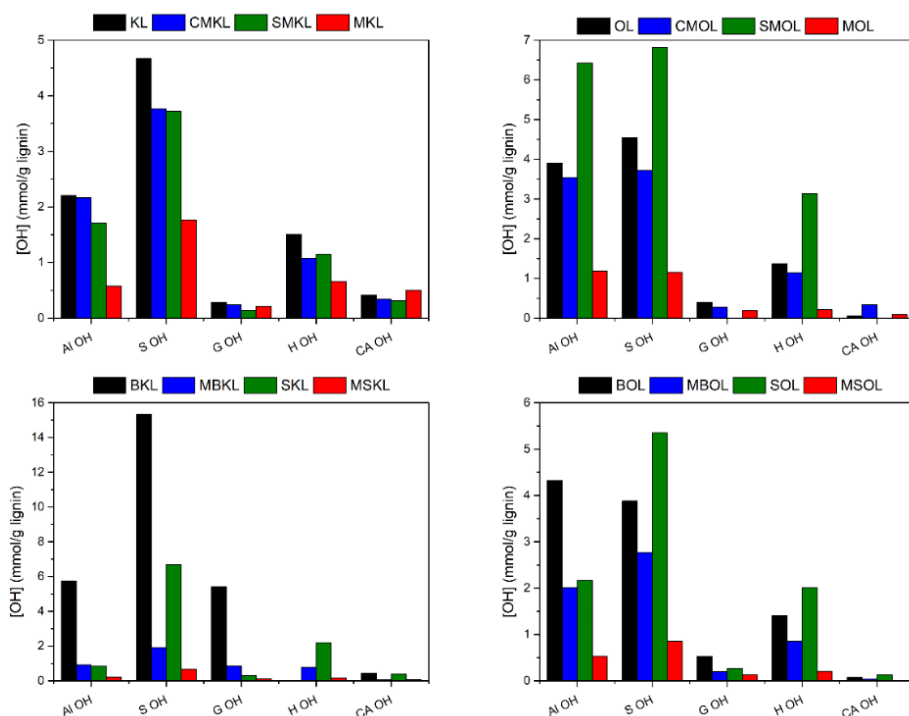
5.20. Irdia. GPC bidez lortutako kromatograma.

Oro har, eraldaketa kimikoen molekulen pisua handiagotu zutela ikusi zen karboximetilazio erreakzioei dagokienez, bai KL eta OL-k beraien M_w -a nabarmenki handitu zuten. KL-ren kasuan, CMKL-k M_w lau aldiz handiagoa zuen. OL-ren kasuan ordea, CMOL-k OL-ren bikoitza baino pixka bat baxuagoa. Fenomeno hau molekulen tamainaren ondorio izan daiteke. Izan ere, molekula handiagoei OH-ak bezalako talde funtzionalizatu gutxiago eduki ohi dituzte, eta daudenak eragotziagoak eta erreaktibitate baxuagoak izan ohi dira, karboximetilazio maila baxuagoa lortuz molekula handiagoekin [50]. Karboximetilazio erreakzioa, orokorrean, ligninaren M_w -a handiagotzen du, ez soilik OH taldeak karboximetil taldeez ordezkatzen direlako, baita ere prozesuan zehar gertatzen diren kondentsazio erreakzioen ondorioz [52].

Sulfometilazio erreakzioarekin joera ia berdina ikusi zen, non SMKL eta SMOL laginen M_w -a CMKL eta CMOL laginen proportzio berean handiagotu zen [56]. Hala ere, metilazio erreakzioarekin, molekula nahiko txikiagoak lortu ziren, seguruenerik lignina egonkorragoen eraketaren ondorioz, autopolarizazio erreakzioak gertatzea ekiditen dutela jakina delarik [61]. Hiru erreakzio kimiko hauek ligninen alkoxido ioien eraketan oinarrituak daudenez, nukleofilo sendo bezala jokatzen dutenak eta ondoren hainbat erreaktibo desberdinek erreakzionatzen dutenak funtzionalitate berriak lortzeko, ezinbestekoa da bai hasierako zein eraldatutako ligninen OH taldeen edukia kuantifikatzea erreakzioaren eraginkortasuna zehazteko analisi kuantitatiborako metodo eraginkorra ^{31}P NMR bidezkoa da, non OH talde desberdinak espektroaren eskualde desberdinetan azaltzen diren. Honek talde bakoitzaren identifikazioa ahalbidetzen du, ondorioz OH talde mota bakoitzaren kuantifikazioa burutu ahal delarik. Lortutako emaitzak 5.21 irudian daude ikusgai eta 5.14 taulan daude zerrendatuak, eta lortutako espektroak 5.22 eta 5.23 irudietan daude ikusgai.

Karboximetilazio erreakzioa KL eta OL ligninen talde hidroxilo fenolikoak ordezkatzeko eraginkorra dela ikusi zen. KL eta OL-n siringil OH totalaren %20 inguruk (OH talde C5-ordezkatuen baliokideak) erreakzionatu zuen, guaiasil taldeen %16 eta %31-k erreakzionatu zuten bitartean, hurrenez hurren. p-Hidroxifeniloen OH taldeen kasuan, KL-n kuantifikatutakoen ia %30-ak erreakzionatu zuela ikusi zen, OL-n %17-arekin alderatuz. Orokorrean, KL eta OL-en eduki fenoliko totalaren %20 inguruk erreakzionatu zuela ikusi zen, OL-ren etekina txikiagoa zelarik pisu molekular handiagoaren ondorioz, eta KL-rekin alderatuz, erreaktibitate baxuagoaren ondorioz [50,54]. OH alifatikoen (Al) edukari dagokionez, erreakzioen selektibitatea dela eta ez ziren aldaketa handirik ikusi. Sulfometilazio erreakzioaren ondorioz, nahiz eta erreaktibitatean selektibitatea erakutsi, %20-ko jaitsiera ikusi zen Al OH taldean. Murrizketa

honen kausa nagusia kondentsazio eta autopolimerizazio albo erreakzioak dira, sulfometilazio erreakzioa baino. Horrez, gain, sulfometilatzeko erraztasun handieneko OH talde aromatikoa G taldea zela ikusi zen, tesian aurretik aipatua izan den bezala, hau baita unitate erreaktiboena. Hala ere, joera hau ez zen OL motan ikusi, balio desberdinak lortu zirelarik. Nahiz eta CM erreakzioak antzekoak izan bi kasuetan, SM erreakzioak desberdintasunak aurkeztu zituen. Desberdintasun hau, beste behin, M_w desberdinei eragotzi ahal zaie, molekula handiagoei eragozpen esteriko altuagoa erakusten dutenez, autopolimerizazioa bezalako albo erreakzioak zailduz. Honen ondorioz, OH edukia gutxiago gutxitu zen, eta kondentsazio baxuagoko lignina eraldatuak lortu ziren.



5.21. Irdia. ³¹P NMR-tik lortutako emaitzak lagin guztientzat.

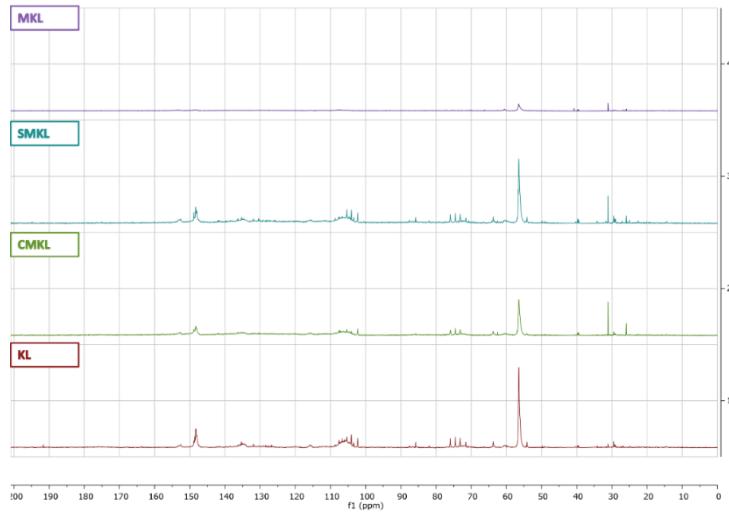
Metilazio erreakzioari dagokionez, mota guztietako OH taldeak murrizten eraginkorra zela ikusi zen, bereziki liginina molekulak txikiagoak direnean, hauek OH talde eskuragarriagoak baitituzte.

Lortutako ^{13}C NMR espektroen eskualde bakoitzeko integrazioetatik lortutako balioak 5.15 taulan daude zerrendatuak. 191 ppm-tan azaltzen den bandak, karbonilo edukiarekin erlazionatuak, eraldaketa erreakzioak laginen konposizioan eragin zuela erakusten du, eraldatutako ligin guztien banda guztiz desagerraraziz Kraft ligninen kasuan, eta ia guztiz organosolv liginak. ~ 175 ppm-ko seinalea, $-\text{COOH}$ edukiarekin erlazionatua [55,84], CMKL eta CMOL kasuetan zen bakarrik ikusgai, karboximetilazio erreakzioaren eraginkortasuna baieztatuz. Erreakzio guztiek (karboximetilazioak, sulfometilazioak eta metilazioak) eragindako beste aldaketa ikusgarriak 0-50 ppm tarteko seinaleen intentsitateen handitzea da, alkil enbor gehiagoren sarrera baieztatzen duelarik, C-C loturen seinaleen handiagotzearen ondorioz.

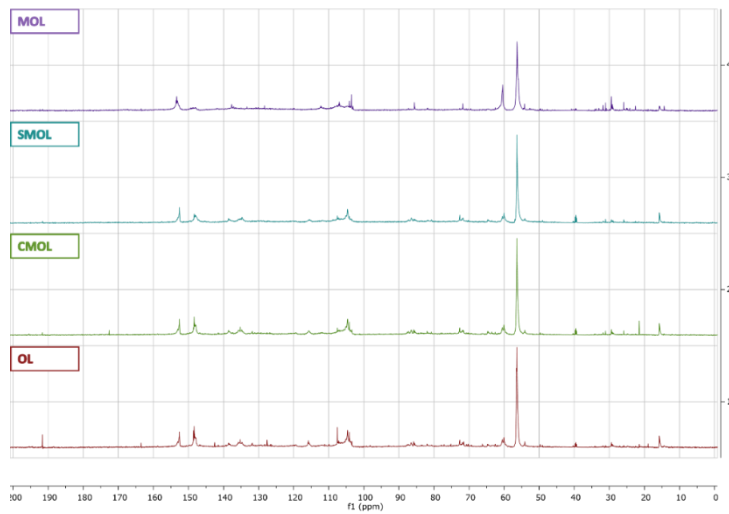
Lortutako integrazio balio guztiak metoxi edukiaren eskualdean 6.12 ppm-ko balioa edukitzeko normalizatu ziren, aurreko lan batzuetan gomendatu bezala [85,86]. Orokorrean, eraldatutako liginina laginek egitura kondentsatu gehiago dituztela ikus daiteke, lortutako M_w balioetatik ondoriozta daitekeen bezala. Horrez gain, eduki aromatiko oxigenatuak eta liginina molekula eraldatuen aromatizitate totala handiagotu zen baita ere. Beraz, ondoriozta daiteke modifikazio hauek, uretan oinarritutako formulazioetan erabiltzeko gai izateaz gain, interesgarriak izan daitezkeela beraien aromatizitate eta elektroik konjugazioengatik, molekulatan zehar elektroikak gehiago mugitzeko ahalmena handiagotuz eta material elektroaktibo edo osagai bezala eduki dezaketen errendimendua hobetuz.

5.14 Taula. OH mota desberdinen kontzentrazioak, ³¹P NMR bidez kuantifikatuak.

	Talde hidroxilo desberdinen edukia(mmol/g)						S/G ratioa	OH TOTALA	PHOH TOTALA
	AlOH	SOH	GOH	HOH	CA OH				
KL	2.20	4.67	0.29	1.51	0.42		16.3	9.08	6.46
CMKL	2.17	3.77	0.24	1.08	0.34		15.7	7.60	5.09
SMKL	1.71	3.72	0.14	1.15	0.32		25.9	7.04	5.01
MKL	0.58	1.77	0.21	0.66	0.50		8.4	3.71	2.63
OL	3.90	4.55	0.40	1.37	0.06		11.3	10.28	6.32
CMOL	3.54	3.72	0.28	1.14	0.34		13.3	9.01	5.14
SMOL	6.42	6.81	0.00	3.13	0.00		6.0	16.37	9.95
MOL	1.19	1.15	0.19	0.21	0.09		2.8	2.84	1.56
BKL	5.75	15.34	5.43	0.00	0.44		2.8	26.96	20.77
MBKL	0.92	1.91	0.86	0.78	0.06		2.2	4.52	3.54
BOL	4.32	3.88	0.53	1.40	0.07		7.3	10.21	5.81
MBOL	2.01	2.77	0.20	0.85	0.04		13.6	5.86	3.82
SKL	0.84	6.69	0.31	2.20	0.38		21.6	10.42	9.21
MSKL	0.23	0.67	0.12	0.17	0.07		5.7	1.25	0.96
SOL	2.16	5.35	0.27	2.01	0.13		20.1	9.93	7.63
MSOL	0.53	0.85	0.13	0.21	0.00		6.3	1.73	1.19



5.22. Irudia. KL eta eraldatutako analogoen ¹³C NMR espektroak.



5.23. Irudia. OL eta eraldatutako analogoen ¹³C NMR espektroak.

5.15 Taula. Eraldatu eta eraldatu gabeko KL eta OL laginetan identifikatutako espektro eremuak eta integrazio balioak.

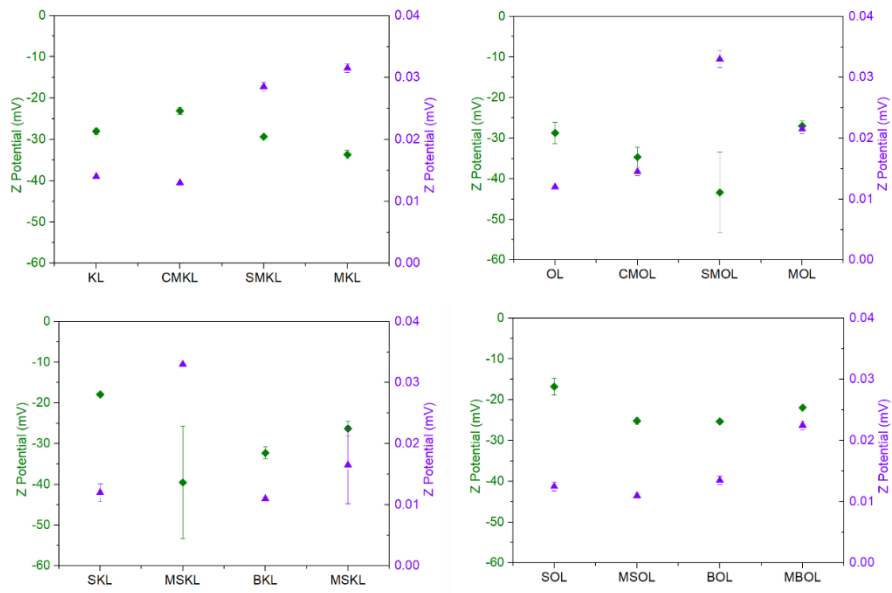
Espektro guneak	Desplazamendu kimikoaren tartea (ppm)									
	KL	CMKL	SMKL	MKL	OL	CMOL	SMOL	MOL		
Metoxil edukia	6.12	6.12	6.12	6.12	6.12	6.12	6.12	6.12	6.12	6.12
Metino karbono aromatikoa	5.28	8.90	9.16	9.75	7.61	7.52	8.16	7.22		
Karbono-karbono aromatikoen egiturak	2.78	7.14	6.10	-	4.49	4.67	5.03	6.00		
Karbono aromatikoa oxigenatuak	2.87	5.41	4.40	6.94	4.69	4.38	16.54	3.83		
Karbonil motako egituren karbonoak	0.09	-	-	-	0.02	0.03	0.05	0.25		
Kondentsazio maila	5.28	8.90	9.16	9.75	7.61	7.52	8.16	7.22		

5.24 irudiak lignina partikula original era eraldatuen ZP eta eroankortasun balioak erakusten ditu, 5.25 irudiak ZP banaketa-kurbak erakusten dituen bitartean. Eraldatu gabeko ligninek, KL eta OL-k, -30 mV inguruko ZP balioak erakutsi zituen, hasierako egonkortasunaren eta egonkortasun onaren arteko balioa erakutsiz.

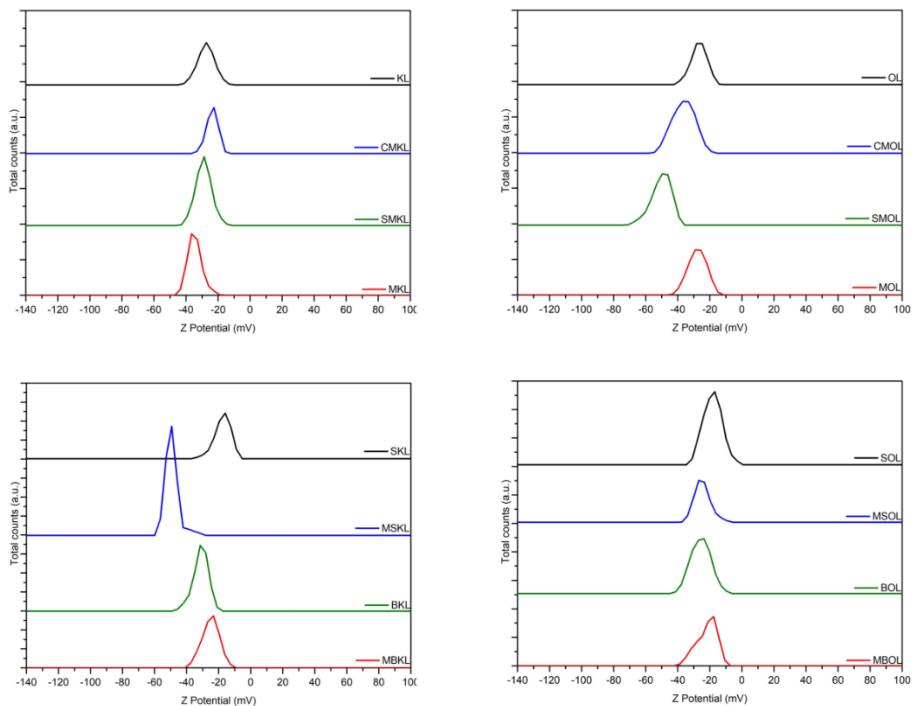
Karboximetilazio erreakzioak, lignina motaren arabera, eragin desberdinak izan zituen partikulen egonkortasunean. CMOL-ren kasuan ZP balioa handiago zuen, CMKL-ren kasuan txikiago zuen bitartean. Sulfometilazio erreakzioak balio antzekoak mantendu zituen SMKL-ren kasuan, hobekuntza txiki batekin, SMOL-ren kasuan aldaketa nabarmenagoak gertatu ziren bitartean, -45 mV inguruko ZP balioa lortzera iritsi zelarik.

Bestalde, metilazio erreakzioak ez zuen ez MKL ez MOL-n eragin nabarmenik eragin, KL eta OL laginen balio oso antzekoak lortu zirelarik. Hala ere, metilazio erreakzioa lignina frakzioekin burutu zenean (SKL, SOL, BKL, eta BOL), joera desberdina identifikatu zen. Alde batetik, frakzio txikiek, M_w balio txikia izateagatik ezaugarrituak, ZP balio txikiak lortu zituzten, egonkortasun okerragoa erakutsiz, frakzio handiagoekin alderatuz.

Desberdintasun hau bereziki nabaria izan zen Kraft ligninaren frakzioekin. ZP balio altuagoak lortu ziren MSKL eta MSOL laginekin, eraldatu gabeko frakzioekin alderatu ezkerre, MSKL-ren kasuan egonkortasun altuko partikulak lortu zirelarik. Hala ere, joera hau ez zen BKL eta BOL-ren kasuan mantendu, eraldaketa ondoren ZP balio baxuagoak lortuz.



5.24. Irudia. Eraldatutako eta eraldatu gabeko lignina partikulen Z potentzial eta eroankortasun balioak.

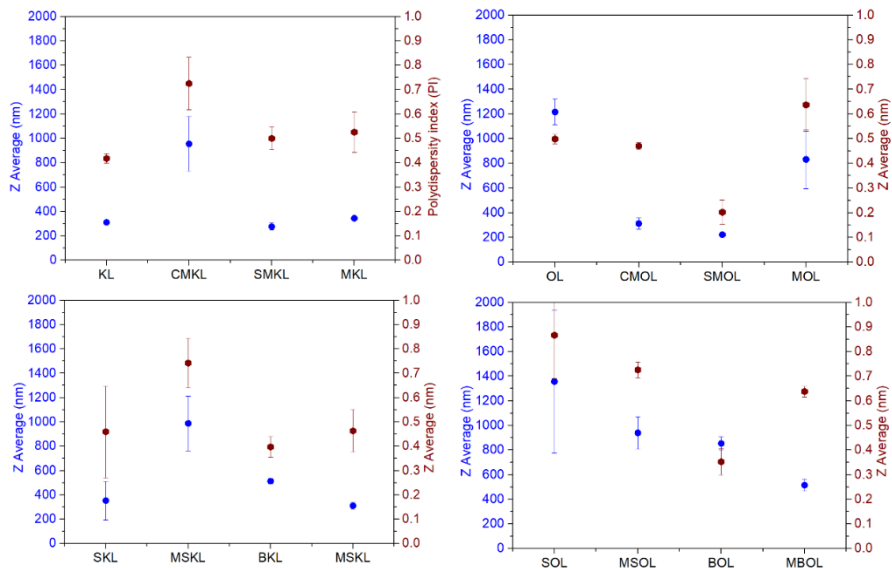


5.25. Irudia. Lagineen Z potentzialaren banaketa-kurbak.

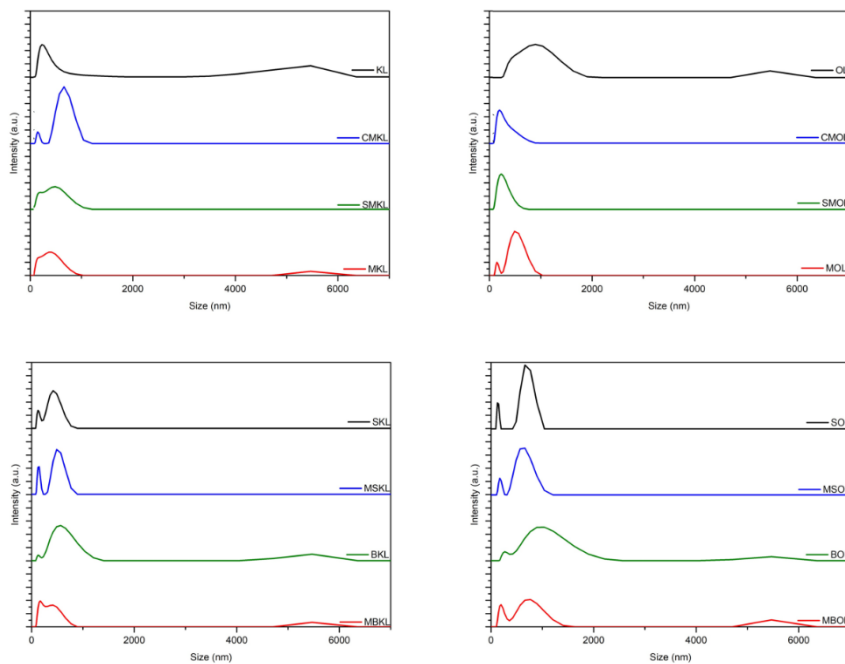
Behaketa hauetatik, lignina mota desberdinek egonkortasun maximoa eraldaketa prozesu desberdinetatik lortu zutela ondoriozta daiteke. KL-ren kasuan, metilazio erreakzioak ZP balio baxueneko eta eroankortasun altueneko molekulak sortu zituen, oraindik aldaketa nabarmenagoak lortuz eraldaketa hauen aitzindaria KL frakzio txikia zenean. Bestalde, OL-ren kasuan, sulfometilazio erreakzioa izan zen partikula egonkorrenak ekoiztu zituen eraldaketa mota.

Batezbesteko Z balioen inguruan, joera desberdinak antzeman ziren lignina motaren arabera, 5.24 eta 5.25 irudietan ikusi bezala. CMKL laginak lagin guztien artean partikula tamaina handiena erakutsi zuen, KL partikula originalen balio hirukoitza lortuz. Tamaina hau SMKL laginarekin pixka bat txikiagotu zen eta MKL-rekin pixka bat handiagotu. ZP balioen aldakortasuna aztertzean, ZP eta partikula tamainaren arteko erlazioa alderantziz proportzionala zela ikusi zen, partikula tamaina handiagoak zirelarik ZP balioak baxuagoak zirenean. ZP balio baxuak partikulen agregazioa bultzatzen du, ingurunean dispertsio egonkor bat mantentzeko gainazalean beharrezko diren ioi kopurua ez dagoenean gertatzen delarik.

Fenomeno honek ez du zertan M_w balioekin zerikusirik izan. Adibidez, OL-k 600 g/mol-eko M_w zuen, CMOL-k, bere analogo karboximetilatuak, 10700 g/mol-eko M_w zuen bitartean, prozesuan gertatutako autopolimerizazio albo erreakzioen ondorioz. Hala ere, CM talde funtzionalen gehiketak CMOL laginean ZP balio altuagoak lortu zituen, ur dispertsio egonkorragoak eta aglomeratzeko joera baxuagoko partikulak lortuz. Eraldaketa honen ondorioz, lau aldiz partikula txikiagoak lortu ziren (12000 nm OL-rentzako, CMOL-rentzako 300 nm lortu ziren bitartean). Joera hau beste lagin batzuetara estrapolatu daiteke, non batez besteko Z balio antzekoak lortu ziren ZP balio baxuko partikulentzat.



5.26. Irudia. Eraldatutako eta eraldatu gabeko laginen batez besteko Z eta sakabanaketa balioak.



5.27. Irudia. Lagin guztien intentsitate bidezko tamaina banaketa.

Ligninen eta hauen eraldatutako analogoen analisi termograbitrikoak burutu ziren. $T_{5\%}$, $T_{50\%}$, eta degradazio etapa desberdinak identifikatu ziren eta erraunts (%) hondakin balioak 5.16 taulan zerrendatu ziren, eta TGA eta DTG kurbak 5.28 eta 5.29 irudietan irudikatu ziren.

5.16. Taula. Eraldatutako eta eraldatu gabeko lignina laginen $T_{5\%}$, $T_{50\%}$, identifikatutako degradazio etapa desberdinen tenperaturak, eta ikatz (%) hondakina.

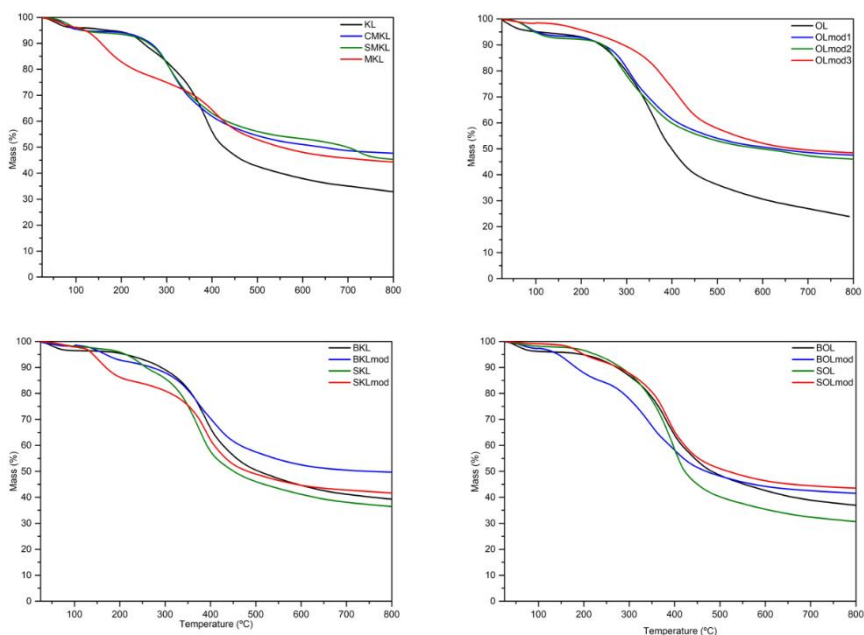
	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	Degradazio etapak (°C)	Ikatza (%)
KL	166	424	56/150/252/ 385	33.89
CMKL	113	643	74/109/ 307	47.69
SMKL	116	698	85/108/ 307 /380/726	45.32
MKL	120	553	62/ 162 / 407 /530	44.32
OL	103	397	385	23.92
CMOL	101	629	82/ 307 /357/461/530/	47.54
SMOL	96	599	84/ 282 /356/530/661	46.01
MOL	215	673	61/189/ 380 / 411 /531/580	48.45
SKL	212	448	370	36.49
MSKL	141	482	76/153/ 390 /536	41.64
SOL	225	420	362	30.68
MSOL	199	518	59/187/ 385 /535	43.52
BKL	210	502	384	39.30
MBKL	169	751	43/169/ 373 / 411 /533	49.69
BOL	190	480	393	36.96
MBOL	143	470	66/170/ 344 /400/533	41.57

*Letra gorritz eta lodiz degradazio nagusia gertatzen deneko tenperatura.

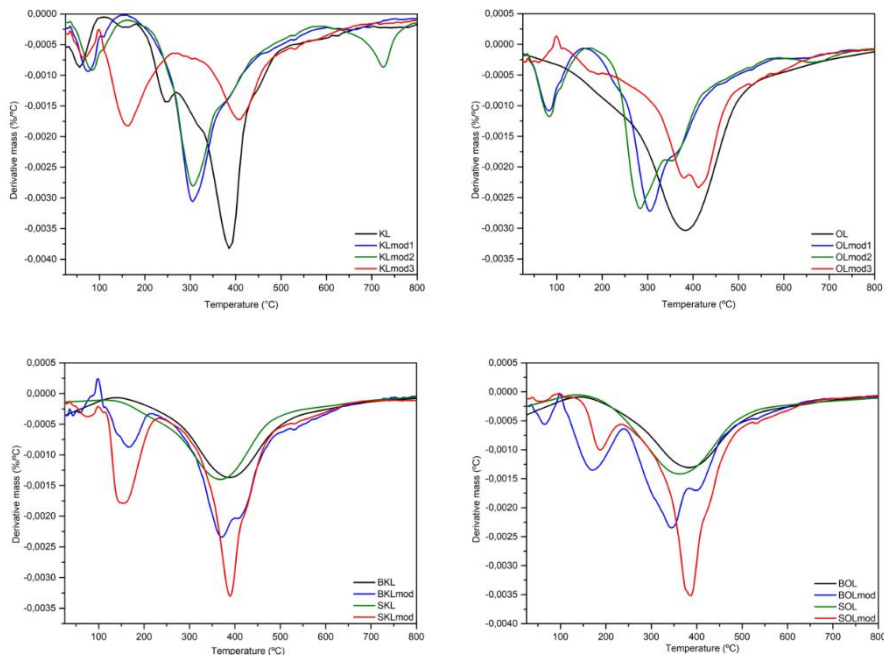
Eraldaketak molekula termoeogonkorragoak lortzeko eraginkorrak izan ziren, masa eduki dezente altuagoa lortuz (ikatz hondakina) 800 °C-ko tenperatura altuen eraginpean izan ondoren, atmosfera inertean. CM eta SM

erreakzioen kasuan, lignina eraldatuek degradazio etapen temperaturak baxuagoak ziren, nagusiena 307 °C-tan gertatzen delarik bi kasuetan, KL-ren 385 °C-en aldean. Horrez gain, T_{50%} temperatura askoz altuagoak lortu ziren, 200 °C baino gehiago igoz.

Metilazio erreakzioen kasuan, ligninen egonkortasun termikoan hobekuntzak ikusi ziren baita ere, nahiz eta desberdintasun hauek horren nabariak ez izan, seguruenik M_w txikiagoko partikulen eraketaren ondorioz. Beste eraldaketa motetatik bereizten den ezaugarri bat degradazio etapetan ikus daiteke, lagin metilatuetan soilik bi etapa bereiz zitezkeelarik. Metilazio erreakzioak bi erreakzio bide jarrai ditzakeenez, bi molekula desberdinen eraketan amaituz, 5.4 irudian ikusi bezala, bi temperatura desberdin daude lignina eraldatuaren degradazioa burutzeko



5.28. Irudia. Eraldatutako eta eraldatu gabeko lignina laginen TGA kurbak.



5.29. Irudia. Eraldatutako eta eraldatu gabeko lignina laginen DTG kurbak.

5.5. ONDORIOAK

Baldintza arinetan burututako ligninaren oxidazio erreakzio sonokimikoak ikertu ziren, non tenperatura eta denborak igo ziren, eta H_2O_2 katalizatzaile modura gehitu zen lignina partikuletan talde funtzionalen edukia handiagotzen zen aztertzeke, eta balio erantsiko prozesuetan erabiltzeko. Lortutako lagin guztiak sonokimikoki eraldatu ziren. Ultrasoinu irradiazioa lignina nanopartikulak eratzeko eraginkorra zela ikusi zen, baldintzak ahulak izan arren, erreakzio baldintzen eragina areagotuz.

^{31}P NMR teknika bitartez aztertu zen talde hidroxilo fenolikoen edukia tenperatura baxuetan igo zela gehien ($30\text{ }^\circ\text{C}$), agente oxidatzailerik gehitu gabe, eta denbora luzez erreakzionatuz (60 min), OxL3 laginean erabilitako baldintzei dagokielarik. FTIR espektroek eduki

karboxilikoaren hazkundera baieztatu zuten, metodo berri honen bitartez oxidazio erreakzioa baieztatuz. Erreakzio denbora luzeek tenperatura baxuetan burututako oxidazio erreakzioak mesedetu zituzten bitartean, tenperatura ertainek emaitza hobekak erakutsi zituzten denbora ertainekin. Bestalde, tenperatura altuek oxidazio maila altuagoak lortu zituzten denbora guztietan. Morfologiari dagokionez, OxL3 laginak Z potentzial eta eroankortasun balio handienak erakutsi zituen, tamaina eta sakabanatze txikienarekin batera.

Beraz, ondoriozta daiteke, talde funtzional oxidatuen igoera mugatua izan arren, talde hidroxilo fenolikoak eta talde karboxilikoak igo zirela, oxidazio erreakzioak baieztatuz. Eraldaketa kimiko hauez gain, morfologian ere aldaketa nabarmenak antzeman ziren, sonikazioak hauen transformazioa eraginez balio erantsiko aplikazioetan erabili ahal izateko. Honek guztiak gaur egun erabiltzen diren prozesu termokimikoen ordeztu arrakastatsu eta jasangarria bihurtzen du.

KL-rekin ikertutako baldintza optimoak OL-rekin inplementatu ziren, metodoaren moldakortasuna ikertzeko helburuarekin. Hori dela eta, OL partikulak OxL3 lagina bezala sonikatu ziren, tenperatura baxu eta denbora luzez. Lortutako OL oxidatuak M_w balio askoz handiagoak eta partikula tamaina txikiagoak aurkeztu zituen, metodoa organosolv ligninarekin erabiltzeko aproposa dela baieztatuz.

Karboximetilazio, sulfometilazio eta metilazio erreakzioei dagokienez, aukeratutako tratamendu guztiak ezaugarri desberdineko ligninak lortzeko baliogarriak direla baieztatu da. Erabilitako lignina motaren arabera, ezaugarri desberdineko produktuak lortu dira, eraldaketa bakoitzerako portaera eta ezaugarri desberdinak lortuz. Hala ere, OH eduki baxuagoa, pisu molekular handiagoa, eta egonkortasun termiko

hobeak bezalako ezaugarri amankomunak erakutsi zituzten. Karboximetilazio erreakzioak eraginkorrak izan ziren organosolv lignina dispertsio egonkorrek lortzeko uretan, baina Kraft lignina egonkorrek lortzeko eraginkortasun txikienekoa izan zen. Aldez, lagin metilatuekin kontrako joera ikusi zen, non antzeko joerak ikusi ziren sulfometilazio erreakzioak burututakoan.

Eraldaketa hauek ligninari ezaugarri interesgarriak ematen dizkiela uste da, energia biltegitratze elektrokimikorako erabiltzen diren hainbat material ordezkatzeko gaitasunarekin.

5.6. ERREFERENTZIAK

- [1] Poveda-Giraldo JA, Solarte-Toro JC, Cardona Alzate CA. The potential use of lignin as a platform product in biorefineries: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2021;138:110688. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110688>.
- [2] Pang T, Wang G, Sun H, Sui W, Si C. Lignin fractionation: Effective strategy to reduce molecule weight dependent heterogeneity for upgraded lignin valorization. *Ind Crops Prod* 2021;165:113442. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113442>.
- [3] Da Costa Lopes AM. Biomass Delignification with Green Solvents Towards Lignin Valorisation: Ionic Liquids vs Deep Eutectic Solvents. *Acta Innov* 2021;40:64–78.
- [4] Gillet S, Aguedo M, Petitjean L, Morais ARC, Da Costa Lopes AM, Łukasik RM, et al. Lignin transformations for high value applications: Towards targeted modifications using green chemistry. *Green Chem* 2017;19:4200–33. <https://doi.org/10.1039/c7gc01479a>.
- [5] Sarkanen K V., Ludwig CH. Lignins: Occurrence, formation, structure and reactions. vol. 10. 1972. <https://doi.org/doi:10.1002/pol.1972.110100315>.
- [6] Goldstein IS. *Organic Chemicals from Biomass*. 1st ed. 1981. <https://doi.org/https://doi.org/10.1201/9781351075251>.
- [7] Xiang Q, Lee YY. Production of oxychemicals from precipitated hardwood lignin. *Appl Biochem Biotechnol - Part A Enzym Eng Biotechnol* 2001;91–93:71–80. <https://doi.org/10.1385/ABAB:91-93:1-9:71>.
- [8] Ma R, Guo M, Zhang X. Recent advances in oxidative valorization of lignin. *Catal Today* 2018;302:50–60. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.101>.

- [9] García DE, Delgado N, Aranda FL, Toledo MA, Cabrera-Barjas G, Sintjago EM, et al. Synthesis of maleilated polyflavonoids and lignin as functional bio-based building-blocks. *Ind Crops Prod* 2018;123:154–63. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.06.065>.
- [10] Scarica C, Suriano R, Levi M, Turri S, Griffini G. Lignin Functionalized with Succinic Anhydride as Building Block for Biobased Thermosetting Polyester Coatings. *ACS Sustain Chem Eng* 2018;6:3392–401. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03583>.
- [11] Bian H, Jiao L, Wang R, Wang X, Zhu W, Dai H. Lignin nanoparticles as nano-spacers for tuning the viscoelasticity of cellulose nanofibril reinforced polyvinyl alcohol-borax hydrogel. *Eur Polym J* 2018;107:267–74. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.08.028>.
- [12] Wang D, Lee SH, Kim J, Park CB. “Waste to Wealth”: Lignin as a Renewable Building Block for Energy Harvesting/Storage and Environmental Remediation. *ChemSusChem* 2020;13:2807–27. <https://doi.org/10.1002/cssc.202000394>.
- [13] Peramune D, Manatunga DC, Dassanayake RS, Premalal V, Liyanage RN, Gunathilake C, et al. Recent advances in biopolymer-based advanced oxidation processes for dye removal applications: A review. *Environ Res* 2022;215:114242. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114242>.
- [14] Garedeew M, Lin F, Song B, DeWinter TM, Jackson JE, Saffron CM, et al. Greener Routes to Biomass Waste Valorization: Lignin Transformation Through Electrocatalysis for Renewable Chemicals and Fuels Production. *ChemSusChem* 2020;13:4214–37. <https://doi.org/10.1002/cssc.202000987>.
- [15] Xie B, Tobimatsu Y, Narita K, Yokohata S, Kamitakahara H, Takano T. Electro-Oxidation of Lignin Model Compounds and Synthetic Lignin with Transition-Metal Complexes (Manganese and Iron Complexes). *ACS Sustain Chem Eng*

- 2022;10:16701–8. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c04811>.
- [16] Han Z, Jiang H, Xue A, Ni G, Sun Y, Tang Y, et al. H₂O₂ generated through ORR on cathode in a protic ionic liquid and its utilization in lignin valorization. *J Electroanal Chem* 2022;923:116814. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116814>.
- [17] Ma W, Liu G, Wang Q, Liu J, Yuan X, Xin J, et al. Ionic liquids enhance the electrocatalysis of lignin model compounds towards generating valuable aromatic molecules. *J Mol Liq* 2022;367:120407. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120407>.
- [18] Zeng X, Yin G, Zhou Y, Zhao J. Impact of NaOH on the Hydrothermal Oxidation of Guaiacol for the Production of Value-Added Products. *Energies* 2022;15:8039. <https://doi.org/10.3390/en15218039>.
- [19] Khan S, Puss KK, Lukk T, Loog M, Kikas T, Salmar S. Enzymatic Conversion of Hydrolysis Lignin—A Potential Biorefinery Approach. *Energies* 2023;16:1–13. <https://doi.org/10.3390/en16010370>.
- [20] Zhou Z, Ouyang D, Liu D, Zhao X. Oxidative pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis: Progress and challenges. *Bioresour Technol* 2023;367:128208. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128208>.
- [21] González-Rodríguez S, Lu-Chau TA, Chen X, Eibes G, Pizzi A, Feijoo G, et al. Functionalisation of organosolv lignin by enzymatic demethylation for bioadhesive formulation. *Ind Crops Prod* 2022;186:115253. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115253>.
- [22] Morena AG, Bassegoda A, Natan M, Jacobi G, Banin E, Tzanov T. Antibacterial Properties and Mechanisms of Action of Sonoenzymatically Synthesized Lignin-Based Nanoparticles. *ACS Appl Mater Interfaces* 2022;14:37270–9. <https://doi.org/10.1021/acssami.2c05443>.

- [23] Schutyser W, Renders T, Van Den Bosch S, Koelewijn SF, Beckham GT, Sels BF. Chemicals from lignin: An interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. *Chem Soc Rev* 2018;47:852–908. <https://doi.org/10.1039/c7cs00566k>.
- [24] Ma R, Guo M, Zhang X. Selective conversion of biorefinery lignin into dicarboxylic acids. *ChemSusChem* 2014;7:412–5. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300964>.
- [25] Huskinson B, Marshak MP, Suh C, Er S, Gerhardt MR, Galvin CJ, et al. A metal-free organic-inorganic aqueous flow battery. *Nature* 2014;505:195–8. <https://doi.org/10.1038/nature12909>.
- [26] Hu Y, Li S, Zhao X, Wang C, Zhang X, Liu J, et al. Catalytic oxidation of native lignin to phenolic monomers: Insight into aldehydes formation and stabilization. *Catal Commun* 2022;172:106532. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106532>.
- [27] Pradhan SR, Paszkiewicz-Gawron M, Łomot D, Lisovytskiy D, Colmenares JC. Bimetallic TiO₂ Nanoparticles for Lignin-Based Model Compounds Valorization by Integrating an Optocatalytic Flow-Microreactor. *Molecules* 2022;27:8731. <https://doi.org/10.3390/molecules27248731>.
- [28] Sutradhar S, Alam N, Christopher LP, Fatehi P. KOH catalyzed oxidation of kraft lignin to produce green fertilizer. *Catal Today* 2022;404:49–62. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.08.007>.
- [29] Shin HY, Jo SM, Kim SS. Oxidative depolymerization of kraft lignin assisted by potassium tert-butoxide and its effect on color and UV absorption. *Ind Crops Prod* 2022;187:115539. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115539>.
- [30] Kadla JF, Chang HM, Jameel H. Reactions of lignins with high temperature hydrogen peroxide. *Holzforschung* 1999;53:277–84.

<https://doi.org/10.1515/hf.1999.047>.

- [31] Ananthi A, Kumar TN, Mathiyarasu J, Joseph J, Phani KLN, Yegnaraman V. A novel potentiometric hydrogen peroxide sensor based on pKa changes of vinylphenylboronic acid membranes. *Mater Lett* 2011;65:3563–5. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.07.087>.
- [32] Majeke BM, Collard FX, Tyhoda L, Görgens JF. The synergistic application of quinone reductase and lignin peroxidase for the deconstruction of industrial (technical) lignins and analysis of the degraded lignin products. *Bioresour Technol* 2021;319. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124152>.
- [33] Suslick KS, Didenko Y, Fang MM, Hyeon T, Kolbeck KJ, McNamara III WB, et al. Acoustic cavitation and its chemical consequences. *Philos Trans R Soc A* 1999;335–53. <https://doi.org/10.1252/kakoronbunshu.39.472>.
- [34] Gilca IA, Popa VI, Crestini C. Obtaining lignin nanoparticles by sonication. *Ultrason Sonochem* 2015;23:369–75. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.08.021>.
- [35] Zhang Z, Terrasson V, Guénin E. Lignin nanoparticles and their nanocomposites. *Nanomaterials* 2021;11:1336. <https://doi.org/10.3390/nano11051336>.
- [36] Mishra PK, Wimmer R. Aerosol assisted self-assembly as a route to synthesize solid and hollow spherical lignin colloids and its utilization in layer by layer deposition. *Ultrason Sonochem* 2017;35:45–50. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.09.001>.
- [37] Yang Q, Pan X. Correlation between lignin physicochemical properties and inhibition to enzymatic hydrolysis of cellulose. *Biotechnol Bioeng* 2016;113:1213–24. <https://doi.org/10.1002/bit.25903>.
- [38] Sun X, Lin J, Cheng Y, Duan L, Sun X, Li X, et al. Insight into the structure and mechanical performance of high content lignin reinforced poly (vinyl

- alcohol) gel-spun fibers via the regulation of esterified hydrophilic lignin composition for better sustainability. *J Appl Polym Sci* 2023;140:1–12. <https://doi.org/10.1002/app.53577>.
- [39] Zhao H, Zhu Y, Zhang H, Ren H, Zhai H. UV-blocking composite films containing hydrophilized spruce kraft lignin and nanocellulose: Fabrication and performance evaluation. *Int J Biol Macromol* 2023;242. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124946>.
- [40] Alwadani N, Ghavidel N, Fatehi P. Surface and interface characteristics of hydrophobic lignin derivatives in solvents and films. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2021;609:125656. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125656>.
- [41] Tang Q, Chen Q, Zhou M, Yang D. Preparation of nano disperse dyes using sulfomethylated lignin: Effects of sulfonic group contents. *Int J Biol Macromol* 2023;234:123605. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123605>.
- [42] Chen K, Qian Y, Wu S, Qiu X, Yang D, Lei L. Neutral fabrication of UV-blocking and antioxidation lignin-stabilized high internal phase emulsion encapsulates for high efficient antibacterium of natural curcumin. *Food Funct* 2019;10:3543–55. <https://doi.org/10.1039/c9fo00320g>.
- [43] Brenelli LB, Mariutti LRB, Villares Portugal R, de Farias MA, Bragagnolo N, Mercadante AZ, et al. Modified lignin from sugarcane bagasse as an emulsifier in oil-in-water nanoemulsions. *Ind Crops Prod* 2021;167. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113532>.
- [44] Yildirim-Yalcin M, Tornuk F, Toker OS. Recent advances in the improvement of carboxymethyl cellulose-based edible films. *Trends Food Sci Technol* 2022;129:179–93. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2022.09.022>.
- [45] Pourmadadi M, Rahmani E, Shamsabadipour A, Samadi A, Esmaeili J, Arshad

- R, et al. Novel carboxymethyl cellulose based nanocomposite: A promising biomaterial for biomedical applications. *Process Biochem* 2023;130:211–26. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2023.03.033>.
- [46] Raeisi Estabragh MA, Sajadi Bami M, Dehghannoudeh G, Noudeh YD, Moghimipour E. Cellulose derivatives and natural gums as gelling agents for preparation of emulgel-based dosage forms: A brief review. *Int J Biol Macromol* 2023;241:124538. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124538>.
- [47] Rahman MS, Hasan MS, Nitai AS, Nam S, Karmakar AK, Ahsan MS, et al. Recent developments of carboxymethyl cellulose. *Polymers (Basel)* 2021;13. <https://doi.org/10.3390/polym13081345>.
- [48] Jimtaisong A, Saewan N. Utilization of carboxymethyl chitosan in cosmetics. *Int J Cosmet Sci* 2014;36:12–21. <https://doi.org/10.1111/ics.12102>.
- [49] Mourya VK, Inamdar NN, Tiwari A. Carboxymethyl chitosan and its applications. *Adv Mater Lett* 2010;1:11–33. <https://doi.org/10.5185/amlett.2010.3108>.
- [50] Konduri MK, Kong F, Fatehi P. Production of carboxymethylated lignin and its application as a dispersant. *Eur Polym J* 2015;70:371–83. <https://doi.org/10.1016/j.EURPOLYMJ.2015.07.028>.
- [51] Schieppati D, Dreux A, Gao W, Fatehi P, Boffito DC. Ultrasound-assisted carboxymethylation of LignoForce Kraft lignin to produce biodispersants. *J Clean Prod* 2022;366:132776. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132776>.
- [52] Aldajani M, Alipoormazandarani N, Fatehi P. Two-Step Modification Pathway for Inducing Lignin-Derived Dispersants and Flocculants. *Waste and Biomass Valorization* 2022;13:1077–88. <https://doi.org/10.1007/s12649-021-01579-8>.

- [53] Zhang T, Zhou J, Li H, Ma J, Wang X, Shi H, et al. Stable lignin-based afterglow materials with ultralong phosphorescence lifetimes in solid-state and aqueous solution. *Green Chem* 2023;25:1406–16. <https://doi.org/10.1039/d2gc04370j>.
- [54] Yu F, You Z, Ma Y, Liu H, Wang Y, Xiao Z, et al. Modification with carboxymethylation-activated alkali lignin/glutaraldehyde hybrid modifier to improve physical and mechanical properties of fast-growing wood. *Wood Sci Technol* 2023;57:583–603. <https://doi.org/10.1007/s00226-023-01465-7>.
- [55] Du B, Chai L, Zheng Q, Liu Y, Wang X, Chen X, et al. Designed synthesis of multifunctional lignin-based adsorbent for efficient heavy metal ions removal and electromagnetic wave absorption. *Int J Biol Macromol* 2023;234:123668. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123668>.
- [56] Ding Z, Qiu X, Fang Z, Yang D. Effect of Molecular Weight on the Reactivity and Dispersibility of Sulfomethylated Alkali Lignin Modified by Horseradish Peroxidase. *ACS Sustain Chem Eng* 2018;6:14197–202. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02826>.
- [57] Hopa DY, Fatehi P. Using sulfobutylated and sulfomethylated lignin as dispersant for kaolin suspension. *Polymers (Basel)* 2020;12:11–4. <https://doi.org/10.3390/POLYM12092046>.
- [58] Zhang B, Yang D, Wang H, Qian Y, Huang J, Yu L, et al. Activation of Enzymatic Hydrolysis Lignin by NaOH/Urea Aqueous Solution for Enhancing Its Sulfomethylation Reactivity. *ACS Sustain Chem Eng* 2019;7:1120–8. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04781>.
- [59] Yang R, Tang Q, Qian Y, Pang Y, Yang D, Zheng D, et al. Preparation of sulfomethylated lignin grafted by pyrrolidone for utilization as a dispersant in nano pigment paste. *Ceram Int* 2023;49:16578–86. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.015>.

- [60] Jiao GJ, Ma J, Li Y, Jin D, Zhou J, Sun R. Removed heavy metal ions from wastewater reuse for chemiluminescence: Successive application of lignin-based composite hydrogels. *J Hazard Mater* 2022;421:126722. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126722>.
- [61] Sen S, Patil S, Argyropoulos DS. Methylation of softwood kraft lignin with dimethyl carbonate. *Green Chem* 2015;17:1077–87. <https://doi.org/10.1039/C4GC01759E>.
- [62] Lee JH, Kim TM, Choi IG, Choi JW. Phenolic hydroxyl groups in the lignin polymer affect the formation of lignin nanoparticles. *Nanomaterials* 2021;11:1–13. <https://doi.org/10.3390/nano11071790>.
- [63] Xi Y, Yang D, Liu W, Qin Y, Qiu X. Preparation of porous lignin-derived carbon/carbon nanotube composites by hydrophobic self-assembly and carbonization to enhance lithium storage capacity. *Electrochim Acta* 2019;303:1–8. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.01.094>.
- [64] Kristensen SB, van Mourik T, Pedersen TB, Sørensen JL, Muff J. Simulation of electrochemical properties of naturally occurring quinones. *Sci Rep* 2020;10:1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-70522-z>.
- [65] Khetan A. High-Throughput Virtual Screening of Quinones for Aqueous Redox Flow Batteries: Status and Perspectives. *Batteries* 2023;9:24. <https://doi.org/10.3390/batteries9010024>.
- [66] Sun T, Zhang W, Nian Q, Tao Z. Molecular Engineering Design for High-Performance Aqueous Zinc-Organic Battery. *Nano-Micro Lett* 2023;15:1–14. <https://doi.org/10.1007/s40820-022-01009-x>.
- [67] Ding Y, Xie L, Zhang Y, Chen X, Niu Y, Xu J, et al. Carbon quantum dots modified small molecular quinone salt as cathode materials for sodium-ion batteries. *J Electroanal Chem* 2023;928:117054. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.117054>.

- [68] Adamczyk J, Beisl S, Amini S, Jung T, Zikeli F, Labidi J, et al. Production and properties of lignin nanoparticles from ethanol organosolv liquors-influence of origin and pretreatment conditions. *Polymers (Basel)* 2021;13:1-13. <https://doi.org/10.3390/polym13030384>.
- [69] Beisl S, Friedl A, Miltner A. Lignin from micro- To nanosize: Applications. *Int J Mol Sci* 2017;18:2367. <https://doi.org/10.3390/ijms18112367>.
- [70] Chen Y, Zheng K, Niu L, Zhang Y, Liu Y, Wang C, et al. Highly mechanical properties nanocomposite hydrogels with biorenewable lignin nanoparticles. *Int J Biol Macromol* 2019;128:414-20. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.01.099>.
- [71] Yang D, Wu X, Qiu X, Chang Y, Lou H. Polymerization reactivity of sulfomethylated alkali lignin modified with horseradish peroxidase. *Bioresour Technol* 2014;155:418-21. <https://doi.org/10.1016/j.BIORTECH.2013.12.017>.
- [72] Witzler M, Alzagameem A, Bergs M, Khaldi-Hansen B El, Klein SE, Hielscher D, et al. Lignin-derived biomaterials for drug release and tissue engineering. *Molecules* 2018;23:1-22. <https://doi.org/10.3390/molecules23081885>.
- [73] Gupta AK, Mohanty S, Nayak SK. Synthesis, Characterization and Application of Lignin Nanoparticles (LNPs). *Mater Focus* 2015;3:444-54. <https://doi.org/10.1166/mat.2014.1217>.
- [74] Ma R, Guo M, Zhang X. Recent advances in oxidative valorization of lignin. *Catal Today* 2018;302:50-60. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.101>.
- [75] Gellerstedt G, Agnemo R, Gellerstedt G. The reactions of lignin with alkaline hydrogen peroxide, Part II. *Acta Chem Scand* 1980:337-42.
- [76] Antonino LD, Gouveia JR, de Sousa Júnior RR, Garcia GES, Gobbo LC, Tavares LB, et al. Reactivity of aliphatic and phenolic hydroxyl groups in kraft lignin

- towards 4,4' mdi. *Molecules* 2021;26:1–12.
<https://doi.org/10.3390/molecules26082131>.
- [77] Ramakoti B, Dhanagopal H, Deepa K, Rajesh M, Ramaswamy S, Tamilarasan K. Solvent fractionation of organosolv lignin to improve lignin homogeneity: Structural characterization. *Bioresour Technol Reports* 2019;7:100293.
<https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100293>.
- [78] Izaguirre N, Robles E, Llano-Ponte R, Labidi J, Erdocia X. Fine-tune of lignin properties by its fractionation with a sequential organic solvent extraction. *Ind Crops Prod* 2022;175:114251.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114251>.
- [79] Rawle A. The importance of particle sizing to the coatings industry Part 1 : Particle size measurement. *Adv Colour Sci Technol* 2002;5:1–12.
- [80] Liu ZH, Hao N, Shinde S, Olson ML, Bhagia S, Dunlap JR, et al. Codesign of Combinatorial Organosolv Pretreatment (COP) and Lignin Nanoparticles (LNPs) in Biorefineries. *ACS Sustain Chem Eng* 2019;7:2634–47.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05715>.
- [81] Österberg M, Sipponen MH, Mattos BD, Rojas OJ. Spherical lignin particles: A review on their sustainability and applications. *Green Chem* 2020;22:2712–33. <https://doi.org/10.1039/d0gc00096e>.
- [82] Hulsmans A, Joris K, Lambert N, Rediers H, Declerck P, Delaedt Y, et al. Evaluation of process parameters of ultrasonic treatment of bacterial suspensions in a pilot scale water disinfection system. *Ultrason Sonochem* 2010;17:1004–9. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.10.013>.
- [83] Zeng J, Zhang D, Liu W, Huang J, Yang D, Qiu X, et al. Preparation of carboxymethylated lignin-based multifunctional flocculant and its application for copper-containing wastewater. *Eur Polym J* 2022;164:110967. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110967>.

- [84] Chen K, Lei L, Lou H, Niu J, Yang D, Qiu X, et al. High internal phase emulsions stabilized with carboxymethylated lignin for encapsulation and protection of environmental sensitive natural extract. *Int J Biol Macromol* 2020;158:430–42. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.106>.
- [85] Holtman KM, Chang H, Jameel H. Quantitative ¹³C NMR Characterization of Milled Wood Lignins Isolated by Different Milling Techniques Quantitative ¹³C NMR Characterization of Milled Wood Lignins Isolated by Different Milling Techniques 2006. <https://doi.org/10.1080/02773810600582152>.
- [86] Chen CL, Robert D. Characterization of lignin by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. *Methods Enzymol* 1988;161:137–74. [https://doi.org/10.1016/0076-6879\(88\)61017-2](https://doi.org/10.1016/0076-6879(88)61017-2).

6. LIGNIN-CARBON COMPOSITES

6.1. MOTIVATION

Recent efforts for the transition to more sustainable energy sources like wind or solar energy create an urge to also focus on obtaining not only green materials but also improved performances. Lithium-ion batteries (LIBs) along with supercapacitors (SCs) are considered to be key devices for the transition to more sustainable practices, and carbon materials fulfill sustainability requirements like abundance, low cost, high energy density, and long cycle life [1].

Lignin-based electrode materials are gaining interest due to their sustainability and high availability. Most of the works of lignin incorporation into batteries are based on its conversion into carbon materials and substitution of the currently used non-renewable fossil-based carbons [2]. Lignin is a promising candidate for its high carbon content and unique aromatic nature. Moreover, by modulating its structure, different carbon materials can be obtained and diverse needs for different types of batteries can be fulfilled. Porous carbons derived from lignin have been fabricated as active materials of electrodes [3]. Lignin-derived carbons have also been used as active materials for SCs [4], and different activation processes have been explored such as, carbonization and combinations with polymers like polyacrylonitrile (PAN) or different metal oxides [5]. While previous research in this domain has primarily centered around the production of carbonaceous materials derived from lignin, there is a growing interest in exploring novel approaches that utilize non-carbonized lignin as an additive or component in composites. This shift in focus is driven by the desire for less energy-intensive processes, opening new perspectives for using the potential of lignin in energy storage applications [6].

Composite or hybrid materials combining other carbonaceous materials or conducting polymers with lignin for enhanced properties have been

produced and studied in many research works. Depending on their targeted application, different properties are needed. Nevertheless, one common characteristic of enhanced properties of carbon materials is their specific surface area (SSA). The porosity is a key factor for the battery performance, as it eases the diffusion kinetics and strengthens the conductivity network of the conductive ions [7]. Activated carbon (AC) is a commonly used material for this reason, but different methodologies have been carried out to increase the SSA and pore size distribution (PSD), for a further enhanced specific capacitance. AC is used for many different applications, ranging from adsorbents to Energy Storage (ES) devices, all needing high SSA for better performance. It is also relatively inexpensive, stable, and easily processable. Several methods have been carried out to increase the SSA of AC. The most widely spread is the treatment with HNO_3 . This treatment not only increases the porosity of the surface of the material but also increases the oxygen-containing functional groups, subsequently enhancing its performance [8–10]. Although the SSA plays an important role in the improvement of the capacity, it does not necessarily mean that all the pores will be electrochemically accessible in contact with the electrolyte. Indeed, the type of pore plays an important role, since mesopores (2-50 nm wide pores) can absorb more and larger ions than micropores (<2 nm wide pores) [11]. Nevertheless, micropore-sized carbon SCs have been proven to contribute to charge storage by absorbing electrolyte ions bigger than the pores of the carbon [12].

Another approach for enhanced carbon SCs is the fabrication of hybrid materials or composites. Double-layer (DL) carbon materials have been combined with pseudocapacitance materials to expand their capacitance with the addition of Faradaic processes happening on the redox groups of the materials [13]. A sustainable approach to the synthesis of hybrid materials is the incorporation of lignin into AC materials. Lignin is the

second most abundant polymer on earth and is considered a plausible substitute for many materials, such as ES device materials. It is regarded to be a pseudocapacitance material due to the hydroquinone/quinone moieties present in its molecules. Combining these lignin properties with the non-Faradaic processes happening in AC, more sustainable materials with enhanced capacitance can be obtained. Therefore another current target in the development of novel ES device materials is achieved by using inexpensive, abundant, and efficient materials for the change to more sustainable practices and energy [14].

From the different ES devices in the market and under development, SCs have gained significance in the last decades [15]. SCs, along with LIBs, are among the most promising devices for the energy transition [16]. They are usually used in cases where high currents are needed, but they have low capacitance, and therefore, can only be used for short times. SCs have a greater capacity than other devices and can also be recharged without damage, filling the gap between capacitors and conventional batteries [17].

SC electrodes are mainly based on carbonaceous materials that possess high surface area and appropriate pore-size distribution for the necessary capacitance. Many works are focusing on the development of novel materials with enhanced properties for this application, due to the estimated high demand [18]. Like in the case of batteries, lignocellulosic materials, especially lignin, are making their way to be considered as a feasible alternative. Lignin-derived carbons have been used as active materials for SCs [4,19], and studies focusing on different activation processes have been carried out, along with carbonization and combinations with polymers like PAN or different metal oxides [5].

Alternatively to SCs, LIBs are the main devices used and are expected to grow in demand as power resources in transport and consumer electronics

increase. Since the high energy density and power energy present in this type of battery have been unmatched so far, LIBs have been the focus of development for increased capacity materials [20].

Graphite (G) is widely employed as cathode and anode material in LIBs. While for cathode materials a more varied material range has been employed, graphite reaches up to 98% of the LIB anode material market. This is due to the low cost, abundance, high energy density, and long life cycles [21]. However, due to the high demand expected, numerous works to enhance the already interesting graphite properties are thoroughly encouraged. Graphite is formed by graphene layers linked by van der Waals forces. These interactions are weak and therefore, different ions can easily be intercalated in the interlayers [1]. Numerous studies have been published on the synthesis of graphene, some of them specifically emphasizing the exfoliation of oxidized graphite (GO) using ultrasound (US) forces [22–25].

The obtaining of graphene oxide composites or hybrid materials to get materials with better performance has been explored. For instance, magnetite nanoparticles were installed on graphene oxide for enhanced adsorption of heavy metal ions [26] and SnO₂ nanoparticles were loaded in GO for better capacitance as anode materials in LIBs [27]. These works are based on the same principle, which implies the utilization of US forces not only to insert new particles with diverse functionalities but also to exfoliate the GO to obtain at least partially separated sheets (graphene oxide sheets). Recently, more sustainable alternatives have been explored, based on the implementation of renewable materials like lignin [28].

Several works have been carried out to enhance the performance of graphitic materials by the incorporation of lignin molecules or lignin-derived molecules. For instance, lignosulfonates (LS) have been extensively studied as an alternative or combining material for energy storage materials.

Liu et al. 2019 [29] combined LS with graphite by ball milling and centrifugation to obtain a hybrid material that was posteriorly used as an electrode. Similarly, reduced GO was combined with lignin in a solution and mixed at 60 °C for 12 h [30]. Additionally, lignin-graphite hydrogels and aerogels were produced, both with LS [31] and alkali lignin (AL) [32] to use as electrodes in SCs. Alternatively, synthetically polymerized lignin, using lignin-derived aromatic monomers, has been combined with GO for a higher specific capacitance [33].

Like the SnO₂-graphene oxide [27] or magnetite-graphene oxide composites [26], AL has alternatively been used as an exfoliating agent for graphene obtaining. Since the graphene market is more varied and with higher value, more sustainable procedures for graphene production have been considered to substitute the traditionally used chemical vapor deposition (CVD), expensive and complex [34]. Therefore, the production of graphene from graphite through exfoliation is gaining interest as an alternative pathway. Thermal exfoliation exposes the GO precursor to high temperatures (around 550 °C), decomposing the oxygen groups and breaking the Van der Waals forces [35]. However, the high energy demands due to the high temperatures needed still require better alternatives like vacuum exfoliation, which reduces the required temperature to 200 °C, electrochemical exfoliation, or liquid-phase exfoliation (LPE). This last method is gaining interest due to its low cost, scalability, and eco-friendliness [36]. US forces are used to introduce other particles as defects, disrupting sp² bonds of the GO and altering the physical properties until the sheets get separated and graphene is obtained [28]. Depending on the severity of the process, totally or partially exfoliated graphene sheets or blocks can be obtained. During this process, the addition of other compounds to the solution can facilitate intercalation, leading to the formation of hybrid materials that possess not only exfoliated

characteristics but also modified properties. Applications for these materials can range from oil-water separation [37], adhesives [38], heterogeneous electrochemical biosensors [39], and different battery materials [40–42].

6.2. OBJECTIVES

The lignins employed in all the already published works for the development of ES materials are LS, or alternatively Kraft lignins. However, keeping in mind the utilization and implementation of green processes to obtain more ecological materials, the organosolv method is the most sustainable lignin isolation process. It promotes an integral biorefinery product valorization, whereas LS, although being water soluble and interesting due to its convenient properties for its incorporation in different processes, is obtained from an obsolete procedure [43]. Nevertheless, no work implementing OL can be found in the literature to the best of our knowledge. Therefore, a novel approach to implementing OL into AC and comparing the analog materials with KL has been carried out. Figure 6.1 shows the procedure followed for the obtaining of the lignin-activated carbon (L-AC) hybrid materials.

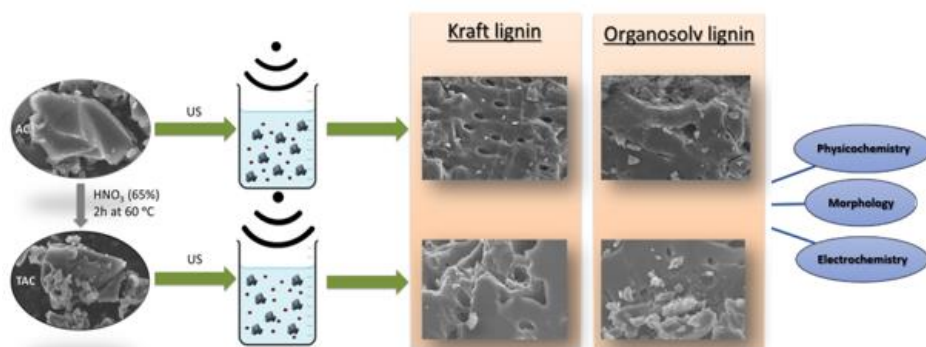


Figure 6.1. Graphical abstract of the procedure followed for the obtaining and characterization of L-AC hybrid materials.

Alternatively, partially exfoliated graphene blocks with intercalated lignin particles (L-G) were synthesized (both with KL and OL), obtained by ultrasonic-assisted liquid phase exfoliation (UALPE), shown in Figure 6.2.

The chemical and electrochemical characterization of the hybrid materials obtained with AC and G were carried out to assess the effectiveness of the treatment with the lignins and the carbon materials, verify their presence in the hybrid materials synthesized, and observe an enhanced electrochemical performance.

This study aims to fill the existing research gap by examining the specific roles and effects of these lignin variants in the context of hybrid material development and their subsequent implications on electrochemical performance.

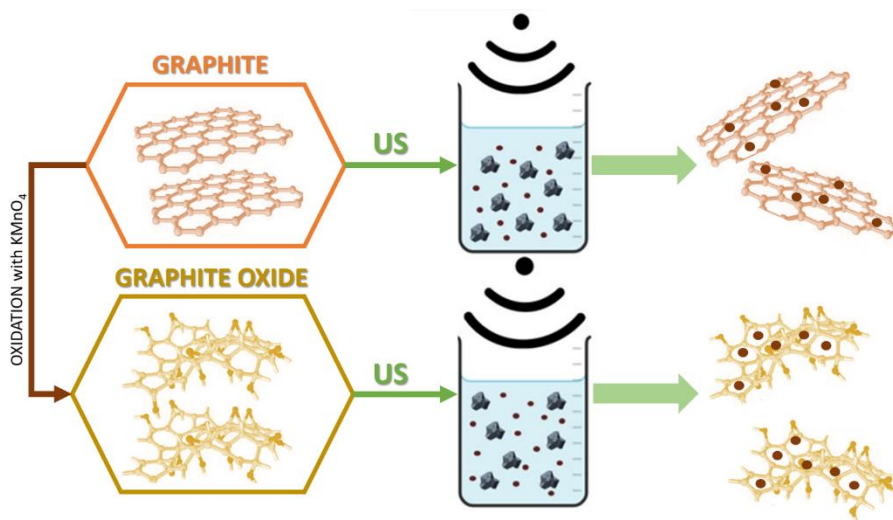


Figure 6.2. Graphical abstract of the procedure followed for the obtaining and characterization of L-G hybrid materials.

6.3. METHODOLOGY

6.3.1. TREATMENT OF ACTIVE CARBON AND GRAPHITE

The treatment of activated carbon followed was the one stated by Zhou et al. 2019 [44]. Firstly, AC was milled, and then concentrated HNO₃ (65%) was added until a 1 g/L concentration solution was obtained. The solution was heated to 80 °C and stirred at 200 rpm for 2 h. Once the reaction was finished, the product was filtered and washed under vacuum using distilled water and a 0.22 μm pore diameter nylon filter. The obtained washed product, treated active carbon (TAC), was dried overnight in an oven at 60 °C.

Graphite powder was oxidized following the procedure by Hummers et al. 1958 [45] with slight modifications [45]. Briefly, 1 g of graphite, 0.5 g of NaNO₃, and 23 mL of 66° H₂SO₄ were added to an ice bath under vigorous agitation. 3 g of KMnO₄ were added slowly, without exceeding 20 °C. The ice bath was removed, and the temperature was increased to 35 °C for 30 minutes. 46 mL of H₂O were added, and the solution was treated with 3% H₂O₂ until an intense yellow color was achieved. The suspension was filtered and washed 3 times with a total of 140 mL of water. The product, GO, was dispersed to about 5% concentration and centrifuged and dried at 60 °C overnight.

6.3.2. PREPARATION OF LIGNIN-ACTIVE CARBON AND LIGNIN-GRAPHITE COMPOSITES

The surface deposition of KL and OL onto AC, TAC, G, and GO was carried out following the procedure described by Zhou et al. (2019) [14]. Briefly, 200 mg of lignin (KL or OL) and 20 mg of AC, TAC, G, or GO were added to a 40 mL acetone/H₂O solution (7:3 v/v), combining the materials appropriately

to obtain the following combinations: AC-KL, AC-OL, TAC-KL, and TAC-OL, and G-KL, G-OL, GO-KL, and GO-OL. The solutions were treated in an ultrasound water bath for 15 min. The products were centrifuged before filtering and washed with another 40 mL of the previously mentioned acetone/water solution. The filtrate was further sonicated for another 15 minutes before centrifuging and filtering again. The solid product was dried overnight in an oven at 60 °C.

6.3.3. PHYSICOCHEMICAL AND MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION

Physicochemical characterization methods like FTIR, EA and XPS were employed, along with AFM and SEM microscopies and BET method for the morphological properties determination, and DLS for particle stability measurements. The methodologies followed are explained in Annex I.

6.3.4. ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION

Electrochemical measurements to determine the performance were carried out using the three-electrode glass cell configuration. Cyclic Voltammetry (CV), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Galvanostatic Charge Discharge (GCD) measurements were performed with the parameters set at the values stated in Annex I, and polarization processes, specific capacitance values, and information about porosity were obtained.

6.4. RESULTS

6.4.1. PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION

FTIR spectra were recorded for the verification of the HNO₃ treatment of activated carbon and the deposition of the lignins on the surfaces of the carbons. Figure 6.3 shows the spectra of AC and TAC, as well as the

composites obtained (AC-KL, AC-OL, TAC-KL, and TAC-OL) and the lignins (KL and OL).

From the spectra, an increment on the intensity can be observed from AC to TAC in the bands in 1700 and 1100 cm^{-1} , wavelengths attributed to C=O stretching and C-N stretching respectively, verifying the oxidation reaction and functionalization of the carbon surface with O and N. This was due to the treatment with concentrated HNO_3 , which is a strong oxidizing agent that reacts with carbon yielding oxidized carbon, with different structure and properties. The main functional groups are the carboxyl (-COOH), carbonyl (-C=O) and nitro (-NO₂) groups, whose associated bands were observed to have increased in the FTIR analysis [46].

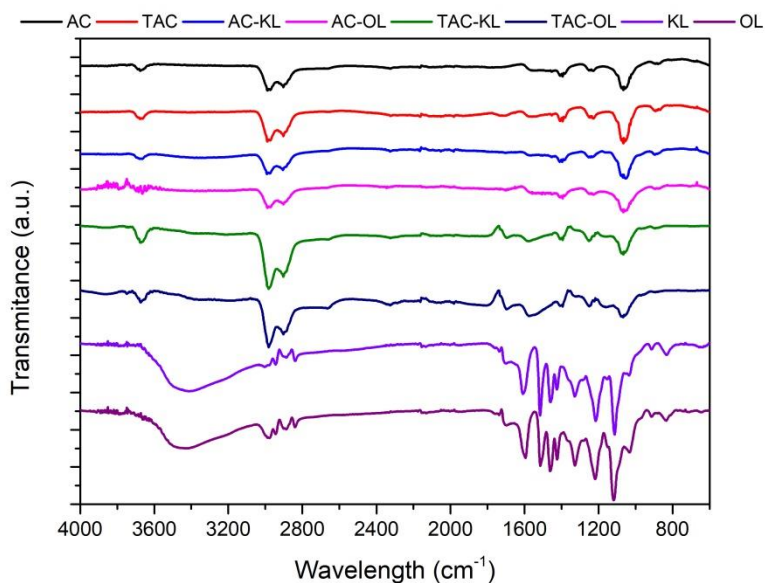


Figure 6.3. FTIR spectra of lignin-active carbon composites.

The characteristic bands of the lignins (KL and OL) and both carbons (AC and TAC), as well as their combination of bands at AC-KL, AC-OL, TAC-KL, and TAC-OL, corroborate that the treatment of the carbon enhances the

deposition of further molecules, in this case lignin, since the characteristic bands attributed to lignin are more intense in TAC-KL and TAC-OL than in AC-KL and AC-OL: O-H stretching band at 3400 cm^{-1} , C=O stretching at 1700 cm^{-1} , COO⁻ stretching at 1620 cm^{-1} , and C-O-C stretching at 1200 cm^{-1} [14,47,48]. It can be concluded that the spectra verify both the oxidation of activated carbon by the reaction with HNO₃ and the insertion of lignin particles onto the surface of the carbon by US treatment due the increment of the bands associated with lignin in the composite spectra.

Figure 6.4 shows the FTIR spectra obtained for G, its oxidized analog, GO, and the hybrid materials obtained when treated with KL and OL (G-KL, G-OL, GO-KL, and GO-OL). The oxidation reaction can be confirmed by observing a significant increase in the intensity of the main bands associated with oxidant functional groups from pristine graphite to graphene oxide, at 3400 cm^{-1} and 1700 cm^{-1} . Moreover, it was confirmed that the oxidation of graphite promoted the further deposition of both KL and OL particles, due to the more intense bands associated with the mentioned compounds.

Nevertheless, the mechanism by which the lignin particles attach to G or GO is presumed to be different. This difference is primarily shown by the band intensity fluctuations attributed to O-H stretching vibrations. Knowing this, the mechanism of the interaction can also be deduced. When lignin particles are introduced in the GO dispersion solution, functional groups present in KL and OL tend to interact with the OH groups of the GO, creating chemical bonds. Since G does not contain OH groups, the interactions created with the lignins are primarily based on physical interactions, promoted by the US treatment, which are considerably weaker than the chemical bonds created with the GO. Alternatively, the oxidation reaction highly increased the content of OH groups in GO particles, enabling further interactions with lignin particles, both by the previously mentioned physical, and new chemical interactions. This promotes further lignin content in GO-KL and

GO-OL samples, compared to G-KL and G-OL, with more intense bands at 2900 cm^{-1} , attributed to methyl and methylene C-H stretching vibrations, and different aromatic skeletal vibrations belonging to the lignins in the range of $1000\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$.

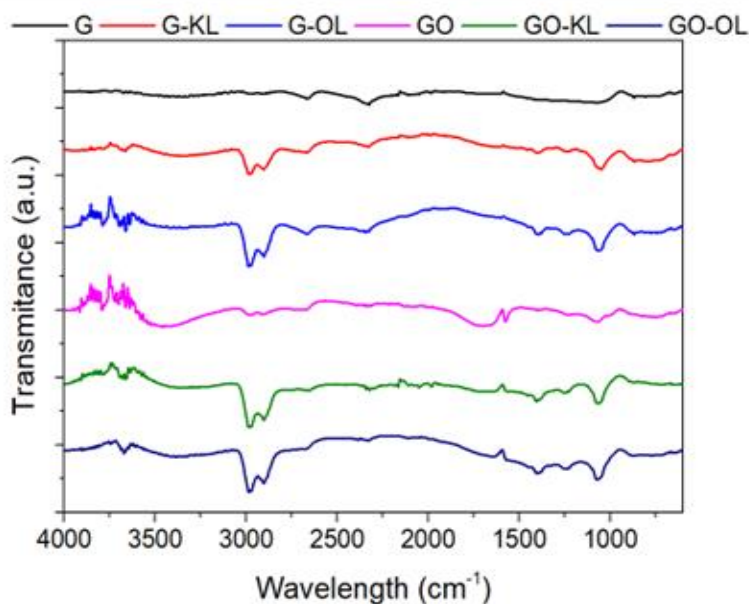


Figure 6.4. FTIR spectra of lignin-graphite composites.

Results obtained from the EA technique for the L-AC composites are shown in Figure 6.5. The main elements composing these materials were quantified (C, H, N, S, and O) and used for oxidation treatment and lignin deposition verification. It can be observed that AC is composed mainly of C, with almost 90% of the total composition, followed by O, with a little over 10% of the total composition. The other elements found (N, H and S) were minor. After the treatment of HNO_3 , it can be seen that oxygen content considerably increased to over 30% of the total composition, results that match with the ones obtained in other works [49].

N content also increased, due to the insertion of N functional groups into the surface, as verified by FTIR spectra. With the deposition of KL and OL into the AC surface, some other changes in the composition can also be observed. In the case of AC-KL, sulfur content considerably increased, due to the sulfur functional groups present in KL, resulting from the lignin isolation process carried out in the industry. H content also showed a slight increase, although it was less noticeable, considering lignin's predominantly carbonaceous composition. Lignin, however, had a higher H content than AC in comparison. A similar trend can be observed with OL, but without the increase in S content, as the isolation of organosolv lignin does not imply the use of sulfur compounds. The insertion of KL and OL into the TAC particles, however, did not show a significant difference, since the C, O, and N content maintained relatively similar. Nevertheless, the overall change of the composites' composition were also verified by EA.

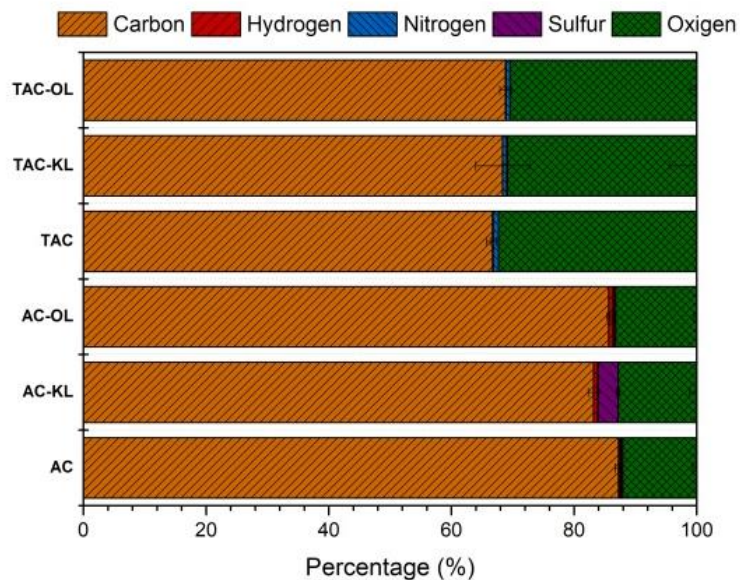


Figure 6.5. Elemental composition of the L-AC composites.

Figure 6.6. shows the EA results obtained for L-G hybrid materials, which also validate the effectiveness of the treatments. From one side, the oxidation reaction greatly increased the oxygen content of the graphite, starting from 100% C in G to almost 30% O content in GO, with an additional 3% of S obtained as a residue from the reaction with H_2SO_4 . The addition of KL into G increased the O content, while for the GO-KL sample, the O content did not fluctuate, as GO and KL had similar oxygen contents. With the addition of OL, nevertheless, the O content did not significantly increase. G-OL maintained a similar composition to G, while GO-OL decreased a little on the O composition compared to GO. This might be due to the fewer amounts of oxygen groups in OL compared to KL, as it is a lignin with higher molecular weight, and therefore, less OH content.

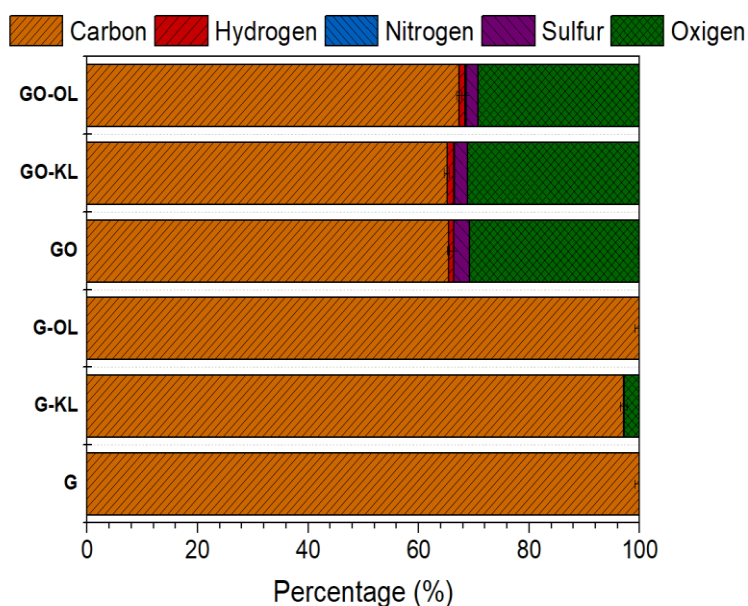


Figure 6.6. Elemental composition of the L-G hybrid materials.

Quantitative XPS analysis was carried out to verify the results obtained for the L-AC samples from FTIR and EA, as well as to observe the different linkages present in the surface of the samples. Table 6.1 shows the atomic

composition of the selected samples, while Figure 6.7 depicts the XPS surveys. It can be observed that AC was mainly composed of C atoms, a proportion that diminished after acid treatment and further decreased with lignin deposition. C content decreased from 88.2% to 78.8% and 67.6% respectively, almost proportionally increasing the O content. Although the results are in concordance with the ones obtained in EA, a higher proportion of O was obtained with XPS. This is due to the higher amount of lignin present in the surface, as analyzed by XPS, rather than the whole sample, which was analyzed by EA.

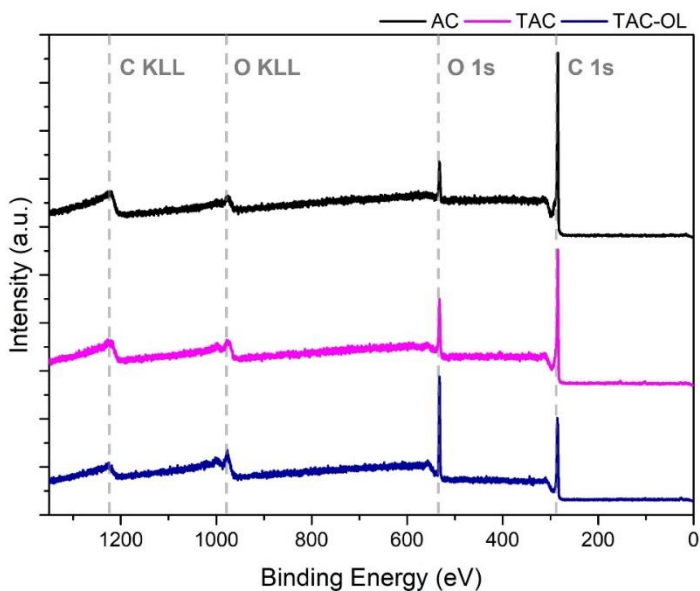


Figure 6.7. XPS of the selected samples (AC, TAC and TAC-OL).

In terms of the differences in linkages, C 1s and O 1s linkages are depicted and deconvoluted in Figures 6.8 and 6.9. As a consequence of the reduced C content, the intensity of the C 1s peak decreased throughout the process. The peak attributed to the O-C=O linkage at 288 eV remained similar in all samples. However, the presence of the C-O-C linkage (at 286 eV) increased

with the acid-treatment and the subsequent OL deposition, reaching proportions similar to those of C-C (at 284 eV) and C-O-C linkages [50].

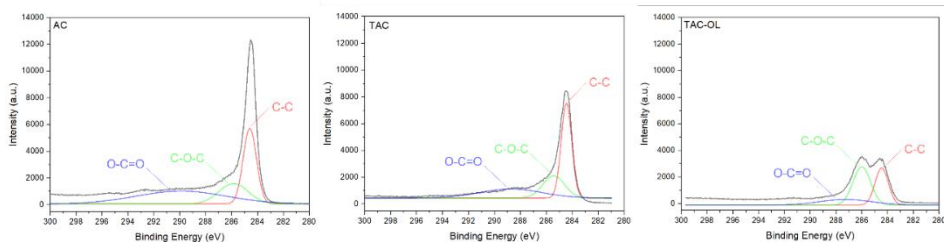


Figure 6.8. XPS high-resolution scan of C1s orbital for the samples AC, TAC and TAC-OL, with peak-deconvolution.

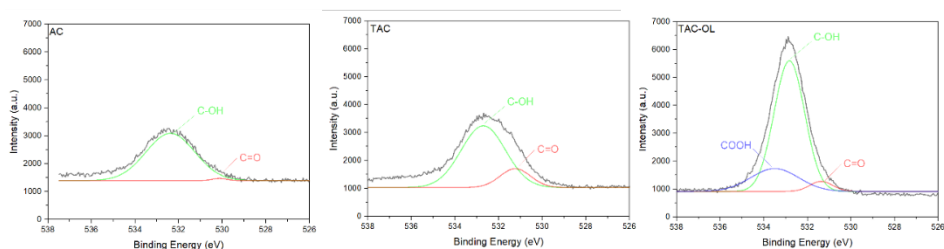


Figure 6.9. XPS high-resolution scan of O1s orbital for the samples AC, TAC and TAC-OL, with peak-deconvolution.

On the other hand, the O 1s spectra shown in Figure 6.9 showed a corresponding increase in intensity due to its higher presence. AC sample displayed an O 1s peak that belonged almost completely to the C-OH linkage at 533 eV, with a minimum presence of C=O at 530 eV. Both of these peaks increased their intensity in TAC, particularly with a more considerable presence of C=O. However, upon the incorporation of OL, this functional group slightly decreased, probably due to new linkages formed between TAC and OL, leading to a vast increase in C-OH linkage. This presence more than doubled compared to the initial AC sample. Additionally, the incorporation of the new COOH linkage at 534 eV occurred [36]. These two linkages are very common in lignin molecules, which confirms the successful deposition of lignin on TAC surface.

Table 6.1. The chemical composition (atomic %) of the surface of the selected samples (AC, TAC and TAC-OL) measured by quantitative XPS.

Sample	C (%)	O (%)	N* (%)	Si* (%)
AC	88.2	11.3		0.5
TAC	78.8	19.5	0.8	0.8
TAC-OL	67.6	31.9		0.6

*Estimated value, near-noise spectra

6.4.2. MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION

The adsorption isotherms obtained at the very low relative pressures were recorded and shown in Figure 6.10. The results revealed that the N₂ adsorption at the lowest P/P₀ happened at the smallest pores. The higher value of adsorption indicated that the surface of the sample had more pores, suggesting that the specific surface area was higher. It can be observed that the treatments were effective on increasing the SSA, as the values increased from 839.6794 m²/g for the AC sample, to 969.9886 m²/g for the TAC treated with HNO₃ and further to 1103.6504 m²/g for TAC-OL.

Z potential (mV) and particle size (nm) of the L-AC samples are shown in Figure 6.11. Dispersions of 0.5 wt% were prepared, and the pH varied from 2 to 10. Values were recorded at every pH interval. Z potential is related to the surface charge of the molecules. The higher the ZP value a molecule has (both positive and negative) the more stable it is. Moreover, pH also affects particle size. Depending on the medium of the solvent (acidic or basic), the functional groups of the particle's surface may or may not interact with the solvent or ion within, creating bigger or smaller particle suspensions. Z potential values higher than 30 mV (or lower than -30mV) are considered to show incipient stability (shown in blue in Figure 6.11). Values higher than 40 mV are considered to have good stability (shown in green in Figure 6.11). From the results obtained, higher pH values enhanced the stability of the

particles, and when the pH value reached 2, the ZP values of all samples decreased to almost 0 mV, and the particles precipitated. AC particles were the most unstable, having a low ZP in all the pH ranges. When reacted with HNO_3 (TAC) stability improved considerably, probably due to the addition of functional groups that interact with H_2O molecules. However, the particle size also increased drastically. This might be due to the interactions that happened among the functional groups of TAC and with the medium. Carbon particles stabilized even further with the deposition of lignin, especially with OL. Apart from being the most stable, AC-OL and TAC-OL were the smallest in size, followed by AC-KL and TAC-KL, which were slightly bigger. Finally, TAC particles were the biggest ones at high pHs, due to intermolecular interactions created with the solvent, but decreased to around 1000 nm when precipitated at pH 2.

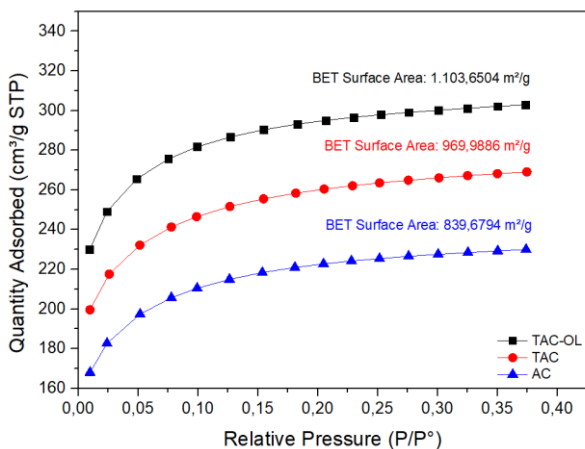


Figure 6.10. Low pressure nitrogen adsorption isotherms of the selected samples (AC, TAC and TAC-OL).

This technique was not carried out in the case of the graphite samples, because of the shape graphite particles have. Since they are not round, the values obtained with DLS would not be significant.

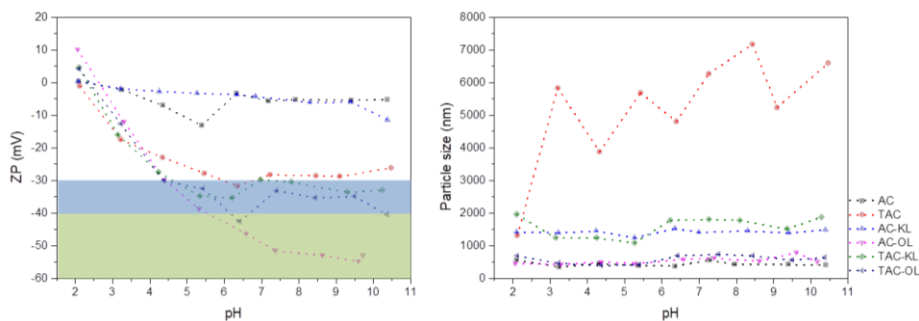


Figure 6.11. Z Potential and particle size values for different pH values.

To understand the morphological properties of the samples, AFM microscopy experiments were carried out. Images of 500x500 nm were recorded and shown in Figures 6.12 and 6.13. Differences in the surfaces of the samples could be observed along with the modifications on the surface due to the treatment and lignin deposition. AC already had a porous surface, where lignin particles deposited after the treatment with US forces. With the HNO_3 treatment, however, a variation on the surface could also be observed, where the porous structure was maintained with considerably smaller pores and an increment in the roughness.

These surface properties and the higher functionalization enabled a further deposition of the lignins, verifying the higher quantity of lignin particles in TAC molecule surfaces observed in AFM analysis. In terms of the difference between KL and OL, KL seemed to be more efficient, since a rougher surface appeared to be obtained. This probably was related to the fact that KL molecules were smaller in size and weight and were more functionalized with OH groups than OL, which had a much milder extraction procedure, and therefore, bigger molecules were obtained, hindering their ability to deposit on the pores and react with the active sites.

In the case of L-G hybrid materials, AFM imaging was also used for the particle size determination. The obtained AFM images are shown in

Figure 6.13. Moreover, the profile of different sections of the samples was measured and plotted in Figure 6.14, and the height values obtained are listed in Table 6.2. Therefore, the exfoliation degree was determined.

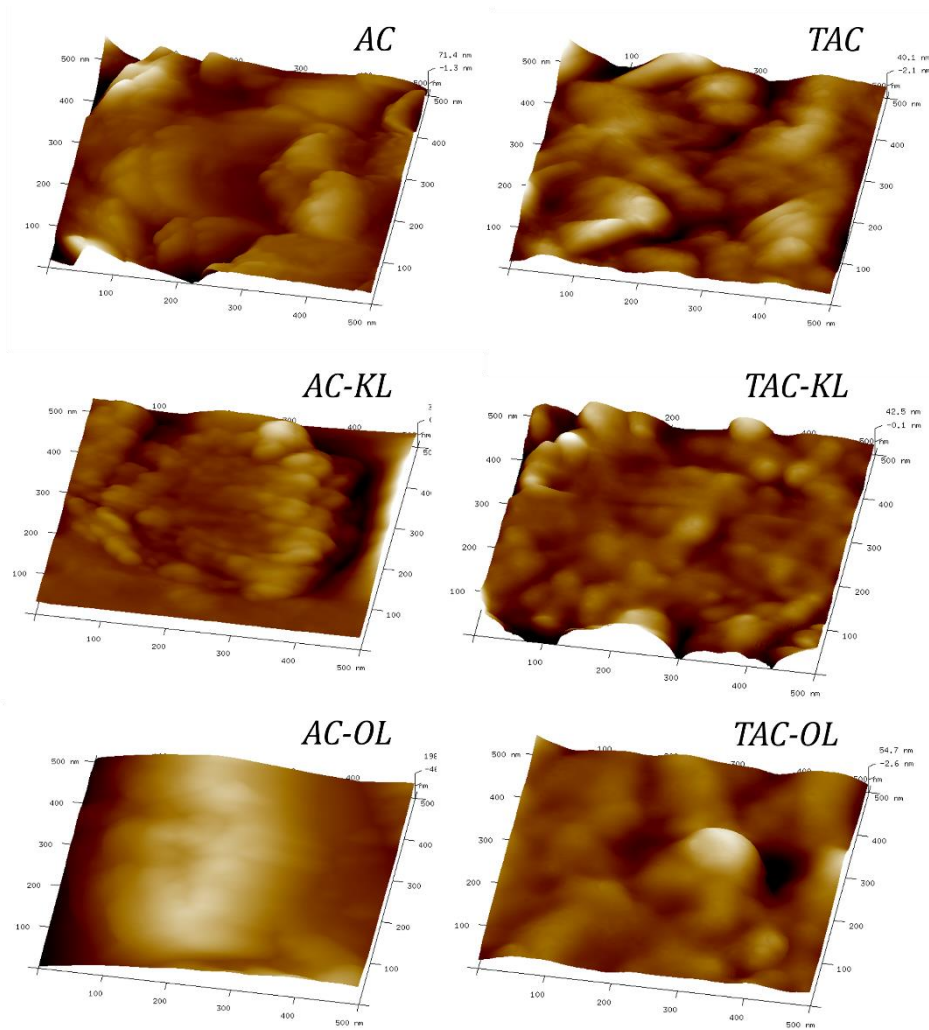


Figure 6.12. AFM images for the lignin-active carbon composites.

In the case of L-G hybrid materials, AFM imaging was also used for the particle size determination. The obtained AFM images are shown in Figure 6.13. Moreover, the profile of different sections of the samples was

measured and plotted in Figure 6.14, and the height values obtained are listed in Table 6.2. Therefore, the exfoliation degree was determined.

US forces have been reported to promote the exfoliation of graphite oxide and the subsequent obtaining of graphene. Recently more sustainable practices have considered the addition of lignin as an exfoliating agent to create more efficient and environmentally friendly graphene production [28].

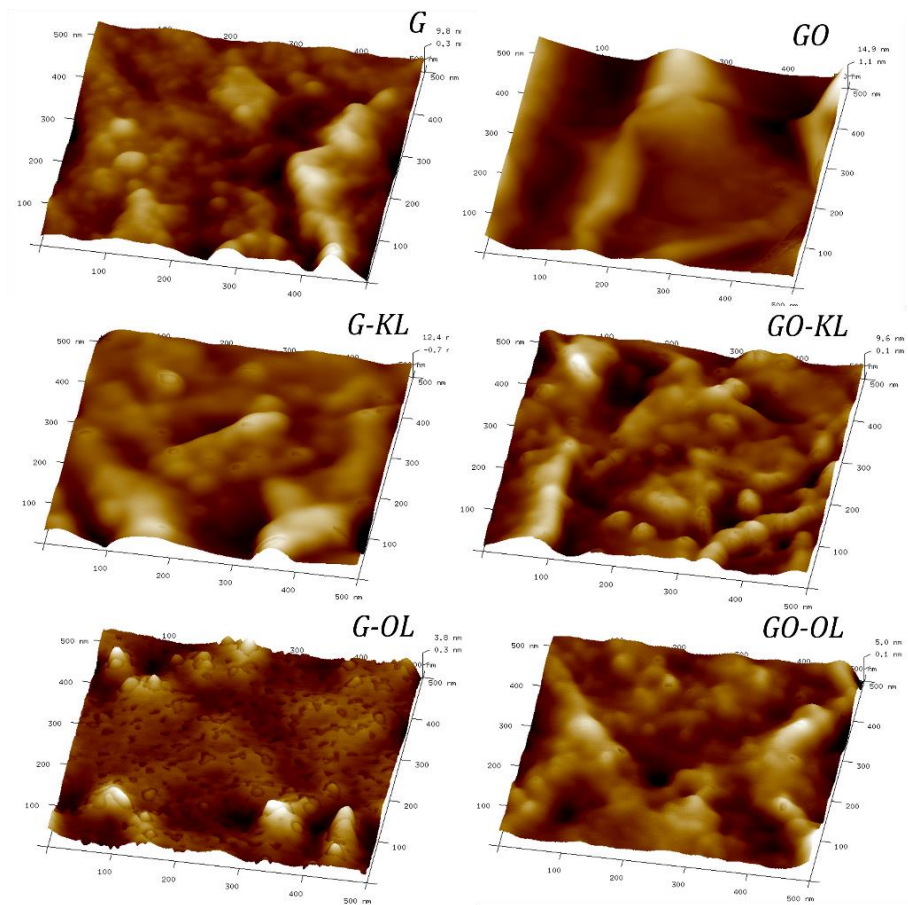


Figure 6.13. AFM images obtained for L-G samples by AFM.

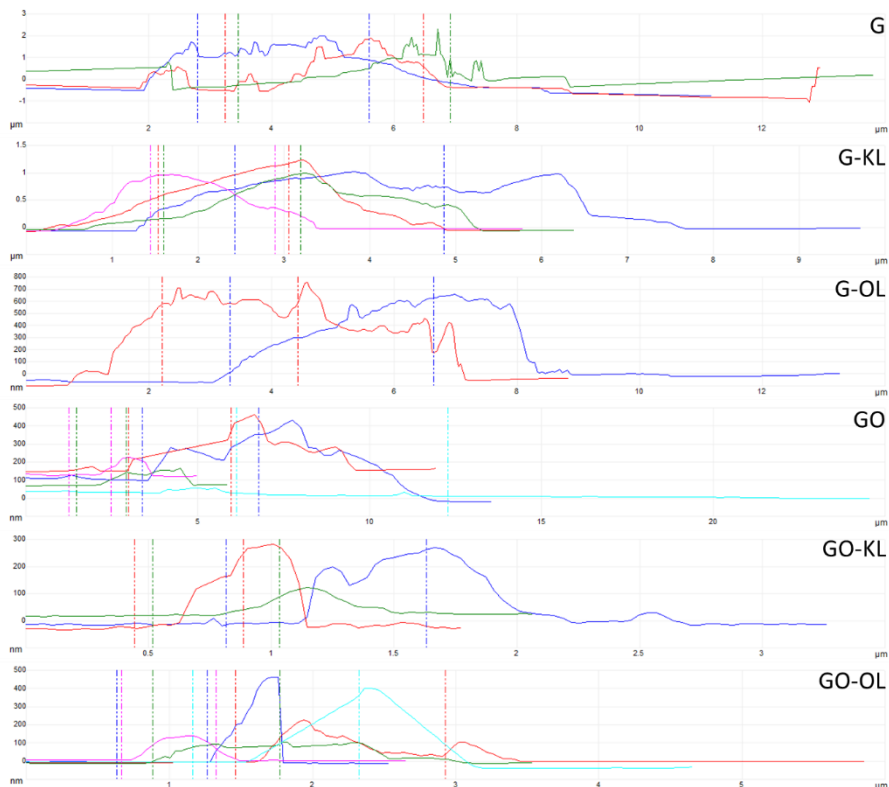


Figure 6.14. Height profiles obtained from AFM of the different L-G samples.

The results obtained from AFM showed the effectiveness of the process. The heights of the particles drastically changed as the different processes were carried out.

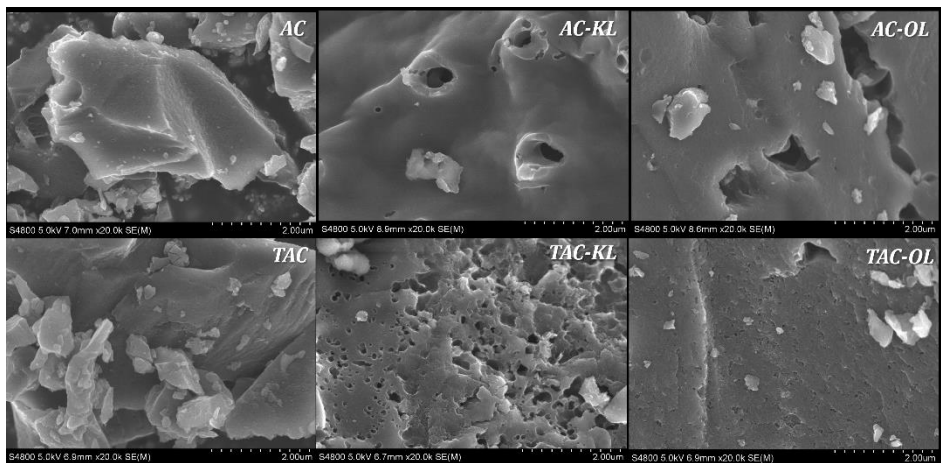
From one side, the oxidation of G highly promoted the exfoliation of the particles. In addition, this chemical reaction enhanced the posterior exfoliation by US forces and lignin as exfoliating agents, obtaining particles of 250 and 300 nm heights for GO-KL and GO-OL compared to the 1000 and 700 nm sized G-KL and G-OL. These results suggest that lignin particles are effective exfoliating agents, able to obtain partially exfoliated G and GO particles with US forces and short times.

Table 6.2. Mean height values of each sample obtained by AFM.

<i>Sample</i>	<i>G</i>	<i>G-KL</i>	<i>G-OL</i>	<i>GO</i>	<i>GO-KL</i>	<i>GO-OL</i>
<i>Height</i>	1500 nm	1000 nm	700 nm	400 nm	250 nm	300 nm

To obtain further morphological insight into the composites, SEM imaging was also carried out. Three images in different scales were obtained for each material type. Figures 6.15 and 6.18 show the images obtained at a 2 μm scale, Figures 6.16 and 6.19 at 5 μm , and Figures 6.17 and 6.20 at 20 μm scales. The Figures 6.15, 6.16, and 6.17 are for L-AC samples, while Figures 6.18, 6.19, and 6.20 are for L-G samples.

It can be observed that the surface of the active carbon becomes rougher. Moreover, with the deposition of KL and OL into the surface of TAC, a considerable increase in the porosity degree can be observed. Table 6.3 lists the porosity values of the composites obtained, when the porous structures could be distinguished.

**Figure 6.15.** SEM images of the L-AC composite surfaces at a scale of 2 μm .

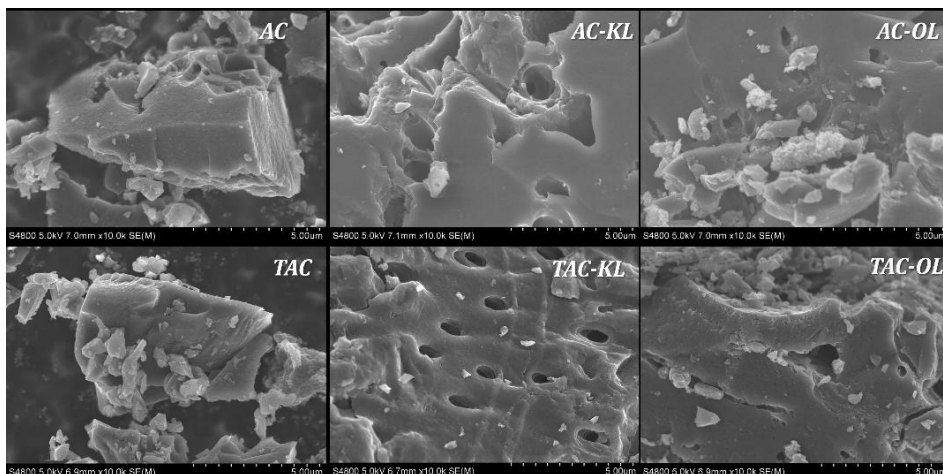


Figure 6.16. SEM images of the L-AC composite surfaces at a scale of 5 μm .

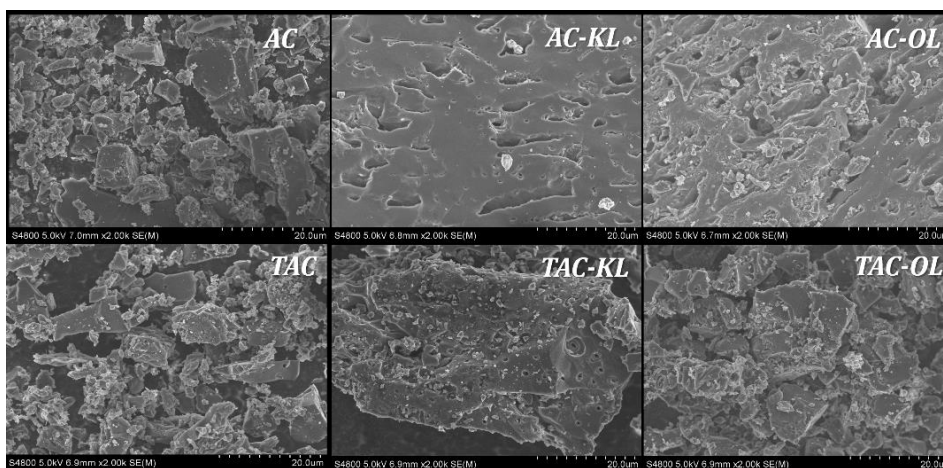


Figure 6.17. SEM images of the L-AC composite surface at a scale of 20 μm .

Table 6.3. Average porosity sizes calculated from the SEM images at 2 μm scale.

<i>AC-KL</i>	<i>AC-OL</i>	<i>TAC-KL</i>	<i>TAC-OL</i>
-	-	$0.175 \pm 0.088 \mu\text{m}$	$0.062 \pm 0.033 \mu\text{m}$

In the case of L-G samples, SEM images also show the surface morphology of the samples. It can be observed that G is formed by many layers of material. With the US treatment with KL and OL, similar morphological results could be obtained, with slightly more separated sheets due to the insertion of the

lignin particles. Nevertheless, the oxidation reaction considerably increased the exfoliation of the particles, obtaining a smoother surface. This was further enhanced by the treatment of GO with KL and OL, where even a smoother surface was obtained.

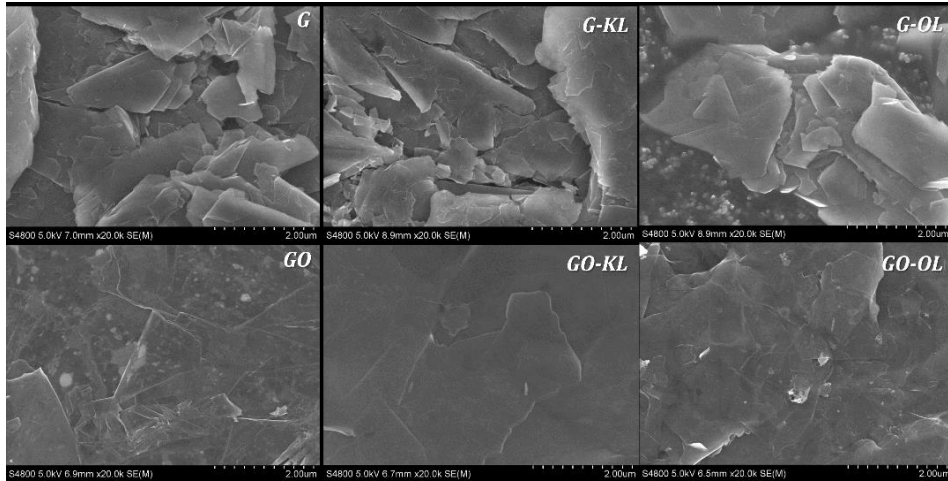


Figure 6.18. SEM images of the L-G composite surface at a scale of 2 μm.

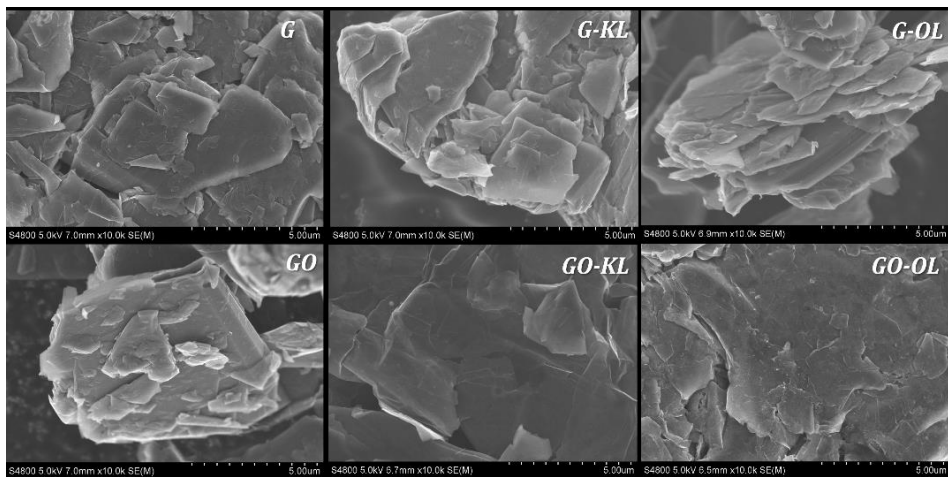


Figure 6.19. SEM images of the L-G composite surface at a scale of 5 μm.

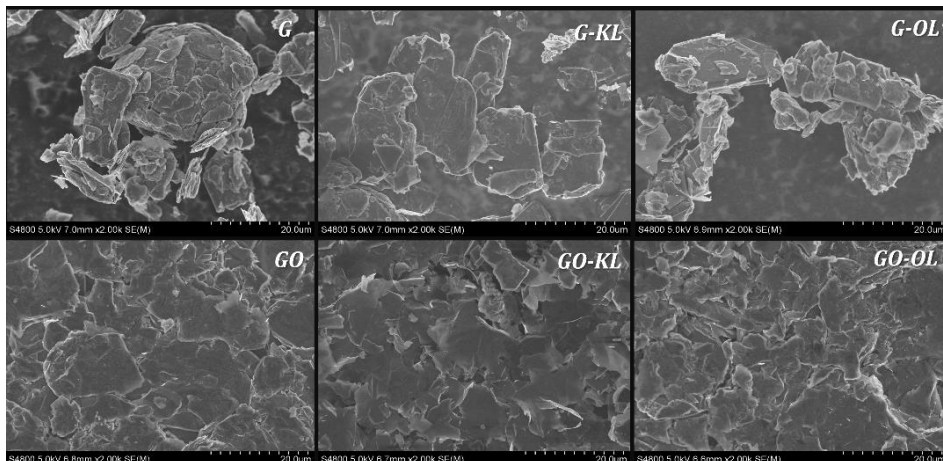


Figure 6.20. SEM images of the L-G composite surface at a scale of 20 μm .

6.4.3. ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION

The composite materials obtained were used as working electrodes on a three-electrode system, where Ag/AgCl served as RE and Pt as CE, using 0.1M HClO_4 solution as the electrolyte. CV and EIS measurements were carried out before and after galvanostatic cycling to observe the differences caused in the materials and deduce their stability and enhancement in performance.

The Nyquist plots obtained for L-AC and L-G samples are shown in Figure 6.21 and 6.22 and the CV curves obtained from the EIS are depicted in Figure 6.22 and 6.24.

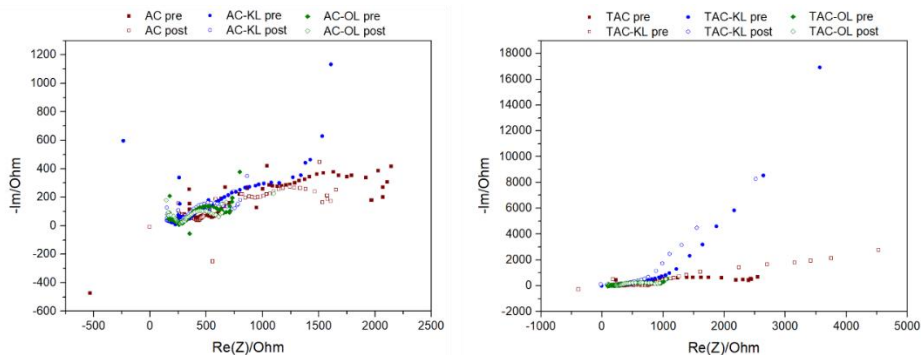


Figure 6.21. Nyquist plots of all the L-AC samples.

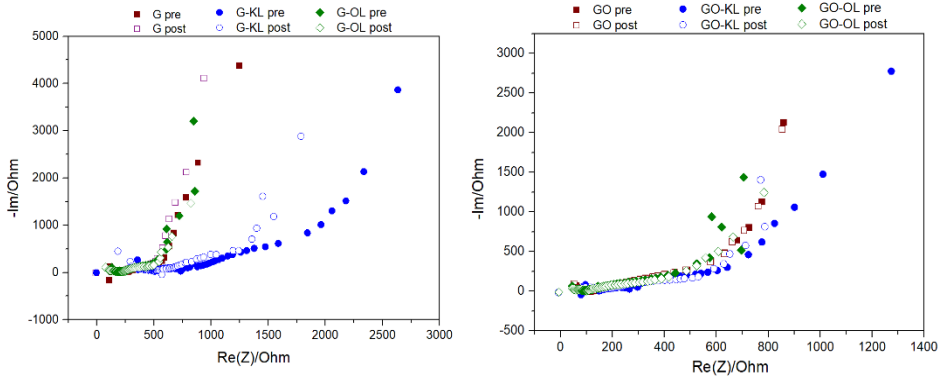


Figure 6.22. Nyquist plots of all the L-G samples.

From these EIS measurements, different polarization processes were identified. Curve fitting using ECMs was carried out, specific capacitance values were obtained, and porosity structures were deduced.

To analyze the EIS spectra obtained with the EC-Lab Software, it is essential to design an ECM that accurately represents the different polarization processes occurring in the system. This approach ensures obtaining values that align with the experimental data. This was done by the distribution of relaxation time (DRT) methodology [51–55].

EIS data were deconvoluted and the Z_{real} and Z_{imag} impedance data were converted to gamma tau ($\gamma(\tau)/\Omega$) and relaxation times (τ/s) by the use of Matlab and DRTtools toolbox [56,57].

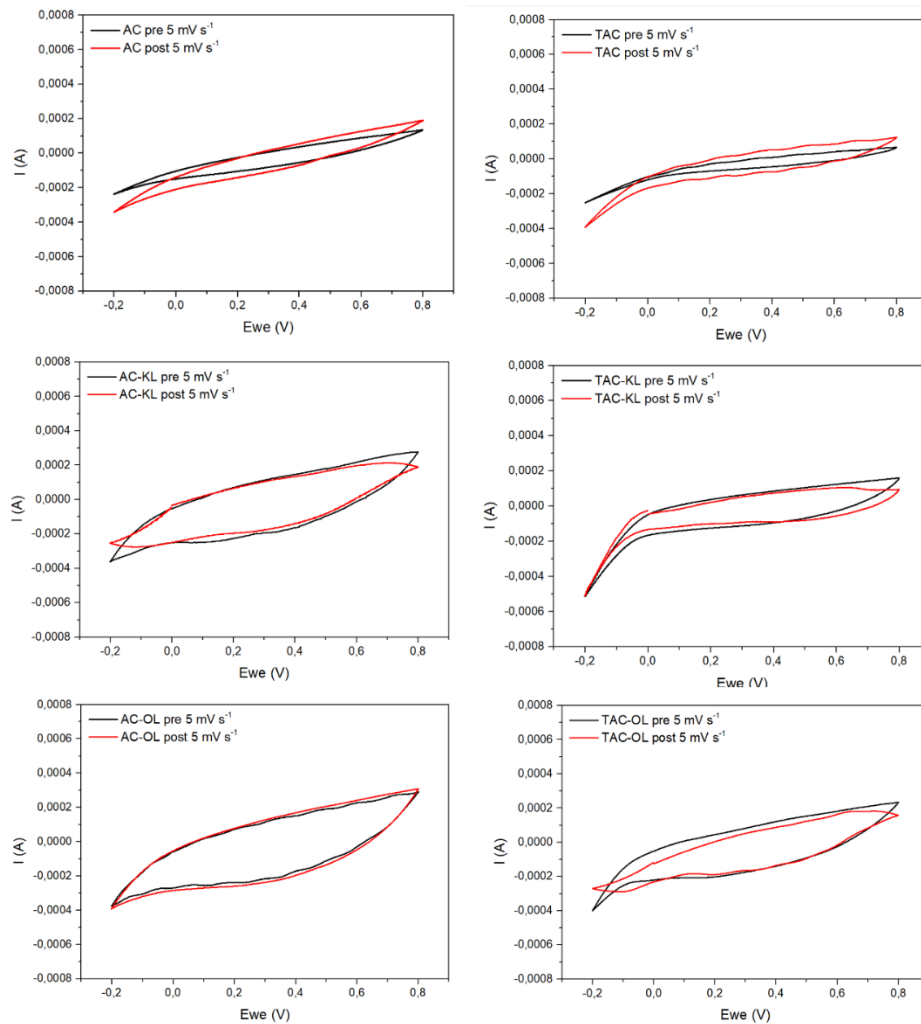


Figure 6.23. The CV cycles obtained for all the L-AC samples, pre and post GCD cycling.

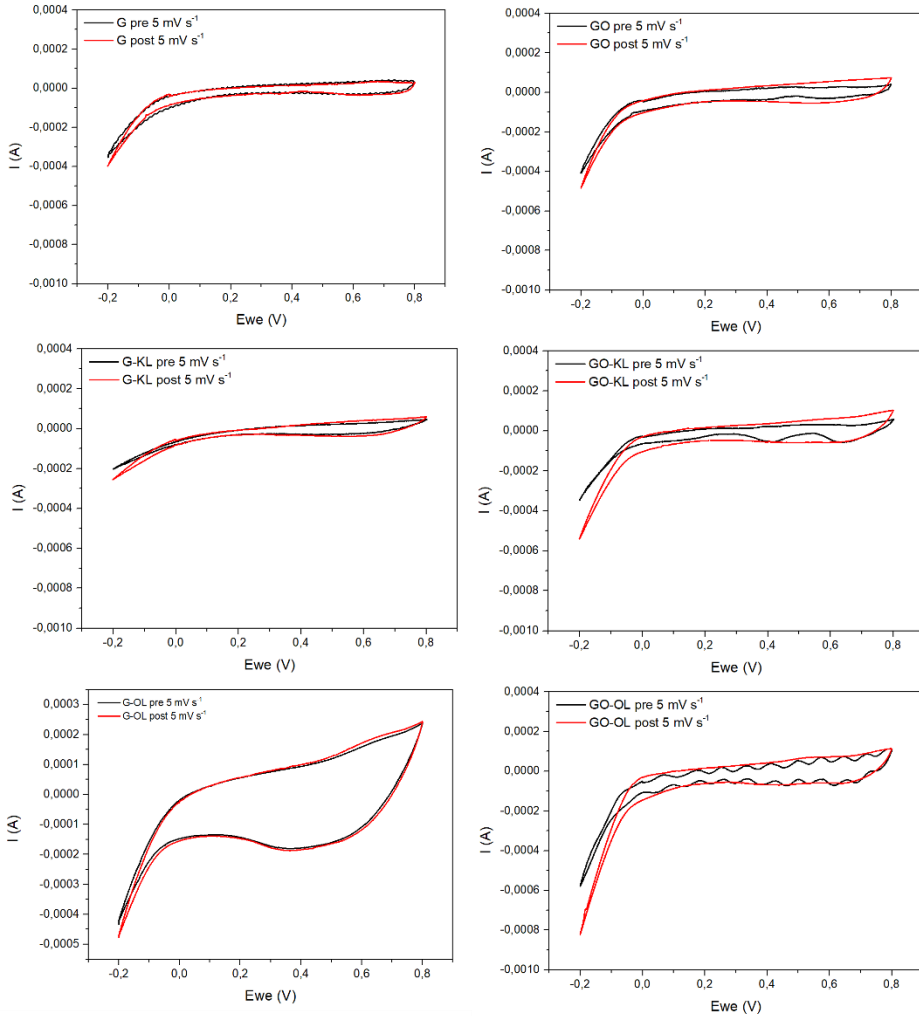


Figure 6.24. The CV cycles obtained for all the L-G samples, pre and post GCD cycling.

The DRT graphs obtained before GCD (called pre-GCD) and after GCD (called post-GCD) for all the sample are illustrated in Figures 6.25 and 6.26, for L-AC composites and L-G hybrid materials respectively. All the polarization processes taking part in the system were observed, and differences made by both composition and the charge and discharge cycles were deduced. Moreover, the frequency ranges were distinguished and the elements composing the ECM were assigned to the corresponding frequency range.

Depending on the sample, two types of polarization responses could be observed. Most of the L-AC composite materials showed polarization processes through all the frequency ranges, while in the case of TAC, TAC-KL and all the other L-G hybrid materials, the main polarization processes occurred between the low and high frequencies. Depending on that, two different ECMs were designed. Each observed polarization process was attributed to an element couple (CPE and R), except for the polarization processes happening at low frequencies, which were attributed to diffusion processes considered as the Warburg element (W_d). However, due to the huge difference in the values compared to the obtained W_d , the polarization processes happening at very high frequencies can be neglected.

As previously mentioned, the relaxation times for the DRT graphs were obtained by converting the frequency values. Therefore, it can be concluded that relaxation times ranging from 10^{-8} to 10^{-4} seconds (colored in blue) were attributed to polarization processes happening at very high frequencies (1 MHz to 100 KHz). Time intervals from 10^{-4} to 10^{-2} s (colored in red) were linked to high frequencies (100 KHz to 10 KHz); 10^{-2} to 10^1 s to intermediate frequencies (10 KHz to 100 Hz); and finally, intervals from 10^1 to 10^4 s (colored in purple) were attributed to low frequencies (100 Hz to 10 mHz).

Based on the results, two different ECMs were designed and presented in Figures 6.25 and 6.26. The ECM model on top, with 3 CPE and R couples corresponds to the samples showing polarization processes at very high frequencies: AC, AC-KL, AC-OL, and TAC-OL samples. Otherwise, the ECM model below, with 2 couples, corresponds to the samples TAC and TAC-KL. These models were introduced in the EC-Lab software and fitted to the Nyquist plots experimentally obtained.

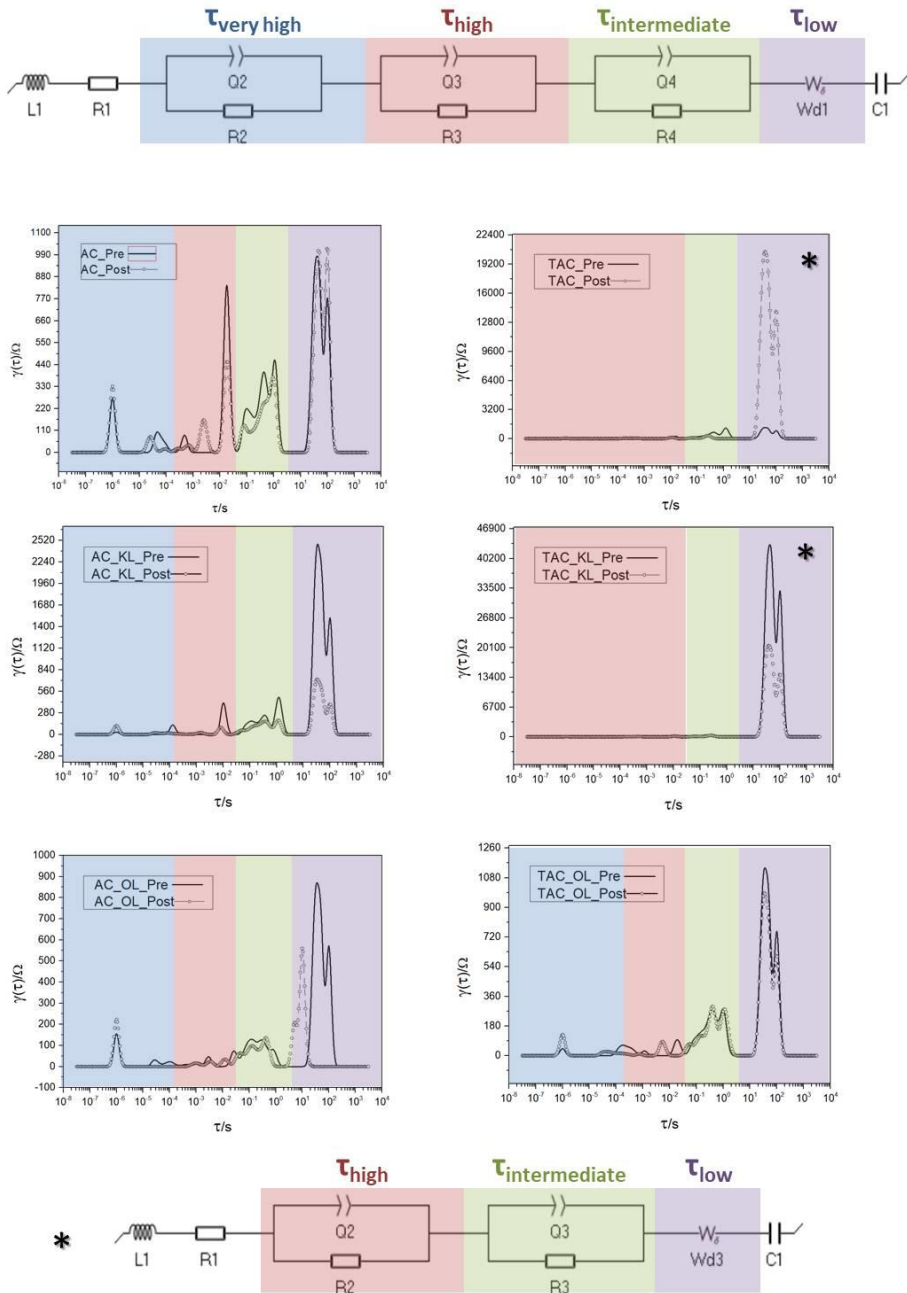


Figure 6.25. DRT and ECM of each system for L-AC composites.

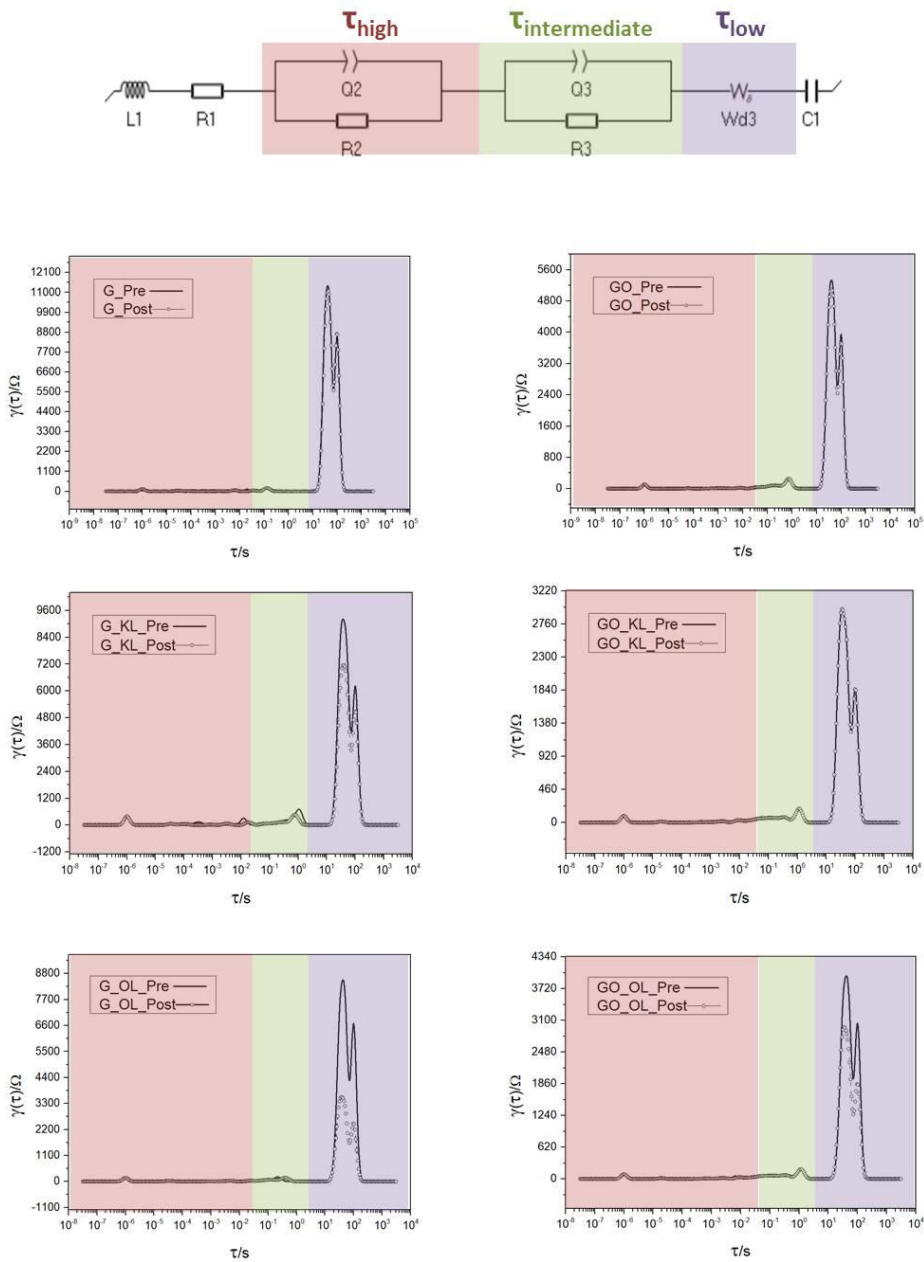


Figure 6.26. DRT and ECM of each system for L-G hybrid materials.

L1 and R1 were attached in series; L1 corresponded to external elements like cables or connections, while R1 was the resistance that the electrolyte (in this case the 0.1M HClO₄ solution) created in the system. Another three

groups of elements were linked in parallel (CPE2 and R2, CPE3 and R3, and CPE4 and R4). The first one (CPE2 and R2) was linked to the very high frequency range (from 1 MHz to 100 KHz), with a polarization process happening at $\tau=10^{-6}$ s, in the most external part of the samples employed as a working electrode. The CPE3 and R3 couple was associated with the high frequency area (from 100 MHz to 10 KHz), with polarization processes occurring at 10^{-2} s. The last elements in parallel (the CPE4 and R4) belonged to intermediate frequencies (from 10 KHz to 100 Hz), in a more internal area of the material, where charge transfer phenomena occurred. Finally, the low-frequency area (from 100 Hz to 10 mHz) is where diffusion processes occur, and as can be seen from the DRT graphs obtained, two elements took part in that frequency range. The first one, at around 50 s, was assigned to the Warburg element (W_d), and the second one, at around 100 s, to another C element (C1), which would be attached in series to the ECM [58,59].

The other ECM that fitted the Nyquist plots obtained for TAC and TAC-KL, as well as all the other L-G samples, was also composed of the elements L1 and R1 in series. Nevertheless, this time only two C and R couples in parallel were observed (CPE2 and R2 in the high-frequency range and CPE3 and R3 in the intermediate range). Similarly, the Warburg element corresponded to the diffusion processes happening in the low-frequency range, with a final C element. From the left graph of Figure 3, it could be observed that the polarization processes at high frequencies were so low compared to the ones obtained at low frequencies, that the elements that would correspond to $\tau_{\text{very high}}$ were neglected for the ECM. Moreover, to compare the C_p obtained from EIS with the ones of CV, only the elements present at low frequencies were considered since the CV measurements were carried out at constant tension and current.

In terms of changes observed due to the galvanostatic cyclings, some minor changes in the diffusion processes were observed. Some peaks showed a

shift in the relaxation time, while other elements showed a considerable value change, especially at low frequencies. The values obtained for all the elements of the ECMs identified are listed in Table 6.4 for pre-GCD values and Table 6.5 for post-GCD values of the L-AC samples, while the ones corresponding to the L-G samples are listed in Tables 6.6 and 6.7.

Table 6.4. Pre-GCD values obtained for each element of the ECM fitted to the experimental Nyquist plots.

	<i>AC</i>	<i>AC-KL</i>	<i>AC-OL</i>	<i>TAC</i>	<i>TAC-KL</i>	<i>TAC-OL</i>
<i>L1</i>	-44.33e ⁻⁶ H	-51.89e ⁻⁶ H	-22.07e ⁻⁶ H	-46.06e ⁻⁶ H	66.41e ⁻⁹ H	-15.99e ⁻⁶ H
<i>R1</i>	287.2 Ω	238.4 Ω	21.4 Ω	258.2 Ω	7.227 Ω	116.6 Ω
<i>C2</i>	0.7939e ⁻³ F	46.91e ⁻⁶ F	0.314e ⁻³ F	72.76e ⁻⁹ F	3.526e ⁻³ F	1.446e ⁻⁶ F
<i>R2</i>	961.1 Ω	746.5 Ω	323.2 Ω	546.8 Ω	3753 Ω	112 Ω
<i>C3</i>	12.59e ⁻⁹ F	0.08779 F	52.9e ⁻⁶ F	0.7464e ⁻³ F	13.29e ⁻⁹ F	0.5525e ⁻³ F
<i>R3</i>	205.8 Ω	1059 Ω	61.68 Ω	2683 Ω	1.902 Ω	407.9 Ohm
<i>C4</i>	0.1376e ⁻³ F	3.026e ⁻³ F	0.989 3e ⁻⁹ F			0.6093e ⁻³ F
<i>R4</i>	540.3 Ω	74.83 Ω	282.5 Ω			329.1 Ω
<i>R_{d1}</i>		139 Ω	3659 Ω	41543 Ω	288.9 Ω	638.1 Ω
<i>t_{d1}</i>		0.527 s	14931 s	4179 s	820.5 s	354.6 s
<i>C1</i>		0.01486 F	0.05569 F	0.015 F	4.481e ⁻³ F	0.03737 F

The AC sample showed quite pronounced polarization processes through all the frequencies. AC-KL, AC-OL, and TAC-OL samples also showed pronounced processes, especially at intermediate frequencies. In the case of TAC and TAC-KL, since the peaks at low frequencies were so high, other polarization processes were not so visible. However, they still had higher values than the other types of materials (AC had a value of 460 Ω at 1 s, while TAC had a value of 1153 Ω and TAC-KL 490 Ω at the same time). Values corresponding to the diffusion processes are the ones that should be observed more precisely. AC showed similar polarization processes pre-GCD and post-GCD at low frequencies (around 1000 Ω between 50 s and 100 s),

similar to TAC-OL. It can therefore be concluded that these were the most stable samples since no significant changes could be observed by the GCD cyclings. In the case of AC-KL and TAC-KL, GCD cycles decreased the diffusion processes. In the case of AC-KL, the values at 34 s decreased from 2500 to 720 Ω , and from 1500 to 400 Ω at 100 s, while for TAC-KL values at 40 s decreased from 43300 to 2570 Ω , and from 33000 to 14100 Ω at 100 s. The only sample that shifted diffusion times was AC-OL, where the main time fluctuated from 37 s to 9 s.

Table 6.5. Post-GCD values obtained for each element of the ECM fitted to the experimental Nyquist plots.

	<i>AC</i>	<i>AC-KL</i>	<i>AC-OL</i>	<i>TAC</i>	<i>TAC-KL</i>	<i>TAC-OL</i>
<i>L1</i>	-19.08e ⁻⁶ H	-15.02e ⁻⁶ H	-12.79e ⁻⁶ H	-66.66e ⁻⁶ H	-24.04e ⁻⁹ H	-6.433e ⁻⁶ H
<i>R1</i>	80.19 Ω	61.57 Ω	54.23 Ω	325.3 Ω	21.62 Ω	16.11 Ω
<i>C2</i>	0.6674e ⁻³ F	8.643e ⁻⁹ F	29.8e ⁻⁹ F	1.253e ⁻³ F	0.1011e ⁻³ F	0.466e ⁻³ F
<i>R2</i>	1066 Ω	214.8 Ω	55.04 Ω	7337 Ω	127.6 Ω	156.5 Ω
<i>C3</i>	17.05e ⁻⁶ F	0.7137e ⁻³ F	0.670 1e ⁻³ F	0.486 6e ⁻⁶ F	11.19e ⁻⁹ F	0.6782e ⁻³ F
<i>R3</i>	108.9 Ω	140.8 Ω	335.7 Ω	333.7 Ω	118.8 Ω	676.6 Ω
<i>C4</i>	0.942 9e ⁻⁹ F	1.018e ⁻³ F	1.299e ⁻⁹ F			2.158e ⁻⁹ F
<i>R4</i>	291.8 Ω	381.5 Ω	148.6 Ω			161.8 Ω
<i>Rd1</i>	396.9 Ω	30.14 Ω	78.1 Ω	-19377 Ω	2647 Ω	134.6 Ω
<i>td1</i>	0.01803 s	3.732e ⁻³ s	0.03718 s	34 462 s	19.82 s	22.68 s
<i>C1</i>		0.04999 F	0.055 49 F	0.0149 F	2.251e ⁻³ F	0.04637 F

In the case of L-G samples, shown in Figure 6.26, only three areas were differentiated due to the lack of polarization processes happening at very high frequencies. Between the other three areas (high, intermediate, and low frequencies) the last one was predominant, deducing that the main polarizations happening in the sample were induced by diffusion processes.

In terms of the difference observed due to the degradation that occurred by galvanostatic cycling, it was deduced that the least stable composite was G-OL, followed by G-KL and GO-OL. The reason might be that, since the composites of G-KL and G-OL were formed through physical interactions, which are much weaker interactions than the ones created by chemical bonds, they tend to degrade more easily, breaking the formed interactions and further degrading lignin. On the other hand, OL seemed less stable than KL, due to its higher M_w and less amount of accessible functional groups to interact with G and GO [60]. Moreover, the sulfur content present in KL also contributed to better interactions with GO and better electrochemical performances [61].

Table 6.6. Pre-GCD values obtained for each element of the ECM fitted to the experimental Nyquist plots.

	<i>G</i>	<i>G-KL</i>	<i>G-OL</i>	<i>GO</i>	<i>GO-KL</i>	<i>GO-OL</i>
<i>L1</i>	16.73e ⁻⁶ H	9.085e ⁻⁶ H	13.38e ⁻⁶ H	5.868e ⁻⁶ H	11.08e ⁻⁶ H	5.014e ⁻⁶ H
<i>R1</i>	119.5 Ω	162.7 Ω	98.58 Ω	9.452 Ω	86.74 Ω	5.913 Ω
<i>C2</i>	0,2809e ⁻³ F	0.9404e ⁻³ F	0.655e ⁻³ F	2.832e ⁻⁹ F	3.175e ⁻⁶ F	3.328e ⁻⁹ F
<i>R2</i>	189.3 Ω	2336 Ω	470.7 Ω	112.1 Ω	77.43 Ω	79.22 Ω
<i>C3</i>	0.9677e ⁻⁶ F	2.596e ⁻⁹ F	27.57e ⁻⁹ F	0,0171 F	0.01087 F	0.6032e ⁻³ F
<i>R3</i>	130.9 Ω	442.7 Ω	102.2 Ω	819.9 Ω	1851 Ω	639.3 Ω
<i>Rd1</i>	2.676 Ω	480.5 Ω	72498 Ω	252.9 Ω	220.1 Ω	213.6 Ω
<i>td1</i>	135.9 s	25.35 s	758492 s	0.4156 s	31.71 s	133.8 s
<i>C1</i>	4.276e ⁻³ F	4.843e ⁻³ F	5.441e ⁻³ F	7.899e ⁻³ F	6.667e ⁻³ F	0.01113 F

Through the DRT graphs, the design of the ECM was eased, being able to identify two CPE-R couples at high and intermediate frequencies, along with the Warburg element (W_{d3}) associated with the diffusion processes, at low frequency ranges.

Table 6.7. Post-GCD values obtained for each element of the ECM fitted to the experimental Nyquist plots.

	<i>G</i>	<i>G-KL</i>	<i>G-OL</i>	<i>GO</i>	<i>GO-KL</i>	<i>GO-OL</i>
<i>L1</i>	9.841e-6 H	-56.76e-6 H	2.181e-6 H	11.9e-6 H	16.91e-6 H	7.717e-6 H
<i>R1</i>	23.51 Ω	31.23 Ω	17.99 Ω	48.95 Ω	132 Ω	15.07 Ω
<i>C2</i>	5.599e-9 F	0.01781 F	1.58e-3 F	12.85e-9 F	51.42e-6 F	0.01637 F
<i>R2</i>	146.3 Ω	411.6 Ω	450.3 Ω	77.27 Ω	139.9 Ω	827.1 Ω
<i>C3</i>	40.02e-9 F	0,2016 F	2.835e-9 F	1.347e-3 F	0.8932e-3 F	0.2992e-6 F
<i>R3</i>	81.73 Ω	1911 Ω	165.9 Ω	529.6 Ω	359.1 F	147.6 Ω
<i>Rdt</i>	357.9 Ω	486.6 Ω	92.9 Ω	403.8 Ω	1013 Ω	169.7 Ω
<i>t_{dt}</i>	0.5243 s	1.256 s	0.2773 s	19.99 s	236.9 s	0.159 s
<i>C1</i>	3.883e-3 F	5.848e-3 F	0,0112 F	8.918e-3 F	0.01313 F	0.01535 F

Specific capacitance values were obtained by CV, EIS and GCD data for L-AC and by CV and EIS for L-G samples, following the steps mentioned in Annex I. The mean values of the capacitance values calculated at different scan rates, and the regression line equations are illustrated in Figures 6.27 and 6.28 for L-AC and L-G samples respectively. Lower scan rates showed the highest capacitance values for most of the samples, which decreased as the scan rates increased, obtaining the smallest values at 50 mV/s, similar to other works, where a decrease in capacitance values with higher scan rates were also shown [62]. The influence of the scan rate on the capacitance obtained can be useful to determine the electrochemical charge storage mechanism of the active material and figure out if they belong to the type of electric double-layer capacitors (EDLC), pseudocapacitors (PC), or batteries, following the steps explained in Annex I.

From the lines obtained in Figure 6.27, the L-AC active materials showed an EDLC or PC behavior. Therefore, it could be deduced that the accumulated charges at the electrode-electrolyte interface created electrostatic charges without redox reactions. Nevertheless, samples TAC-KL and TAC-OL,

compared to TAC, considerably decreased the b value, being closer to 0.5, especially with TAC-OL. This means that the addition of lignin particles into the surface reacted having redox reactions, and slightly changing the behavior of the active material [63].

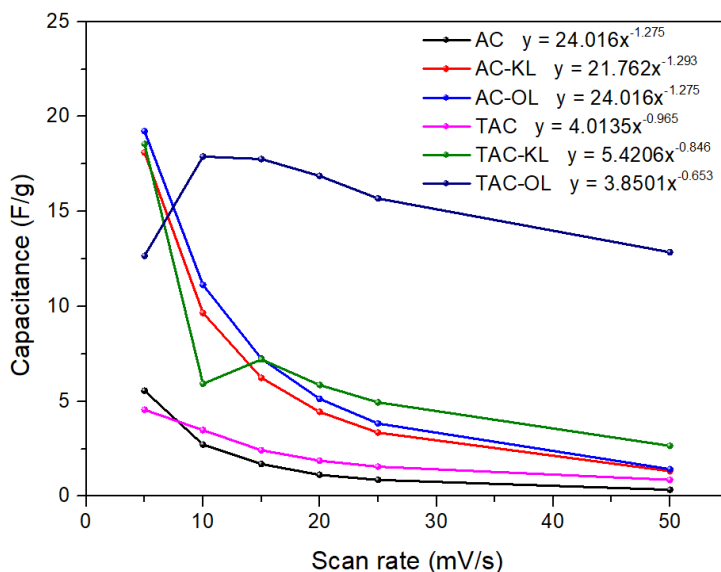


Figure 6.27. Capacitance values (F/g) of the different L-AC materials with different loadings.

Alternatively, from the trendlines obtained for the L-G hybrid materials, shown in Figure 6.28, the samples showed responses more appropriate for battery materials, reaching b values closer to 0.5 when the treatment with lignin was carried out.

As mentioned before, CV, EIS and GCD were used to calculate the capacitance values. These electroanalytical tests are complementary. In CV, the faradaic response generated (as a form of current) is measured by the difference of potential. In EIS, the impedance change is measured, composed of resistive, capacitive and inductive phenomena. Finally, the GCD technique charges and discharges the active material in a certain amplitude, measuring the time it

takes for each charge and discharge, dependent on the current density applied. Therefore, the bases of the measurements are different. While the CV measures the capacitive behavior at a specific frequency, EIS measurements are frequency-dependent, and GCD cyclings current density dependent. Moreover, the composition, surface area and porosity can influence the response given by different electrochemical stimuli, obtaining variations in the capacitive values obtained. Generally, CV measurements are more suitable for capturing fast surface processes, while EIS measurements can identify slow diffusion and charge transfer processes more efficiently. Having those limitations in mind, a proper electrochemical characterization of the materials can be obtained [64].

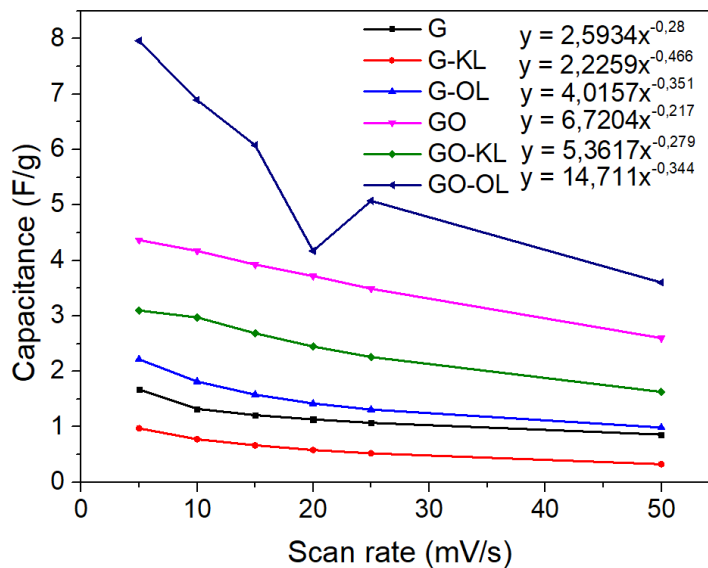


Figure 6.28. Capacitance values (F/g) of the different L-G materials with different loadings.

The data obtained by the CV measurements at different scan rates were used to calculate the C_p (CV), by applying the Equation A.2, explained in Annex I. Additionally, the C_p (EIS) values were obtained by fitting the Nyquist plots to the corresponding ECM, and finally, the C_p (GCD) at different current

densities were obtained by applying the Equation A.4, also shown in Annex I. The C_p values obtained from all three electrochemical techniques are listed in Table 6.9 and compared in Figure 6.29. The correlation of the values was carried out between the conditions in which the most similar values were obtained, low scan rate of 5 mV/s for the CV and medium-high current of 3 A for GCD measurements.

The results show that the insertion of KL and OL particles onto the surface of the AC had a positive effect on the performance of the material in terms of capacitance. C_p values obtained by CV (C_p (CV)) fluctuated from around 5 F/g for AC to almost 20 F/g for both AC-KL and AC-OL, with no detrimental effect due to the galvanostatic cycling. A similar effect could be observed with the TAC composites, where the insertion of KL and OL also favored both pre- and post- C_p (CV) values. In terms of the values obtained by EIS (C_p (EIS)), an overall similar tendency could be observed but with some differences. Composites usually show a better performance, but in this case, the ones that were conformed with OL, both AC-OL, and TAC-OL exhibited the best results. Their C_p experienced a significant increase both pre- and post-GCD cycles, with enhanced performance after the cycles. Nevertheless, the results obtained from the GCD differ slightly. The insertion of KL and OL into AC resulted in a negative effect compared to the value of AC, while TAC-KL showed similar results to TAC, and TAC-OL higher values than the TAC analogue. As explained above, the differences observed between the techniques can be attributed to the basis of the measurements. The overall C_p (CV) values are considerably lower than the C_p (EIS), probably due to the conductivity mechanism that the synthesized materials have, which is likely to be based primarily in diffusion processes.

In terms of the L-G sample results, shown in Figure 6.32, the same trend could be observed, with some variances, since the exfoliation and lignin intercalation treatment onto the graphite interlayers enhanced the overall

capacitance of the materials. The oxidation treatment of the G into GO more than doubled the C_p value obtained, which was further increased by the treatment with OL. A higher improvement with OL rather than KL can also be observed with G (G-KL vs G-OL) which denotes more suitability as not only exfoliating agent (seen from the results obtained in AFM) but also as an aggregate in active materials for battery applications.

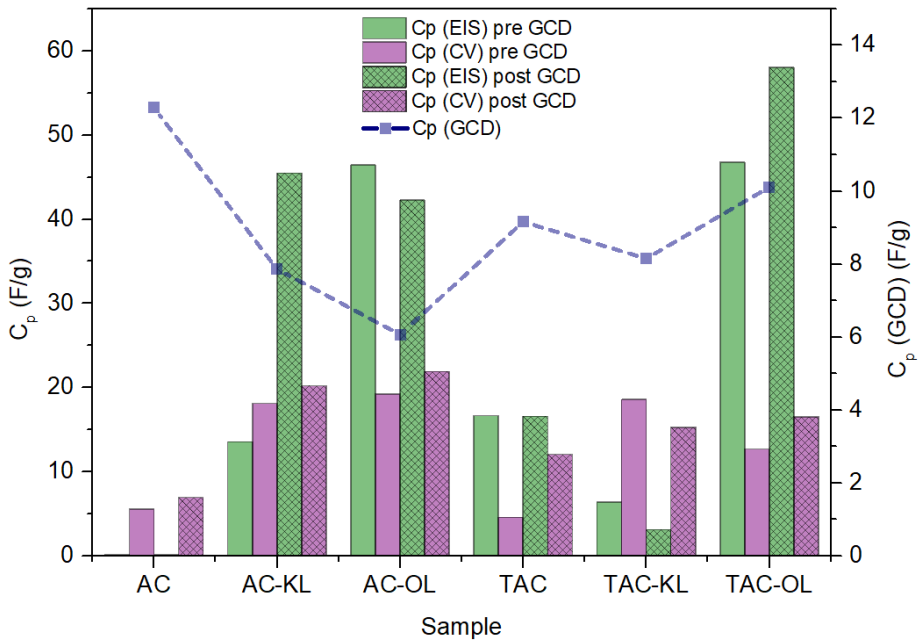


Figure 6.29. Comparison of C_p values (F/g) calculated by the different electrochemical measurements (CV, EIS and GCD) of the L-AC samples.

Table 6.8. C_p values obtained with CV, EIS and GCD at F/g.

	<i>AC</i>	<i>AC-KL</i>	<i>AC-OL</i>	<i>TAC</i>	<i>TAC-KL</i>	<i>TAC-OL</i>
<i>C_p (CV) pre GCD</i>						
<i>5 mV/s</i>	5.56	18.10	19.23	4.56	18.55	18.55
<i>10 mV/s</i>	2.72	9.65	11.13	2.28	5.93	17.90
<i>15 mV/s</i>	1.70	6.24	7.25	2.42	7.20	7.20
<i>20 mV/s</i>	1.13	4.44	5.13	1.88	5.86	5.86
<i>25 mV/s</i>	0.86	3.35	3.83	1.56	4.94	4.94
<i>50 mV/s</i>	0.34	1.33	1.43	0.86	2.65	2.65
<i>C_p (CV) post GCD</i>						
<i>5 mV/s</i>	6.93	20.20	21.85	12.04	15.27	16.52
<i>10 mV/s</i>	3.29	10.95	12.58	7.23	10.69	19.39
<i>15 mV/s</i>	1.89	7.11	8.10	5.23	8.35	18.69
<i>20 mV/s</i>	1.24	5.05	5.71	4.01	6.81	18.10
<i>25 mV/s</i>	0.92	3.85	4.27	3.24	5.73	16.85
<i>50 mV/s</i>	0.35	1.54	1.59	1.69	5.84	13.33
<i>C_p (EIS) pre GCD</i>						
	0.12	13.54	46.41	16.66	6.4	46.75
<i>C_p (EIS) post GCD</i>						
	0.08	45.45	42.24	16.55	3.11	58
<i>C_p (GCD)</i>						
<i>0.2 A</i>	132.18	166.55	16.82	52.92	50.93	105.87
<i>3 A</i>	12.28	7.86	6.06	9.15	8.15	10.10
<i>5 A</i>	8.84	7.16	10.44	6.11	7.82	6.64

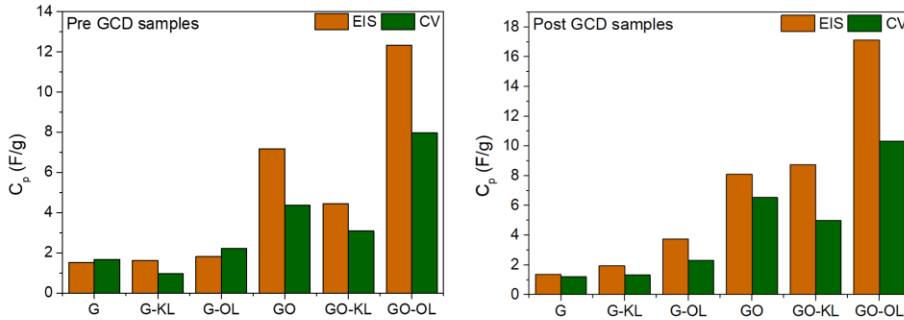


Figure 6.30. C_p (F/g) values for all the L-G samples measured by EIS and CV, pre-GCD values (left), and post-GCD values (right).

A characteristic closely related to the capacity of the material is its porosity. The pore size (mesoporous or microporous) dictates the electrolyte penetration and its overall performance [48,59]. Mesopores enable a fast power delivery due to the low ion resistance while micropore structures are more appropriate for high energy density. Therefore, a way to reach both fast power and high energy density is by obtaining an electrode material with micro-, meso-, and macro-pores [59]. These morphological characteristics were analyzed by SEM, which confirmed that the AC treatment and the addition of lignin to the material were beneficial for a hierarchical pore structure.

Moreover, this property was further analyzed and confirmed by EIS analysis, which is also capable of expressing phenomenological information derived from the structure of the surface material. This representation type is called Bode plot and it is further explained in Annex I. Bode plots obtained for L-AC samples are shown in Figure 6.31, while the ones for the L-G samples are shown in Figure 6.32. Micro- and meso-pores show different resistance, therefore, the resistance associated with each pore type appear in different parts of the Bode plot depending on the morphology. Micropores, due to their smaller size and higher resistance, appear at lower frequencies, while

mesopores, having lower resistance, are visible at higher frequencies. From the results obtained, it can be concluded that the treatment of active carbon with lignin was helpful for the formation of both micro- and meso-pores. AC sample did not show any significant peak in the range of different frequencies, while in TAC a clear peak could be seen in the micropore area and another small but clear peak in the mesopore area. When hybrid or composite materials were obtained with the lignin insertion, slight differences could be observed. The deposition of KL helped especially for an enhanced mesopore formation in untreated AC (AC-KL). This was corroborated with the results obtained from SEM, where big pores were observed. In the case of OL deposited in AC (AC-OL), the micropore response obtained was the most significant of all the samples analyzed. For composites obtained from treated AC, similar impedance responses were observed for all TAC, TAC-KL, and TAC-OL, where slight micropore responses were seen, along with a more significant mesopore response.

Nevertheless, a common difference between TAC-OL from TAC and TAC-KL is that the micropore response happened at lower frequencies, which might lead to the formation of smaller micropores and a higher energy density material. Again, this can be corroborated with the SEM images, where TAC-OL shows significantly smaller pores than TAC-KL.

The Bode plots for all the L-G samples are shown in Figure 6.32. Several differences can be observed because of the treatments. G had some slight porous structures since a small peak between the low and intermediate frequency range and another at high frequency were observed. With the oxidation treatment, where GO was obtained, the microporous structure of the material was enhanced, obtaining another polarizable element at higher frequencies. Nevertheless, the highest difference was observed when the treatments with lignin were carried out. In the case of KL, both G-KL, and GO-KL showed an intense peak in the mesoporous-microporous region,

evidencing the formation of hierarchically porous surfaces. This effect was more prominent in the case of GO-KL, probably due to the higher efficacy of the lignin treatment as the GO contained oxygen groups that chemically interact with KL particles. In the case of OL, the porosity difference was not that visible, having fewer interactions in the mesoporous-microporous region.

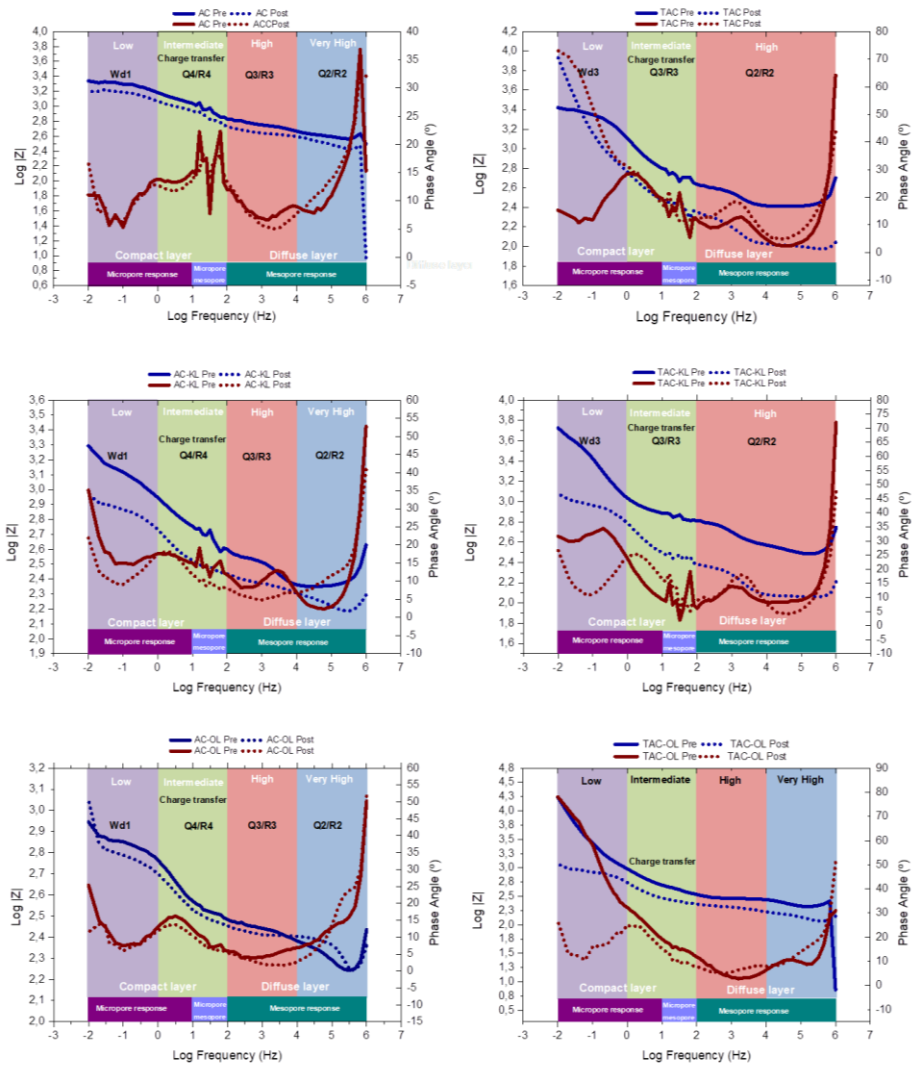


Figure 6.31. Bode plots for L-AC samples.

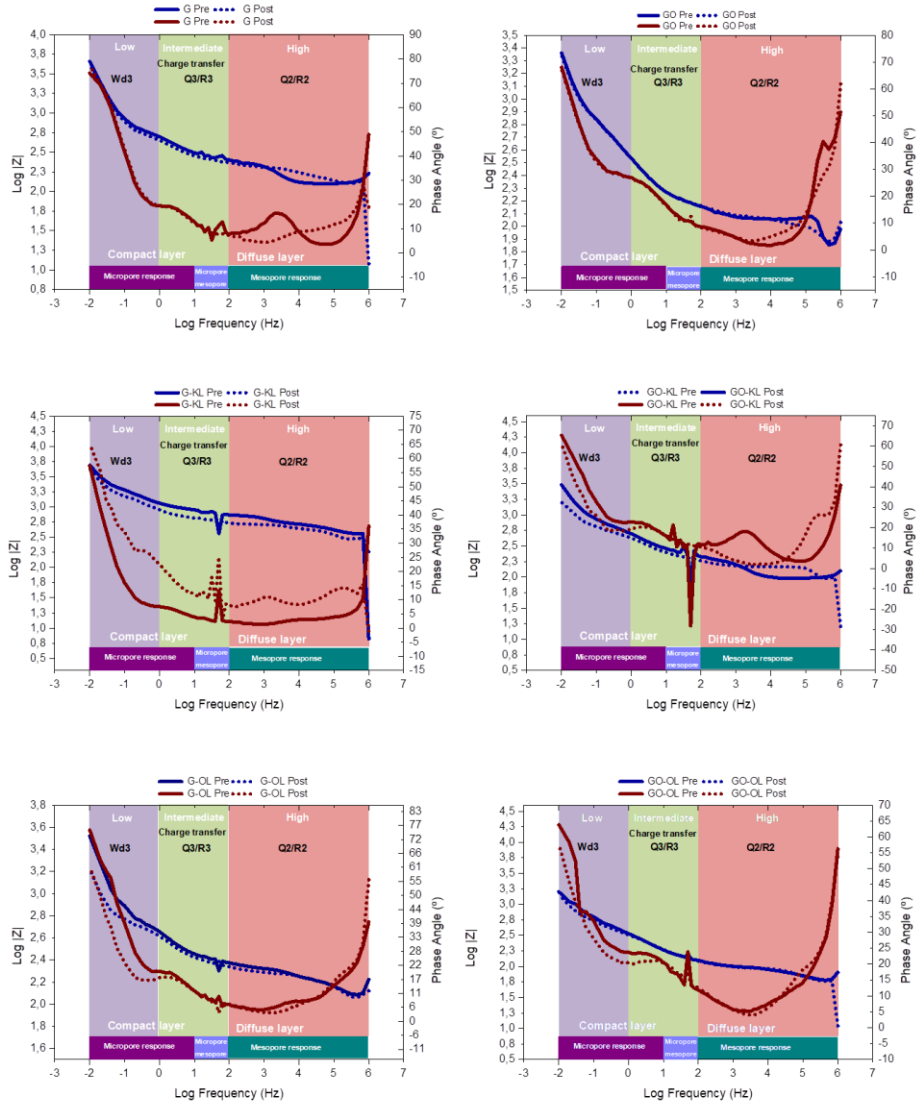


Figure 6.32. Bode plots for L-G samples.

6.5. CONCLUSIONS

This chapter aimed to develop active materials for both SCs and LIBs with properties enhanced by treatments where lignin was used. In the first case, the development of SC active materials based on acid-treated active carbon and lignin was carried out. It was concluded that the acid treatment was effective on the further lignin deposition on the carbon surface. Moreover, it was found that the type of lignin used had diverse effects; while in the treatment with KL more hierarchically porous structures were obtained, more mesoporous structures were produced with OL, influencing the electrochemical characteristics in a more positive way than KL due to the higher C_p values obtained.

On the other side, the hybrid materials obtained through the exfoliation of graphite and graphite oxide through ultrasound forces and lignin as an exfoliating agent also showed positive outcomes. It was observed that lignin particles intercalated between the graphite layers, enhancing the effect when the graphite oxide was used. The oxidized functional groups in graphite oxide promoted the formation of chemical bonds with the lignin particles, creating strong bonds that were later validated with enhanced electrochemical performance and lower degradation due to cyclings.

Finally, the C_p values obtained for the composite and hybrid materials by CV and EIS electroanalytical tests revealed notable differences between them. Overall, this study demonstrates the potential of the developed process to obtain electrode materials with enhanced electrochemical performance by sustainably implementing lignin.

6.6. REFERENCES

- [1] Zhang H, Yang Y, Ren D, Wang L, He X. Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress and advances. *Energy Storage Mater* 2021;36:147–70. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.12.027>.
- [2] Espinoza-Acosta JL, Torres-Chávez PI, Olmedo-Martínez JL, Vega-rios A, Flores-gallardo S, Zaragoza-Contreras EA. Lignin in storage and renewable energy applications: A review. *J Energy Chem* 2018;27:1422–38. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.02.015>.
- [3] Chen W-J, Zhao C-X, Li B-Q, Yuan T-Q, Zhang Q. Lignin-derived materials and their applications in rechargeable batteries. *Green Chem* 2022;565–84. <https://doi.org/10.1039/d1gc02872c>.
- [4] Zhang K, Liu M, Zhang T, Min X, Wang Z, Chai L, et al. High-performance supercapacitor energy storage using a carbon material derived from lignin by bacterial activation before carbonization. *J Mater Chem A* 2019;7:26838–48. <https://doi.org/10.1039/c9ta04369a>.
- [5] Tong Y, Yang J, Li J, Cong Z, Wei L, Liu M, et al. Lignin-derived electrode materials for supercapacitor applications: progress and perspectives. *J Mater Chem A* 2022;11:1061–82. <https://doi.org/10.1039/d2ta07203c>.
- [6] Wu X, Jiang J, Wang C, Liu J, Pu Y, Ragauskas A, et al. Lignin-derived electrochemical energy materials and systems. *Biofuels, Bioprod Biorefining* 2020;14:650–72. <https://doi.org/10.1002/BBB.2083>.
- [7] Wang L, Morishita T, Toyoda M, Inagaki M. Asymmetric electric double layer capacitors using carbon electrodes with different pore size distributions. *Electrochim Acta* 2007;53:882–6. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.07.069>.
- [8] Choma J, Burakiewicz-Mortka W, Jaroniec M, Li Z, Klinik J. Monitoring

- changes in surface and structural properties of porous carbons modified by different oxidizing agents. *J Colloid Interface Sci* 1999;214:438–46. <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6246>.
- [9] Shim JW, Park SJ, Ryu SK. Effect of modification with HNO₃ and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers. *Carbon N Y* 2001;39:1635–42. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00290-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00290-6).
- [10] Boehm HP. Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment. *Carbon N Y* 2002;40:145–9. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00165-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00165-8).
- [11] Zhang Y, Feng H, Wu X, Wang L, Zhang A, Xia T, et al. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:4889–99. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.04.005>.
- [12] Chmiola J, Yushin G, Gogotsi Y, Portet C, Simon P, Taberna PL. Anomalous increase in carbon at pore sizes less than 1 nanometer. *Science (80-)* 2006;313:1760–3. <https://doi.org/10.1126/science.1132195>.
- [13] Aida T, Yamada K, Morita M. An advanced hybrid electrochemical capacitor that uses a wide potential range at the positive electrode. *Electrochem Solid-State Lett* 2006;9:534–6. <https://doi.org/10.1149/1.2349495>.
- [14] Zhou B, Liu W, Gong Y, Dong L, Deng Y. High-performance pseudocapacitors from kraft lignin modified active carbon. *Electrochim Acta* 2019;320:134640. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134640>.
- [15] Sopčić S, Antonić D, Mandić Z. Effects of the composition of active carbon electrodes on the impedance performance of the AC/AC supercapacitors. *J Solid State Electrochem* 2022;26:591–605. <https://doi.org/10.1007/s10008-021-05112-8>.
- [16] Gu H, Zhu YE, Yang J, Wei J, Zhou Z. Nanomaterials and Technologies for Lithium-Ion Hybrid Supercapacitors. *ChemNanoMat* 2016;2:578–87.

- <https://doi.org/10.1002/cnma.201600068>.
- [17] Koochi-Fayegh S, Rosen MA. A review of energy storage types, applications and recent developments. *J Energy Storage* 2020;27. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101047>.
- [18] Karnan M, Raj AGK, Subramani K, Santhoshkumar S, Sathish M. The fascinating supercapacitive performance of activated carbon electrodes with enhanced energy density in multifarious electrolytes. *Sustain Energy Fuels* 2020;4:3029–41. <https://doi.org/10.1039/c9se01298b>.
- [19] Madhu R, Periasamy AP, Schlee P, Hérou S, Titirici MM. Lignin: A sustainable precursor for nanostructured carbon materials for supercapacitors. *Carbon N Y* 2023;207:172–97. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2023.03.001>.
- [20] Grey CP, Hall DS. Prospects for lithium-ion batteries and beyond—a 2030 vision. *Nat Commun* 2020;11:2–5. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19991-4>.
- [21] Yang Z, Zhang J, Kintner-Meyer MCW, Lu X, Choi D, Lemmon JP, et al. Electrochemical energy storage for green grid. *Chem Rev* 2011;111:3577–613. <https://doi.org/10.1021/cr100290v>.
- [22] Gu X, Zhao Y, Sun K, Vieira CLZ, Jia Z, Cui C, et al. Method of ultrasound-assisted liquid-phase exfoliation to prepare graphene. *Ultrason Sonochem* 2019;58:104630. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104630>.
- [23] Krishnamoorthy K, Kim GS, Kim SJ. Graphene nanosheets: Ultrasound assisted synthesis and characterization. *Ultrason Sonochem* 2013;20:644–9. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.09.007>.
- [24] Li C, Lin J, Shen L, Bao N. Quantitative analysis and kinetic modeling of ultrasound-assisted exfoliation and breakage process of graphite oxide. *Chem Eng Sci* 2020;213:115414. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.115414>.

- [25] Zhang W, He W, Jing X. Preparation of a stable graphene dispersion with high concentration by ultrasound. *J Phys Chem B* 2010;114:10368–73. <https://doi.org/10.1021/jp1037443>.
- [26] Yoo J, Kim HS, Park SY, Kwon S, Lee J, Koo J, et al. Instantaneous integration of magnetite nanoparticles on graphene oxide assisted by ultrasound for efficient heavy metal ion retrieval. *Ultrason Sonochem* 2020;64:104962. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.104962>.
- [27] Deosarkar MP, Pawar SM, Sonawane SH, Bhanvase BA. Process intensification of uniform loading of SnO₂ nanoparticles on graphene oxide nanosheets using a novel ultrasound assisted in situ chemical precipitation method. *Chem Eng Process Process Intensif* 2013;70:48–54. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2013.05.008>.
- [28] Marchi C, Loh HA, Lissandrello F, Lucotti A, Sierros KA, Magagnin L. Biocompatible rapid few-layers-graphene synthesis in aqueous lignin solutions. *Carbon Trends* 2022;7:100169. <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2022.100169>.
- [29] Liu L, Solin N, Inganäs O. Scalable lignin/graphite electrodes formed by mechanochemistry †. *RSC Adv* 2019;9:39758–67. <https://doi.org/10.1039/c9ra07507k>.
- [30] Kim SK, Kim YK, Lee H, Lee SB, Park HS. Superior pseudocapacitive behavior of confined lignin nanocrystals for renewable energy-storage materials. *ChemSusChem* 2014;7:1094–101. <https://doi.org/10.1002/cssc.201301061>.
- [31] Li F, Wang X, Sun R. A metal-free and flexible supercapacitor based on redox-active lignosulfonate functionalized graphene hydrogels. *J Mater Chem A* 2017;5:20643–50. <https://doi.org/10.1039/c7ta03789a>.
- [32] Ye W, Li X, Luo J, Wang X, Sun R. Lignin as a green reductant and morphology

- directing agent in the fabrication of 3D graphene-based composites for high-performance supercapacitors. *Ind Crops Prod* 2017;109:410–9. <https://doi.org/10.1016/j.INDCROP.2017.08.047>.
- [33] Yang W, Wang X, Jiao L, Bian H, Qiao Y, Dai H. Synthetic polymers based on lignin-derived aromatic monomers for high-performance energy-storage materials. *J Mater Chem A* 2020;8:24065–74. <https://doi.org/10.1039/d0ta08635e>.
- [34] Zhang YI, Zhang L, Zhou C. Graphene and Related Applications. *Acc Chem Res* 2013;46:2329–39.
- [35] McAllister MJ, Li J, Adamson DH, Schniepp HC, Abdala A a, Liu J, et al. Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. *Chem Mater* 2007;19:4396–404. <https://doi.org/10.1021/cm0630800>.
- [36] Tyurnina A V., Morton JA, Kaur A, Mi J, Grobert N, Porfyrakis K, et al. Effects of green solvents and surfactants on the characteristics of few-layer graphene produced by dual-frequency ultrasonic liquid phase exfoliation technique. *Carbon N Y* 2023;206:7–15. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2023.01.062>.
- [37] Hou S, Zhu T, Shen W, Kang F, Inagaki M, Huang ZH. Exfoliated graphite blocks with resilience prepared by room temperature exfoliation and their application for oil-water separation. *J Hazard Mater* 2022;424:127724. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127724>.
- [38] Jin S, Xing J, Liu T, Li K, Zhang F, Cao J, et al. Organic-inorganic building block of phytic acid intercalated graphene oxide for performance enhancement of plant-derived adhesives. *Ind Crops Prod* 2023;201:116919. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116919>.
- [39] Ma Z, Wang J, Lu X, Zhou G, Wu Y, Zhang D, et al. A dual-blocker aided and

- dual-label-free electrochemical biosensor based on mbHCR / rGO nanocomplexes for ultrasensitive DNA detection. *Talanta* 2023;260. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.124646>.
- [40] Jia Z, Bai C, Zhang X, Qian M, Tsai H-S, Xiong Y. Effect of intercalated molybdenum atoms on structure and electrochemical properties of $\text{Mo}_{1+x}\text{S}_2$ synthesized by hydrothermal method. *Nanotechnology* 2023;1-8. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/acc2c7>.
- [41] Kigozi M, Kasozi GN, Tebandeke E, Aswini S, Anusha TV, Jain PK, et al. Electrochemical exfoliation and deposition of sodium-graphene oxide composite for high specific capacity cathode/anode for dual-carbon sodium ion battery application. *Chem Phys Lett* 2023;822:140499. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2023.140499>.
- [42] Luo J, Shao L, Yu L, Shi X, Xu J, Sun J, et al. Self-intercalated quasi-2D structured V_5Se_8 wrapped with multi-walled carbon nanotubes toward advanced sodium ion batteries. *Mater Today Phys* 2023;35. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2023.101099>.
- [43] Zevallos Torres LA, Lorenci Woiciechowski A, de Andrade Tanobe VO, Karp SG, Guimarães Lorenci LC, Faulds C, et al. Lignin as a potential source of high-added value compounds: A review. *J Clean Prod* 2020;263. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121499>.
- [44] Zhou B, Liu W, Gong Y, Dong L, Deng Y. High-performance pseudocapacitors from kraft lignin modified active carbon. *Electrochim Acta* 2019;320. <https://doi.org/10.1016/j.ELECTACTA.2019.134640>.
- [45] Hummers WS, Offman RE. Preparation of Graphitic Oxide. *J Am Chem Soc* 1958;80:1339.
- [46] Xiao-mei S, Shu-quan Z, Wen-hui Z. Effect of surface modification of activated carbon on its adsorption capacity for NH_3 . *J China Univ Min Technol*

- 2007;18:261–74. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.749052>.
- [47] Suktha P, Chiochan P, Iamprasertkun P, Wutthiprom J, Phattharasupakun N, Suksomboon M, et al. High-Performance Supercapacitor of Functionalized Carbon Fiber Paper with High Surface Ionic and Bulk Electronic Conductivity: Effect of Organic Functional Groups. *Electrochim Acta* 2015;176:504–13. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.044>.
- [48] Ren TZ, Liu L, Zhang Y, Yuan ZY. Nitric acid oxidation of ordered mesoporous carbons for use in electrochemical supercapacitors. *J Solid State Electrochem* 2013;17:2223–33. <https://doi.org/10.1007/s10008-013-2088-1>.
- [49] Lisovskii A, Shter GE, Semiat R, Aharoni C. Adsorption of sulfur dioxide by active carbon treated by nitric acid: II. Effect of preheating on the adsorption properties. *Carbon N Y* 1997;35:1645–8. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00122-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00122-X).
- [50] Bober P, Gavrilov N, Kovalcik A, Mičušík M, Unterweger C, Pašti IA, et al. Electrochemical properties of lignin/polypyrrole composites and their carbonized analogues. *Mater Chem Phys* 2018;213:352–61. <https://doi.org/10.1016/j.MATCHEMPHYS.2018.04.043>.
- [51] Ciucci F. Modeling electrochemical impedance spectroscopy. *Curr Opin Electrochem* 2019;13:132–9. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.12.003>.
- [52] Saccoccio M, Wan TH, Chen C, Ciucci F. Optimal regularization in distribution of relaxation times applied to electrochemical impedance spectroscopy: Ridge and Lasso regression methods - A theoretical and experimental Study. *Electrochim Acta* 2014;147:470–82. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.09.058>.
- [53] Ivers-Tiffée E, Weber A. Evaluation of electrochemical impedance spectra by

- the distribution of relaxation times. *J Ceram Soc Japan* 2017;125:193–201.
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.16267>.
- [54] Klotz D, Schmidt JP, Weber A, Ivers-Tiffée E. The Distribution of Relaxation Times as Beneficial Tool for Equivalent Circuit Modelling of Batteries and Fuel Cells. *ECS Meet Abstr* 2011;MA2011-02:2611–2611.
<https://doi.org/10.1149/ma2011-02/46/2611>.
- [55] Weiß A, Schindler S, Galbiati S, Danzer MA, Zeis R. Distribution of Relaxation Times Analysis of High-Temperature PEM Fuel Cell Impedance Spectra. *Electrochim Acta* 2017;230:391–8.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.011>.
- [56] Dierickx S, Weber A, Ivers-Tiffée E. How the distribution of relaxation times enhances complex equivalent circuit models for fuel cells. *Electrochim Acta* 2020;355:136764. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136764>.
- [57] Danzer MA. Generalized distribution of relaxation times analysis for the characterization of impedance spectra. *Batteries* 2019;5:1–16.
<https://doi.org/10.3390/batteries5030053>.
- [58] Ragoisha G, Aniskevich Y. Comment to the article “How to measure and report the capacity of electrochemical double layers, supercapacitors, and their electrode materials” [1]. *J Solid State Electrochem* 2021;25:753.
<https://doi.org/10.1007/s10008-020-04880-z>.
- [59] Mishra GK, Kant R. Modular theory for DC-biased electrochemical impedance response of supercapacitor. *J Power Sources* 2020;473.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228467>.
- [60] Izaguirre N, Robles E, Llano-Ponte R, Labidi J, Erdocia X. Fine-tune of lignin properties by its fractionation with a sequential organic solvent extraction. *Ind Crops Prod* 2022;175:114251.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114251>.

- [61] Hirai N, Kubo S, Magara K. Combined cyclic voltammetry and in situ electrochemical atomic force microscopy on lead electrode in sulfuric acid solution with or without lignosulfonate. *J Power Sources* 2009;191:97–102. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.090>.
- [62] Ge Y, Xie X, Roscher J, Holze R, Qu Q. How to measure and report the capacity of electrochemical double layers, supercapacitors, and their electrode materials. *J Solid State Electrochem* 2020;24:3215–30. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04880-z>.
- [63] Yu F, Huang T, Zhang P, Tao Y, Cui FZ, Xie Q, et al. Design and synthesis of electrode materials with both battery-type and capacitive charge storage. *Energy Storage Mater* 2019;22:235–55. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.07.023>.
- [64] Bard AJ, Faulkner LR, White HS. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley; 2022.

**7. IMPLEMENTATION OF LIGNIN AS
BINDER MATERIAL FOR LIB
ANODES**

7.1. MOTIVATION

The incorporation of batteries into various sectors is crucial for the transition to long-term sustainable practices. They play a crucial role in the mentioned transition due to some of the following reasons: they can store the intermittent energies produced by renewable sources like solar and wind, and release it when needed, creating a more reliable supply and therefore, diminishing the reliance on fossil fuels, and reducing greenhouse gas emissions [1]. Moreover, it can contribute to more efficient energy use, by managing the energy demand and scheduling the energy storage when the most energy-intensive activities are finished, and the energy cost is the lowest [2]. Additionally, they reduce the dependence on centralized power plants and distribution networks and bring energy to areas with limited or no access to electricity grids [3].

Nevertheless, there are some drawbacks to the system since these devices imply the use of advanced and scarce materials and technologies. Therefore, current research works are focused on overcoming and minimizing these issues to reduce their productions' environmental impact [4]. One approach involves designing devices that can be easily disassembled. This concept is also closely related to the easier recycling and reuse of the materials composing the devices. Embracing this principle of circularity enables the minimization of waste while promoting a more sustainable use of resources [5,6].

Another approach is to ensure appropriate sourcing of raw materials, thereby reducing both social and environmental impact associated with mining processes for obtaining metal raw materials such as lithium, cobalt, and nickel [7,8]. Efforts to substitute the currently used scarce materials for alternative materials are also playing an important role in sustainability [9].

Batteries are complex devices composed of a diverse range of materials, the composition of which varies depending on the type of battery. Nevertheless, all the battery devices are composed of anode, cathode, electrolyte, separator, current collectors, binders, and additives. Additionally, they feature a case and enclosure, along with supplementary systems such as cooling mechanism or sensors, designed to maintain the safety and monitor the state of the battery [10,11].

The most common cathode materials used for LIBs are Lithium Cobalt Oxide (LiCoO_2), Lithium-Ion Phosphate (LiFePO_4), and Lithium Nickel Cobalt Manganese Oxide (NCM), each with their performance characteristics. LiCoO_2 is commonly used in consumer electronics [12], while LiFePO_4 is used in electric vehicles and stationary storage [13], like the NCM [14]. In terms of anode materials, graphite, and other carbon materials are widely employed, which can store and release the lithium ions during the charging and discharging processes [15]. These electrodes, both the cathode and anode, can also incorporate additive materials that enhance the overall performance, stability, and safety of the battery. Similarly, binder materials can be added to maintain the integrity of the electrode material together, ensuring a homogeneous composition [16].

Substituting these materials with more abundant and sustainable alternatives can help in reducing the environmental impact on battery production [17,18]. An alternative gaining more attention is the implementation of biobased products, due to their high availability and carbon-neutral production. Lignin has widely been explored as an electrode and substitute for traditional carbon sources such as synthetic graphite. These materials range from biochar to lignin- or cellulose-derived carbon, with good conductivity and high surface area [19,20]. Alternatively, biobased polymers have been proposed as an alternative to synthetic binders and separators [21,22].

In this term, lignin is a plausible alternative. It is a byproduct of industrial processes like paper and pulp and biofuel production, and it is an interesting biopolymer due to its complex aromatic structure [23]. Depending on the extraction process carried out, and other factors like the lignocellulosic materials source and climatic conditions, its physicochemical properties and general characteristics can differ, making it a challenge for its large-scale processing [24]. Nevertheless, great efforts have been focused on the study of an alternative additive or binder material in battery electrodes [25].

The most widely used binder material is a synthetic polymer known as polyvinylidene fluoride (PVDF). While it offers some advantages such as excellent adhesion, chemical stability, and mechanical strength, it has limited ionic conductivity. This limitation can increase the resistance to the transportation of Li-ions through the electrodes, consequently reducing the capacity and performance of the battery. This is why conductive additives like carbon black are necessary [26]. Moreover, despite being widely available and cost-effective, specialized equipment and techniques are required due to its high melting point as well as the environmental concerns related to petroleum-derived materials [27,28].

Carboxymethyl cellulose (CMC) is a biobased polymer with great potential to substitute the currently used synthetic binders like PVDF due to its biobased nature and renewability [29]. However, CMC can swell in the presence of some electrolytes, along with some undesired interactions that can jeopardize the stability and performance of the electrode-electrolyte interface, reducing the cycling stability and performance of the battery [30].

A similar approach has been taken concerning the use of lignin as a commercial binder substitute. Lignin is biobased and renewable, similar to CMC. It has shown good compatibility with the active material and conductive additives such as carbon black. Lignin has the potential to

enhance the electrode performance, providing additional porosity to the electrode and improving the ion transportation [31–34].

Nevertheless, due to its novelty and the complex and heterogeneous structure of lignin, the process needs to be optimized. This optimization entails finding the ideal formulation for the electrode composition and fine-tuning the lignin by examining various types of lignin. These lignin variants come with diverse physicochemical and morphological properties, as well as a variety of functional groups. This comprehensive exploration is essential to assess the influence of lignin's structure on its performance as binder material for LIBs electrodes.

7.2. OBJECTIVES

The main objective of this work was to implement lignin as a battery material in anodic electrodes for LIBs and study the differences in the performance and stability of the batteries affected by the different physicochemical properties of the lignins.

To conduct this research, several lignin samples obtained throughout the different chapters of this work were implemented, and their differences were observed and justified. The study aimed to determine if the type of lignin (Kraft and organosolv) had a significant effect on the performance of the battery as a binder material for anodes. This exploration was crucial since these two types of lignin have not been employed in this manner before, and further research is necessary to broaden both the potential applications of lignin and diversify the options for binder materials in battery electrodes.

Moreover, other lignin characteristics such as molecular weight and polydispersity index were examined. Large and small molecular weight

lignin fractions, obtained in Chapter 4, were tested as binder materials. Chemically modified lignins, synthesized in Chapter 5, were also explored as potential binder materials. Different approaches were employed to obtain a variety of modified lignins with diverse functionalization and therefore, properties. The study tested whether an oxidized nanolignin, with higher carbonyl and hydroxyl content, enhanced the capacity and performance of the battery. Conversely, it investigated whether the reduction of these functional groups through the methylation reaction, brought more stability.

Furthermore, other modifications such as carboxymethylation and sulfomethylation were carried out. These strategies aimed to obtain materials similar to CMC but derived from lignin instead of cellulose. There were also attempts to produce materials similar to the lignosulfonates, which are interesting due to their water solubility and easy processability. These diverse modifications broadened the spectrum of potential binder materials derived from lignin for battery applications.

To assess the anode properties, a commercially available active material and an additive material were selected. The results obtained using the different lignins were compared with each other and with other commonly used commercial binder materials, namely, PVDF and CMC.

Half-batteries were assembled and cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and galvanostatic charge discharge cyclings (GCD) were conducted. These tests aimed to determine the capacity of the anode materials formulated for LIBs. Through these analyses, the performance of the different binder materials was thoroughly assessed and compared, providing valuable insights into their effectiveness in enhancing the properties of LIB anodes.

7.3. EXPERIMENTAL PROCEDURE

7.3.1. ANODIC ELECTRODE PREPARATION AND HALF-BATTERY COIN CELL ASSEMBLY

Different lignins obtained throughout the thesis were employed as binder material for the preparation of anodic electrodes for LIBs and compared with widely employed commercial biomaterial CMC binder, since it is more similar to our samples than the PVDF, and the chosen preparation method matches to the CMC process. The selected lignin samples to use as binder were the following: KL, BKL, SKL, OxKL, OL, BOL, SOL, OxOL, CMKL, SMKL and MKL.

The formulation used for the preparation of all the electrodes was the following: 92% of active material (Biohard Carbon (HC) Type 2 (5 m)), 3% conducting additive (Carbon Black C45, since the solvent used for the slurry preparation was deionized water), and 5% of binder. The slurry was homogenized using an automatic mixer. The conditions were set at 20000 rpm for 3 minutes, and the process was repeated twice, until a homogeneous 5 wt% concentration slurry mixture was obtained.

Once the slurry was obtained, the electrodes were assembled. For that, Cu foil was used as the current collector, and the slurry was spread by a doctor blade with a 150 μm thick gap to produce thin electrode layers. The slurry was dried at room temperature overnight, cut at 10 mm diameter disks, and dried at 120 $^{\circ}\text{C}$ overnight under vacuum before storing them in the glove box under argon atmosphere.

2032 coin-type cells were assembled for the electrochemical characterization of the anode. For that, LiFePO_4 was used as the counter electrode (12 nm diameter), a Whatman filter paper was used as the

separator, and 200 μL of 1M LiPF_6 in a 50:50 volume mixture of ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DMC) as electrolyte.

The cells were extracted from the glove box and CV, EIS, and GC measurements were carried out as explained in Annex I, section A.5.2.

7.4. RESULTS AND DISCUSSION

After a thorough study of the physicochemical and morphological properties of the different lignin samples obtained in the previous chapters, their electrochemical performance was tested. Half batteries were assembled and tested to explore the Li^+ storage performance and how that affected to the overall performance of the electrode.

First, voltammetry cyclings were carried out, followed by impedance spectroscopy, to observe general electrochemical characteristics of the samples. Following these observations, galvanostatic cyclings were performed on the rechargeable lithium half-cell batteries. During these cycling experiments, various parameters such as cycling performances, voltage profiles, and line profiles were obtained.

Voltammetry is used to observe the behavior of the electroactive species of the electrode caused by the linearly changing potential applied, measured as the resulting current. Figure 7.1 shows the CV curves and Nyquist plots obtained from the EIS measurements for the reference material used (CMC). Figure 7.2 and Figure 7.3 depict the voltammetry curves and Nyquist plots of the lignins derived from KL and OL, respectively. Both KL and OL have been treated through the different chapters of the thesis, obtaining lignins with different characteristics and properties that might influence the performance of the application in mind. Therefore, the big and small lignin fractions obtained in Chapter 4 (BKL, BOL, SKL and SOL) and the oxidized

nanolignins obtained in Chapter 5 (OxKL and OxOL) were implemented as binder material in the anodic electrode formulation. The redox reactions happening during the voltammetry cycles and their reversibility was assessed.

As mentioned before, Figure 7.1 displays the voltammetry results obtained for CMC used as binder. The 1st cycle exhibited an irreversible peak at 0.6 V, which is also evident in the 2nd cycle, though less intense and broader. This could be attributed to the formation of the SEI (solid electrolyte interphase). It resulted from several irreversible reactions where lithium salts, solvent decomposition products, and other reaction byproducts synthesized, forming a thin layer on the electrode. The formation of the SEI is crucial for many reasons: it prevents undesired reactions and degradation by acting as a protective shield, creating a barrier between the electrode and the electrolyte. This prevents direct contact thus ensuring stability and preventing battery failure. Additionally, it facilitates selective ion movement by restricting some ion transport while providing a pathway to lithium ions.

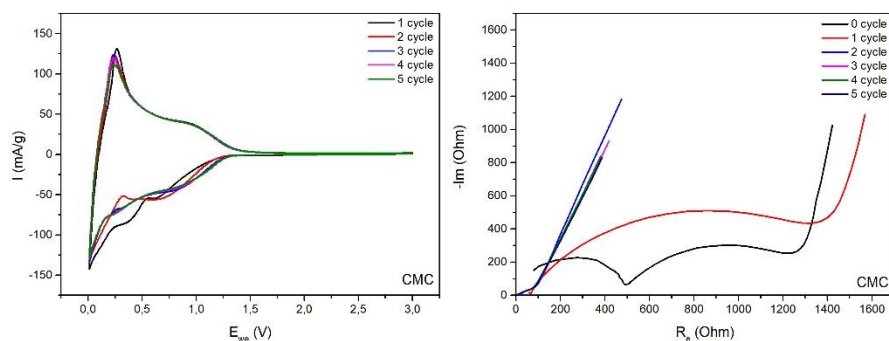


Figure 7.1. CV cycles and Nyquist plot of the reference used (CMC).

While SEI formation can enhance battery stability, performance, and lifespan, it can also have detrimental effects when the SEI layer becomes too thick or unstable. This hinders ion transport, increases resistance, and

subsequently, reduces the capacity of the battery [35,36]. Figure 7.1 shows that the SEI formed in CMC electrodes did not adversely impact the performance, as the values remained relatively stable before and after the formation.

In the case of Kraft and organosolv lignin and their modifications, slightly different behaviors were observed. Figure 7.2 shown the CV and EIS results obtained for KL and its fraction or modified analogues. KL, the most heterogenous lignin sample used, showed an intense irreversible redox peak at 0.6 V, which disappeared in the 2nd cycle. Its performance remained relatively similar throughout subsequent cycles. Nevertheless, this peak at 0.6 V did not appear in the first cycles of the BKL, SKL and OxOL. Since these lignins were much more homogenous than the KL, it can be deduced that the intense peak at 0.6 V was a result of undesired side reactions.

Regarding the differences between BKL and SKL, similar currents were obtained. However, BKL exhibited a decline in the performance as the cycle number increased, indicating that smaller lignin provided greater stability to the electrode. OxKL displayed a similar behavior to SKL but with enhanced current due to the higher presence of oxidizing functional groups like carboxyl or hydroxyl groups. Additionally, its higher surface area, due to the smaller particle size studied in Chapter 5, also contributed to enhance the current.

In Figure 7.3, the results obtained with OL and its fraction or modified analogues as binder are depicted, showing very different outcomes. The results were not stable enough to draw any conclusions, whereas OL and OxOL exhibited curves more in line with the expected. OL showed two irreversible peaks, at 0.5 V and at 0.7 V, which did not reappear in subsequent cycles. These peaks might be attributed to degradation reactions, rendering them unsuitable for electrode formulations due to the

lack of required stability. OxOL, showed higher current intensities, possibly owing to the increased functionalization achieved through the methodology designed in Chapter 5. Nevertheless, a decrease in intensity was evident, as along with irreversible peaks, also attributed to degradation processes.

Although EIS measurements provide very complex information, the Nyquist plots depicted in Figures 7.1, 7.2 and 7.3 offer information on the resistance of the system. Nyquist plots typically consist of one or two semicircles and a 45° angle line. The line represents capacity-like behavior resistances, while the semicircles are associated with the resistance created by contributions of functional groups, defects, or interfacial impedance occurring at the interphase of current collector and active material. The capacity-like behavior resistance appears at low frequencies, whereas the semicircle associated to charge transfer (R_{ct}) and mass transfer (R_{mt}) resistances, emerge at slightly higher frequencies. Electrolyte resistance (R_{∞}) occurs at even higher frequencies, followed by electrode resistance (R_p).

The evolution of the resistance is also depicted as different phenomena occurred within the electrode. In the 0 cycle (measured before any CV was conducted) two semicircles were observed in the case of CMC, attributed to R_{ct} , R_{mt} , and R_{∞} . After the first cycle and the subsequent SEI formation, a single semicircle appeared, followed by the further reduction in resistance in the following cycles. This reduction occurred as the semicircle and capacity-like behavior line resistances appeared at much higher frequencies.

A similar trend was observed for the different KL samples in Figure 7.2, where the 0 and 1 cycle exhibited considerably higher resistances than the later cycles. However, this was not observed in some of the OL samples mentioned earlier as unstable, where no differences in resistance were noted. The OL and OxOL samples did show a similar behavior to the rest of the samples, including the CMC used as reference and KL, where resistance

7. Implementation of lignin as binder material for LIB anodes

values decreased significantly after some cycles and considerably more stable electrodes were obtained, compared to their BOL and SOL analogues.

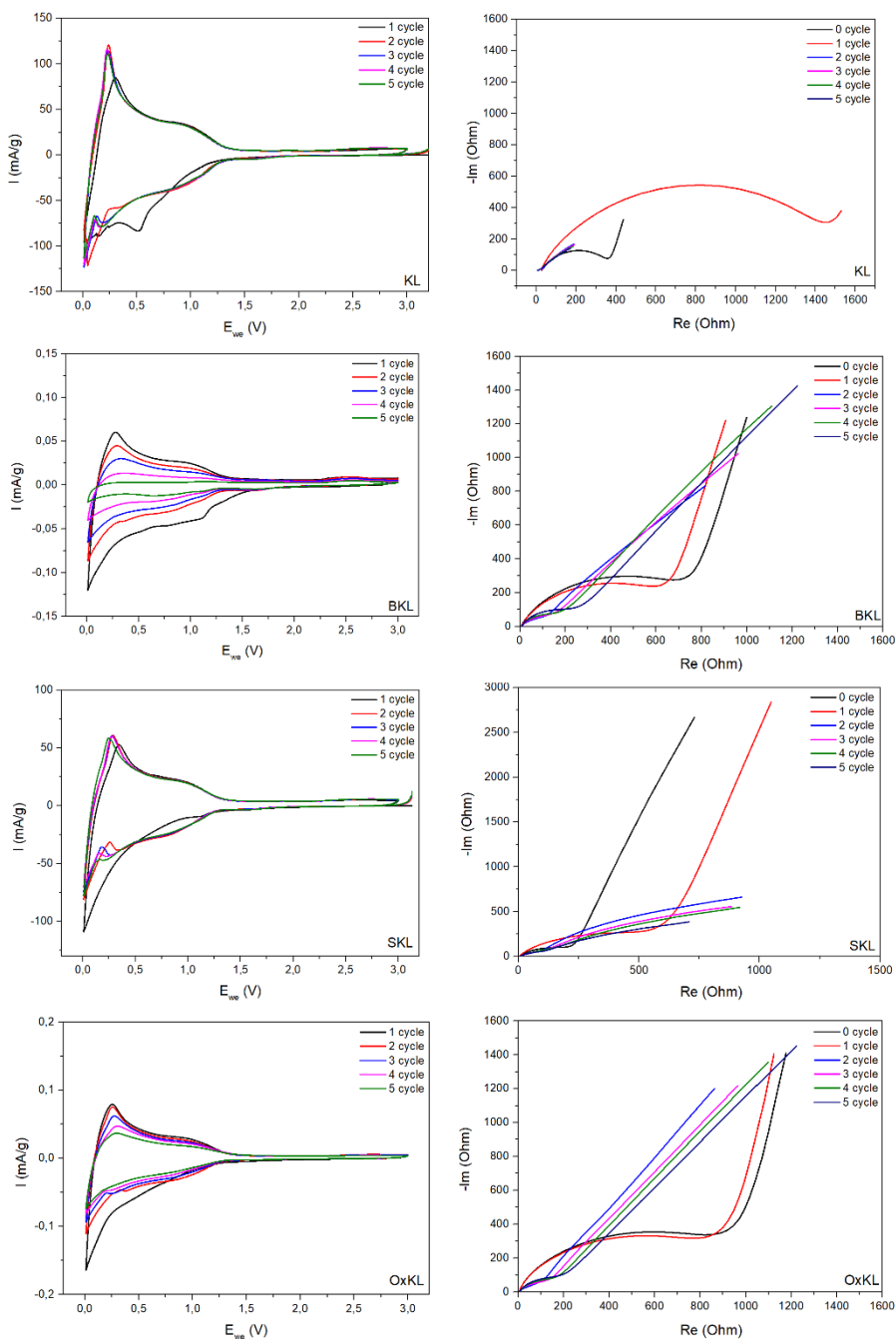


Figure 7.2. CV cycles and EIS curves for the samples KL, BKL, SKL, and OxKL.

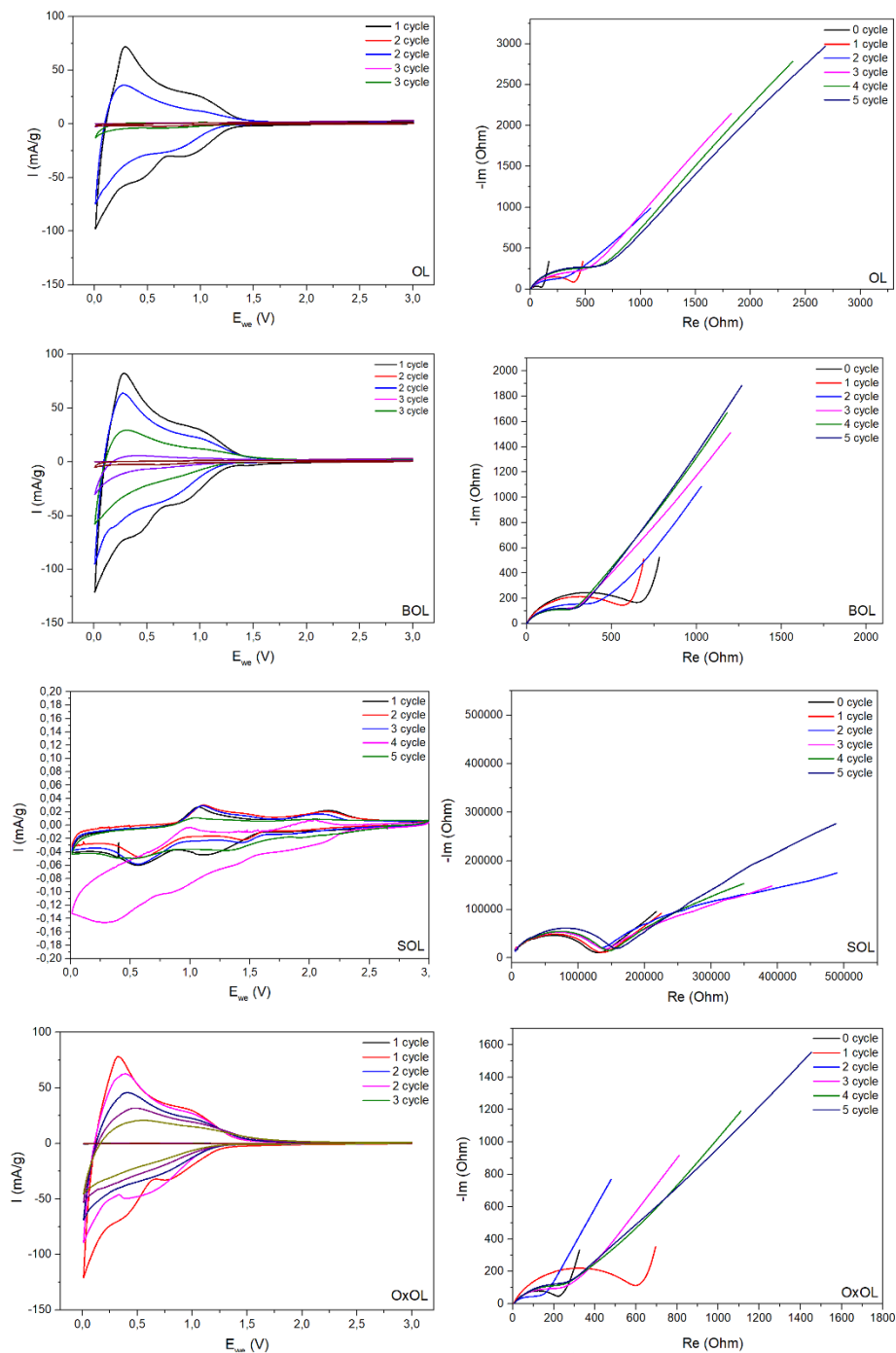


Figure 7.3. CV cycles and Nyquist plots of OL, BOL, SOL and OxOL.

The specific charge and discharge capacities and Coulombic efficiencies (CE) obtained from the galvanostatic cycling measurements are presented in Figure 7.4 for CMC and Figure 7.5 for the different KL samples. It was observed in Figure 7.4 that, although the CE remained relatively stable, the capacity decreased drastically for all samples. This was attributed to the poor conditions of the electrolyte used, which was later found to be degraded. However, despite the inconclusive nature of the results, some interesting observations could be made.

CMC, as commercially used binder material, demonstrated the required properties for the correct performance of LIBs. An initial capacity of 150 mA h g⁻¹ was measured at a current density of 20 mA h g⁻¹ which drastically increased as the current density (I_m) increased. The capacity values reached extremely low levels at the highest I_m (1000 mA h g⁻¹). A similar phenomenon was observed for the different lignins derived from Kraft process. Most of the samples, except for SKL which exhibited even lower values, showed a decrease in capacity at the lowest current density (20 mA), obtaining values of 50 mA h g⁻¹ that further decreased as the charge and discharge cycles were carried out and the current density increased.

Therefore, preliminary studies suggest that KL is more suitable than OL to use as binder, as it brings more stability to the electrode and gives better performance. Similarly, the oxidized lignin nanoparticles, showed good stability in both OxKL and OxOL samples. Nevertheless, preliminary studies on the obtained results suggest that KL and SKL exhibited worse performance than BKL and OxKL, indicating that larger molecules demonstrated higher stability, while oxidized lignin nanoparticles showed enhanced capacity.

Since the obtained results were not satisfactory, the chemical modifications already explained in Chapter 5, involving carboxymethylation,

sulfomethylation and methylation were applied. These modified lignins were used the same way as binder materials, aiming to further explore the effect of the lignin functionalization on the battery stability and performance. Due to the diverse natures of the modifications and the resulting products, noticeable differences were observed.

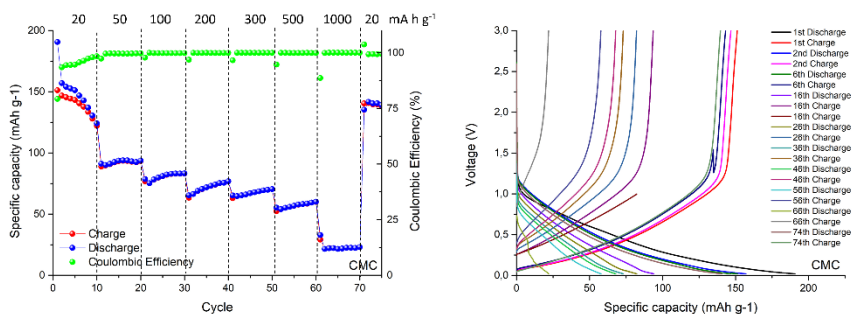


Figure 7.4. GCD cycling and line profiles of the anodes with CMC as binder.

For instance, methylated lignin showed a considerable decrease in polarity due to the reduction of the naturally polar OH groups that reacted to yield methoxy groups. This reduction in polarity proved to be detrimental during the electrode preparation process. Although a homogeneous slurry was achieved, some issues arose during the casting process onto copper foil. As the binder was apolar, the adhesion obtained from the dried slurry was insufficient for manipulation and use in the coin cell assembly. Consequently, no electrochemical measurements were obtained on the electrodes formulated with methylated lignin.

Nevertheless, carboxymethylated (CMKL) and sulfomethylated (SMKL) lignin samples exhibited interesting results. Following the preparation of the CMKL and SMKL, new CMC electrodes were prepared, 2032 coin cells were assembled and electrochemical measurements were conducted. The CV and EIS measurements depicted in Figure 7.6 displayed different behavior from what was observed in Figure 7.1, with significantly higher currents obtained in the CVs and lower resistance values in the Nyquist plots.

7. Implementation of lignin as binder material for LIB anodes

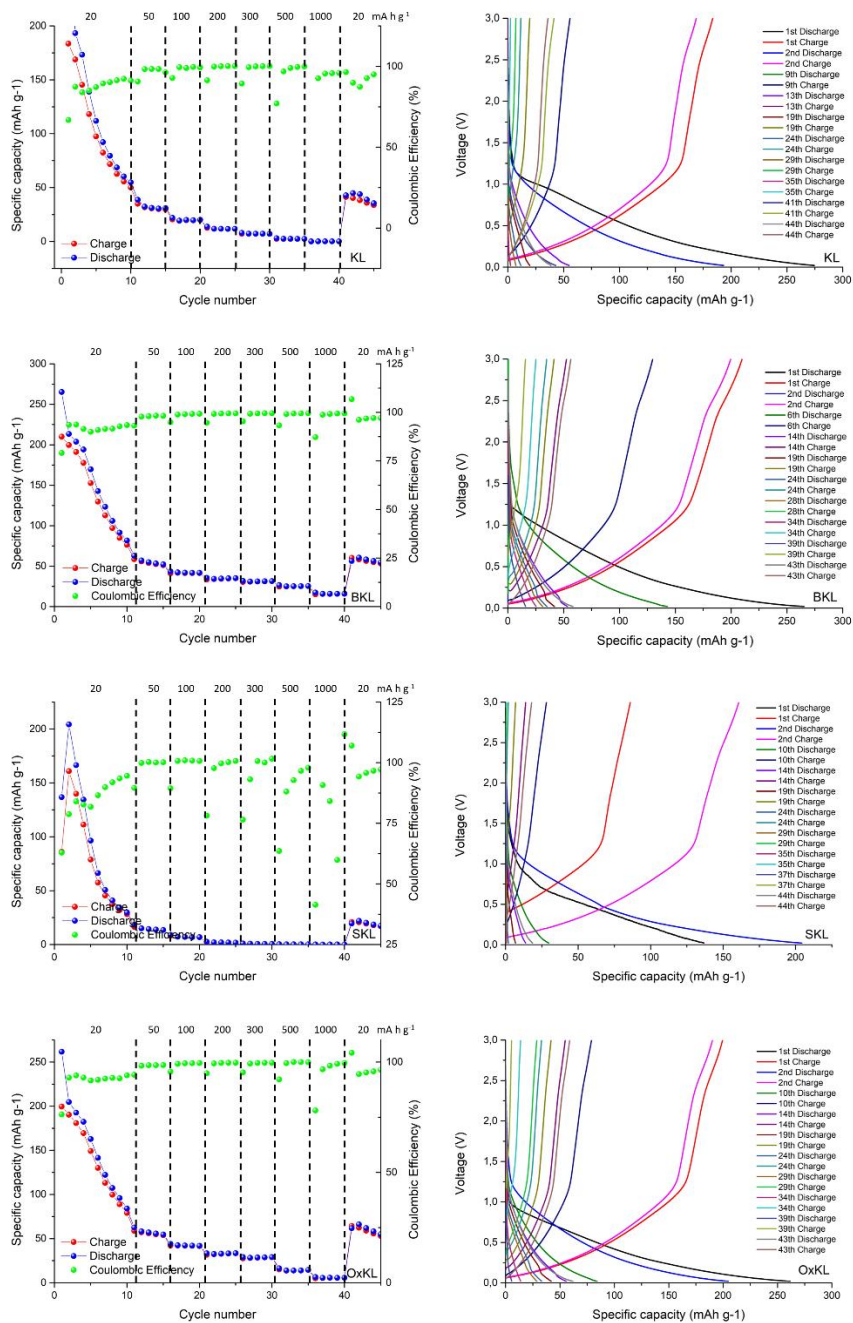


Figure 7.5. GCD cycling and line profile of the anodes formulated with KL, BKL, SKL and OxOL as binder.

Regarding the unmodified KL, which was also tested under the same conditions but with a new electrolyte, some irreversible redox reaction peaks were observed in the 1st cycle. These peaks were previously attributed to certain degradation reactions due to heterogeneity. However, in the case of CMKL and SMKL, both samples exhibited a single peak at 0.6 V for the 1st cycle, and another one at 0.85 V for the 2nd cycle. Remarkably, the current remained relatively stable throughout the cycling, without any noticeable performance losses. Additionally, the Nyquist plots for CMKL and SMKL showed semicircle and lines at much lower frequencies of the electrodes' resistance values, indicating significantly lower resistance in the system.

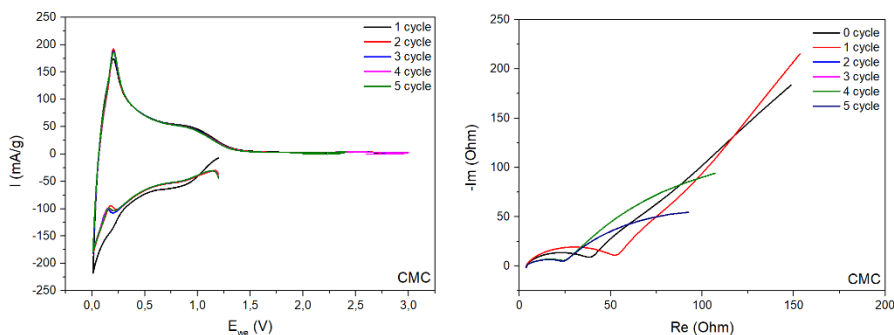


Figure 7.6. CV cycles and Nyquist plot for CMC.

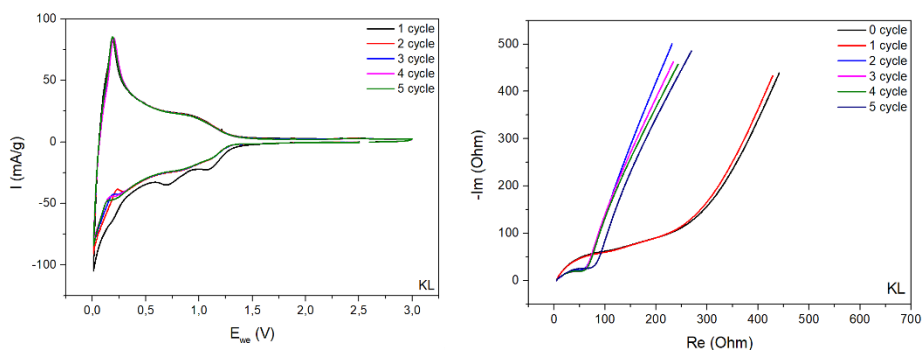


Figure 7.7. CV cycles and Nyquist plot for KL.

7. Implementation of lignin as binder material for LIB anodes

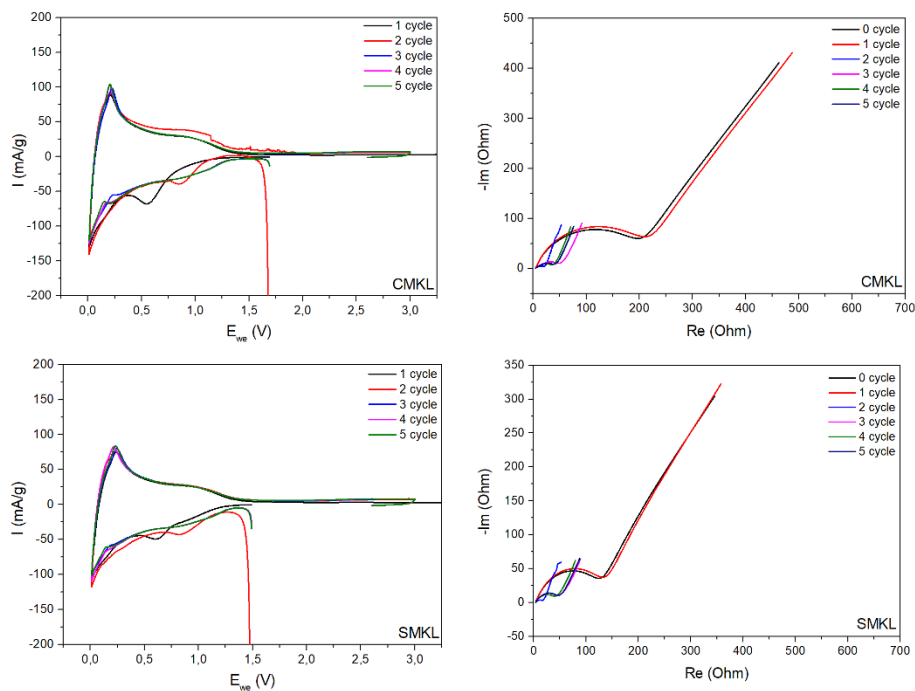


Figure 7.8. CV cycles and Nyquist plot for CMKL and SMKL.

GCD cyclings were also performed at different current densities, and SC and CE were calculated, with line profiles displayed. Figure 7.9 presents the results obtained from the new measurements conducted for CMC, serving as reference for comparison with the new KL samples and the modified CMKL and SMKL.

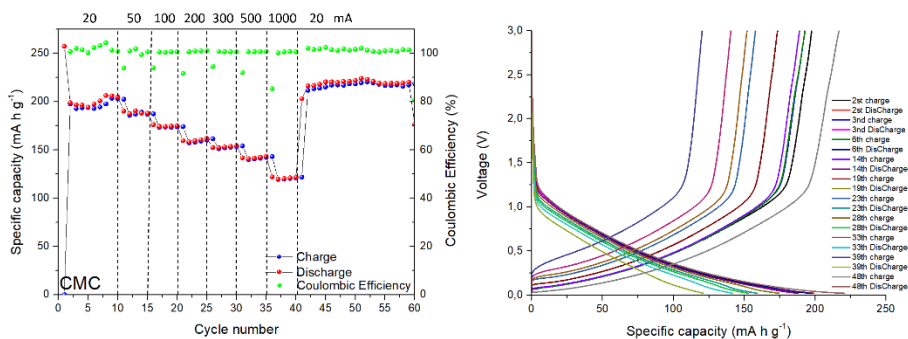


Figure 7.9. GCD cycling and line profile of the anodes formulated with CMC.

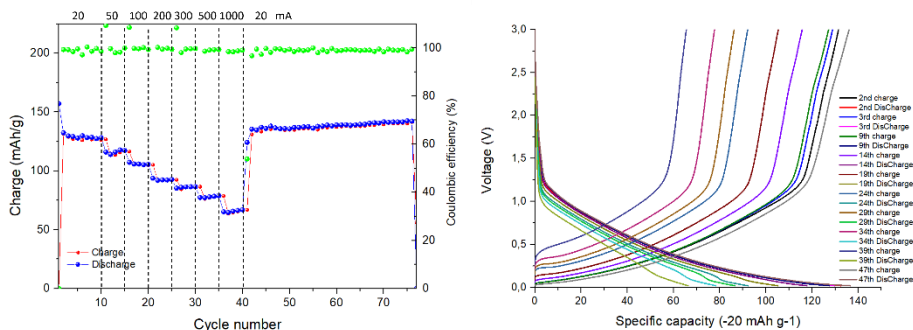


Figure 7.10. GCD cycling and line profile of the anodes formulated with KL as binder.

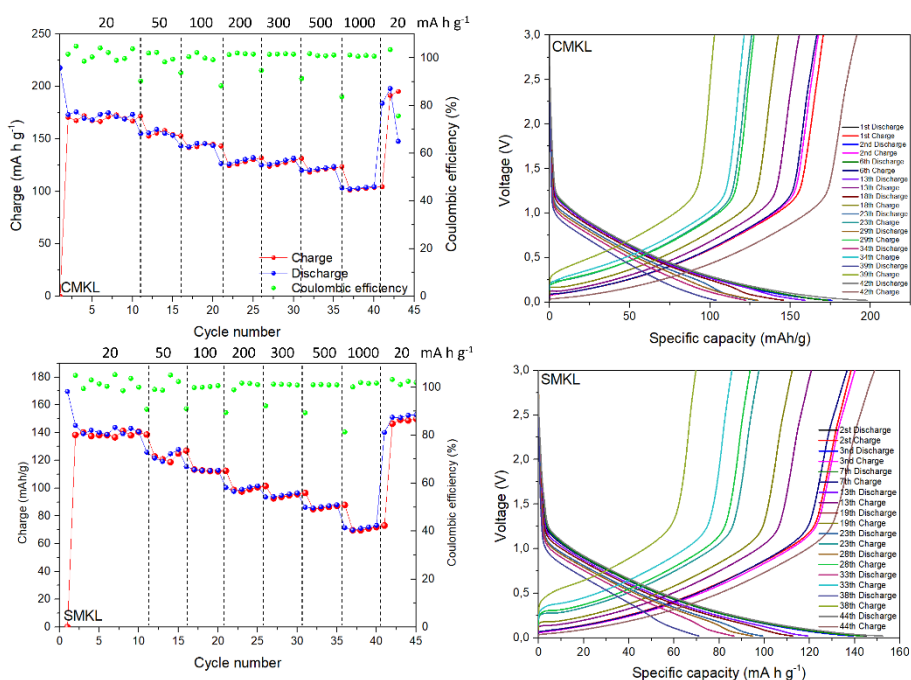


Figure 7.11. GCD cycling and line profile of the anodes formulated with CMKL and SMKL as binder.

CMC exhibited good capacity, with values of 200 mA h g^{-1} at the lowest current density, which slightly decreased as the I_m decreased. In contrast, the electrode composed of KL showed lower capacity values, around 125 mA h g^{-1} , decreasing to 65 mA h g^{-1} at the highest current density.

However, the carboxymethylation and sulfomethylation modifications showed improved properties compared to their KL counterpart. The capacity increased to 175 mA h g⁻¹ for CMKL and 140 mA h g⁻¹ for SMKL, maintaining good capacity even at higher I_m-s. This is due to the higher charge density obtained for carboxymethylated and sulfomethylated lignin particles, which not only helped in obtaining a well dispersed slurry for the electrode formulation and a good adhesion to the Cu used as current collector of the anode, but also and, more importantly, added charge density for the enhanced performance of the anode as a component of the LIBs.

7.5. CONCLUSIONS

The results obtained in this study, combined with the findings from Chapter 5 where various physicochemical properties were analyzed, lead to the conclusion that the synthesized lignin products are suitable materials to incorporate as binder materials on the formulation of anodic electrodes for LIBs. This discovery opened up promising opportunities to valorize this complex biomaterial derived from wood, which is traditionally considered as waste. It can serve as a viable substitute for the currently employed synthetic and highly toxic analogues such as PVDF. The potential to utilize lignin in this manner not only addresses environmental concerns associated with waste management but also contributes to the development of more sustainable and eco-friendly energy storage technologies. It was found out that the most effective lignin modification for enhanced performance was the carboxymethylation, which provided lignin particles with an added charge density that was beneficial both for the electrode preparation and its performance. Moreover, the procedure for the CMKL was quite straightforward.

7.6. REFERENCES

- [1] Hannan MA, Wali SB, Ker PJ, Rahman MSA, Mansor M, Ramachandaramurthy VK, et al. Battery energy-storage system: A review of technologies, optimization objectives, constraints, approaches, and outstanding issues. *J Energy Storage* 2021;42:103023. <https://doi.org/10.1016/j.EST.2021.103023>.
- [2] Afgan NH, Al Gobaisi D, Carvalho MG, Cumo M. Sustainable energy development. *Renew Sustain Energy Rev* 1998;2:235–86. [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(98\)00002-1](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(98)00002-1).
- [3] Torreglosa JP, García-Triviño P, Fernández-Ramirez LM, Jurado F. Decentralized energy management strategy based on predictive controllers for a medium voltage direct current photovoltaic electric vehicle charging station. *Energy Convers Manag* 2016;108:1–13. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.10.074>.
- [4] Díaz-Ramírez MC, Ferreira VJ, García-Armingol T, López-Sabirón AM, Ferreira G. Environmental Assessment of Electrochemical Energy Storage Device Manufacturing to Identify Drivers for Attaining Goals of Sustainable Materials 4.0. *Sustainability* 2020;12.
- [5] Zhang J, Li B, Garg A, Liu Y. A generic framework for recycling of battery module for electric vehicle by combining the mechanical and chemical procedures. *Int J Energy Res* 2018;42:3390–9. <https://doi.org/10.1002/er.4077>.
- [6] Zhang B, Li J, Yue X. Driving mechanism of power battery recycling systems in companies. *Int J Environ Res Public Health* 2020;17:1–21. <https://doi.org/10.3390/ijerph17218204>.
- [7] Liu G, Zhao Z, Ghahreman A. Hydrometallurgy Novel approaches for lithium extraction from salt-lake brines : A review. *Hydrometallurgy* 2019;187:81–

100. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.05.005>.
- [8] Ilyas S, Ranjan R, Kim H, Ilyas N, Sattar R. Separation and Purification Technology Extraction of nickel and cobalt from a laterite ore using the carbothermic reduction roasting-ammoniacal leaching process. *Sep Purif Technol* 2020;232:115971. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115971>.
- [9] Dhanalekshmi KI, Magesan P, Ma X, Zhang X, Jayamoorthy K. Sustainable development of anode materials for non-aqueous potassium ion batteries. *J Energy Storage* 2023;68:107691. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107691>.
- [10] Peng J, Zhang W, Wang J, Li L, Lai W, Yang Q, et al. Processing Rusty Metals into Versatile Prussian Blue for Sustainable Energy Storage 2021;2102356:1–6. <https://doi.org/10.1002/aenm.202102356>.
- [11] Jin C, Nai J, Sheng O, Yuan H, Zhang W, Tao X, et al. Biomass-based materials for green lithium secondary batteries. *Energy Environ Sci* 2021;14:1326–79. <https://doi.org/10.1039/d0ee02848g>.
- [12] Chu B, Guo Y, Shi J, Yin Y, Huang T, Su H. Cobalt in high-energy-density layered cathode materials for lithium ion batteries. *J Power Sources* 2022;544.
- [13] Zhao Q, Zhang S, Hu M, Wang C, Jiang G. Recent Advances in LiFePO₄ Cathode Materials for Lithium-Ion. *Int J Electrochem Sci* 2021;16:211226. <https://doi.org/10.20964/2021.12.11>.
- [14] Malik M, Ho K, Azimi G. Review on the synthesis of Li_{Nix}MnyCo_{1-x-y}O₂ (NMC) cathodes for lithium-ion batteries. *Mater Today Energy* 2022;28:101066. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2022.101066>.
- [15] Nzereogu PU, Omah AD, Ezema FI, Iwuoha EI, Nwanya AC. Applied Surface Science Advances Anode materials for lithium-ion batteries : A review. *Appl*

- Surf Sci Adv 2022;9:100233.
<https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100233>.
- [16] Rana S, Kumar R, Bharj RS. Current trends , challenges , and prospects in material advances for improving the overall safety of lithium-ion battery pack. Chem Eng J 2023;463:142336.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142336>.
- [17] Vandepaer L, Cloutier J, Amor B. Environmental impacts of Lithium Metal Polymer and Lithium-ion stationary batteries. Renew Sustain Energy Rev 2017;78:46–60. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.057>.
- [18] Gu X, Ieromonachou P, Zhou L, Tseng M. Developing pricing strategy to optimise total profits in an electric vehicle battery closed loop supply chain. J Clean Prod 2018;203:376–85.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.209>.
- [19] Puziy AM, Poddubnaya OI, Sevastyanova O. Carbon Materials from Technical Lignins: Recent Advances. vol. 376. Springer International Publishing; 2018.
<https://doi.org/10.1007/s41061-018-0210-7>.
- [20] García-Negrón V, Phillip ND, Li J, Daniel C, Wood D, Keffer DJ, et al. Processing–Structure–Property Relationships for Lignin-Based Carbonaceous Materials Used in Energy-Storage Applications. Energy Technol 2017;5:1311–21. <https://doi.org/10.1002/ente.201600646>.
- [21] Andrew JJ, Dhakal HN. Sustainable biobased composites for advanced applications: recent trends and future opportunities – A critical review. Compos Part C Open Access 2022;7.
<https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2021.100220>.
- [22] Schlemmer W, Selinger J, Hobisch MA, Spirk S. Polysaccharides for sustainable energy storage – A review. Carbohydr Polym 2021;265.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118063>.

- [23] Putro JN, Soetaredjo FE, Lin SY, Ju YH, Ismadji S. Pretreatment and conversion of lignocellulose biomass into valuable chemicals. *RSC Adv* 2016;6:46834–52. <https://doi.org/10.1039/C6RA09851G>.
- [24] Balakshin MY, Capanema EA, Sulaeva I, Schlee P, Huang Z, Feng M, et al. New Opportunities in the Valorization of Technical Lignins. *ChemSusChem* 2021;14:1016–36. <https://doi.org/10.1002/cssc.202002553>.
- [25] Espinoza-Acosta JL, Torres-Chávez PI, Olmedo-Martínez JL, Vega-Rios A, Flores-Gallardo S, Zaragoza-Contreras EA. Lignin in storage and renewable energy applications: A review. *J Energy Chem* 2018;27:1422–38. <https://doi.org/10.1016/j.JECHEM.2018.02.015>.
- [26] Gómez Cámer JL, Morales J, Sánchez L, Ruch P, Ng SH, Kötz R, et al. Nanosized Si/cellulose fiber/carbon composites as high capacity anodes for lithium-ion batteries: A galvanostatic and dilatometric study. *Electrochim Acta* 2009;54:6713–7. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.06.085>.
- [27] Figoli A, Marino T, Simone S, Nicolò E Di, Li X, He T, et al. Towards non-toxic solvents for membrane preparation: a review 2014:4034–59. <https://doi.org/10.1039/c4gc00613e>.
- [28] Zou D, Nunes SP, Vankelecom IFJ, Figoli A, Lee YM. Recent advances in polymer membranes employing non-toxic solvents and materials. *Green Chemistry* 2024;23:9815–43. <https://doi.org/10.1039/d1gc03318b>.
- [29] Bresser D, Buchholz D, Moretti A, Passerini S, Varzi A, Buchholz D. Alternative binders for sustainable electrochemical energy storage – the transition bio-derived polymers. *Energy Environ Sci* 2018;11:3096. <https://doi.org/10.1039/c8ee00640g>.
- [30] Akhlaq M, Mushtaq U, Naz S. Carboxymethyl cellulose-based materials as an alternative source for sustainable electrochemical devices: a review. *RSC Adv* 2023;13:5723–43. <https://doi.org/10.1039/d2ra08244f>.

- [31] Tran VC, Mastantuoni GG, Belaine D, Aminzadeh S, Berglund LA, Berggren M, et al. Utilizing native lignin as redox-active material in conductive wood for electronic and energy storage applications. *J Mater Chem A* 2022;10:15677–88. <https://doi.org/10.1039/d1ta10366k>.
- [32] Liu H, Xu T, Liu K, Zhang M, Liu W, Li H, et al. Lignin-based electrodes for energy storage application. *Ind Crops Prod* 2021;165. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113425>.
- [33] Jia G, Yu Y, Wang X, Jia C, Hu Z, Yu S, et al. Highly conductive and porous lignin-derived carbon fibers. *Mater Horizons* 2023. <https://doi.org/10.1039/d3mh01027a>.
- [34] Wang J, Deng Y, Ma Z, Wang Y, Zhang S, Yan L. Lignin promoted the fast formation of a robust and highly conductive deep eutectic solvent ionic gel at room temperature for a flexible quasi-solid-state supercapacitor and strain sensors. *Green Chem* 2021;23:5120–8. <https://doi.org/10.1039/d1gc01512e>.
- [35] Song W, Scholtis S, Sherrell PC, Tsang DKH, Ngiam J, Lischner J, et al. Electronic structure influences on the formation of the solid electrolyte interphase. *Energy Environ Sci* 2020;13:4977–89. <https://doi.org/10.1039/d0ee01825b>.
- [36] Young BT, Nguyen CC, Lobach A, Heskett DR, Woicik JC, Lucht BL. Role of binders in solid electrolyte interphase formation in lithium ion batteries studied with hard X-ray photoelectron spectroscopy. *Jouranl Mater Res* 2019;34:97–106. <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.363>.
- [37] Zhou B, Liu W, Gong Y, Dong L, Deng Y. High-performance pseudocapacitors from kraft lignin modified active carbon. *Electrochim Acta* 2019;320. <https://doi.org/10.1016/j.ELECTACTA.2019.134640>.

8. CONCLUSIONS AND FUTURE WORKS

8.1. FINAL CONCLUSIONS

The present work was focused on obtaining fine-tuned and modified lignins from different extraction processes, namely Kraft and organosolv for their application in the formulation of materials for energy storage devices. Comprehensive characterization techniques and methodologies were employed to assess the differences in terms of chemical composition, physicochemical attributes, thermal behavior, morphological structure, and electrochemical properties. The incorporation of lignin into materials intended for energy storage devices showed interesting results, making them plausible alternatives to the currently used synthetic polymers or additives. These findings suggest that lignin can serve as a promising substitute, enhancing the performance of active materials in energy storage applications.

Moreover, some more specific conclusions referring to each chapter can be obtained. First of all, the fractionation process, based on the sequential organic solvent extraction, was developed to obtain different M_w fractions with enhanced homogeneity and consequently, different properties. This method was successfully designed and tested on different types of lignin, showing its effectiveness and versatility across different lignin sources while delivering similar results. Moreover, the use of the greenest possible organic solvents rendered the process relatively environmentally friendly. Notably those solvents used are recyclable, highlighting the sustainability of the approach as they can be recovered and reused, further contributing to its green credentials.

Secondly, various lignin modifications were carried out to observe the differences for their intended applications. Additionally, lignin was oxidized under mild conditions and was enhanced with ultrasound forces, which not only resulted in lignin with richer oxidizing functional groups, but also

nanosized lignin particles. These particles contained highly interesting properties suitable for a wide range of applications, enhancing the lignin valorization for high-value purposes. Another strategy for modifying lignin involved reactions with the most common functional group of lignin, the hydroxyl group, to obtain functional groups with different characteristics. Methylation resulted in more apolar lignin, characterized by the conversion of hydroxyl groups into methoxy groups. In contrast, carboxymethylation and sulfomethylation reactions increased the polyionic properties of lignin, proving to be particularly advantageous for energy storage material applications.

In addition to lignin fractionation and modification, conducting materials were synthesized incorporating lignin as a component. One approach, involved creating hybrid materials composed of AC and lignin (KL and OL). Lignin particles were deposited on the AC surface, enhancing morphological properties that significantly influenced the performance of the active material. This process enhanced conductive properties and increased the material's capacity. Lignin was also employed as an exfoliating agent of graphite oxide, which was also intercalate between the GO sheets. It was found that besides being an effective exfoliating agent, lignin also improved the capacitance values of the material.

Finally, the previously mentioned fractionated and modified lignins were incorporated into the formulation of anodic electrode materials and tested in half-cell LIBs. Although more in-depth analysis is required to draw comprehensive conclusions, differences in battery performance were observed based on the lignin type, molecular weight and functionality. Kraft lignins exhibited better results compared to organosolv lignins, and lignins with larger molecular sizes demonstrated higher stability than smaller ones. In terms of the modifications carried out, oxidized lignin nanoparticles also displayed promising performance. However, the most interesting results

were obtained for carboxymethylated lignin, followed by sulfomethylated lignin. These findings suggest plausible opportunities to consider lignin as binder material for electrode preparation, introducing new possibilities for biobased and sustainable battery component materials.

8.2. FUTURE WORKS

Some studies following a similar route to the work presented can be taken into consideration for possible future works.

The anodic electrodes discussed in Chapter 7 could be subjected to further exploration, by assembling full-cell batteries and analyzing their performance. Moreover, it would be valuable to investigate properties associated to the binder performance such as mechanical properties, chemical stability, dispersive capabilities, and the analysis of electrode microstructure. These analyses would contribute to a complete characterization of the material, providing a deeper understanding of its behavior and potential applications.

Alternatively, innovative materials based on lignin could be designed for various components of energy storage devices, such as cathode, separators, and electrolytes among others. Exploring combinations of lignin with other biobased materials and biopolymers could yield highly sustainable alternatives to substitute the currently used materials.

This focus could also be expanded to different devices such as supercapacitors, fuel cells, or solar cells, among others. Additionally, exploring alternative battery materials could be considered, including solid-state batteries, or batteries utilizing alternative metals to lithium such as sodium-ion, nickel-ion or silicium-ion batteries. Metal-air batteries also present intriguing possibilities for research and development.

Finally, additional research into lignin valorization could be pursued. Given its proven versatility in many different applications, another approach following the work in this thesis would involve identifying other suitable applications for the lignins obtained through the fractionation and modifications. Exploring optimal employments for both high or small molecular weight lignin particles, as well as implementing the synthesized oxidized lignin nanoparticles, carboxymethylated and sulfomethylated lignins, open new avenues for maximizing the potential of lignin in diverse industrial applications.

8.3. SCIENTIFIC PRODUCTION

The following section lists the produced publications related to the doctoral thesis:

1. *Authors: Izaguirre, N., Robles, E., Llano-Ponte, R., Labidi, J., Erdocia, X.*
Title: Fine-tune of lignin properties by its fractionation with a sequential organic solvent extraction
Journal: Industrial Crops and Products
Year: 2022
DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.114251
Impact factor: 5.9 (2022)
JCR: Agricultural Engineering (3/14) Q1
2. *Authors: Izaguirre, N., Fernández-Rodríguez, J., Robles, E., Labidi, J.*
Title: Sonochemical oxidation of technical lignin to obtain nanoparticles with enhanced functionality
Journal: Green Chemistry
Year: 2023
DOI: 10.1039/d3gc01037
Impact factor: 9.8 (2022)

JCR: Green & Sustainable Science & Technology (9/46) Q1

3. **Authors: Izaguirre, N.**, Alberro, M., Erdocia, X., Labidi, J.
Title: Kraft and Organosolv Lignin-Active Carbon Composites for Supercapacitor Electrode Materials
Journal: Journal of Energy Storage (under revision)
Year: 2023
DOI:
Impact factor: 9.4 (2022)
JCR: Energy & Fuels (19/119) Q1
4. **Authors: Izaguirre, N.**, Alberro, M., Erdocia, X., Labidi, J.
Title: Partially Exfoliated Graphene and Lignin Composites for Battery Electrode Materials
Journal: Journal of Cleaner Production (submitted)
Year:
DOI:
Impact factor: 11.1 (2022)
JCR: Green & Sustainable Science & Technology (8/46) Q1
5. **Authors: Izaguirre, N.**, Erdocia, X., Labidi, J.
Title: Exploring Chemical Reactions to Enhance Thermal and Dispersion Stability in Kraft and Organosolv Lignin
Journal: International Journal of Biological Macromolecules (submitted)
Year:
DOI:
Impact factor: 8.2 (2022)
JCR: Polymer Science (5/86) Q1
6. **Authors: Izaguirre, N.**, Lingua, G., Mecerreyes, D., Labidi, J., Gerbaldi, C. (under development)

Title: Chemically modified kraft lignin as water processable binder materials for LIB anodes

Journal:

Year:

DOI:

Impact factor:

JCR:

Moreover, other publication and collaborations non-related to the topic of the thesis have also been published and written:

1. *Authors:* Wolf, M.H., **Izaguirre, N.**, Pascual José, B., Teruel Juanes, R., Labidi, J., Ribes-Greus, A.

Title: Dielectric Characterisation of Chitosan-based Composite Membranes containing fractionated Kraft and Organosolv Lignin

Journal: Reactive and Functional Polymers (submitted)

Year:

DOI:

Impact factor: 5.1 (2022)

JCR: Applied Chemistry (16/73) Q1

2. *Authors:* Robles, E., **Izaguirre, N.**, Baraka, F., Barandiaran, I., Csóka, L., Labidi, J.

Title: Study of the deterioration of cellulose nanofibers through recycling of cellulose nanopapers

Journal: Cellulose (submitted)

Year:

DOI:

Impact factor: 5.7 (2022)

JCR: Materials Science, Paper & Wood (1/21) Q1

3. *Authors:* Tahari, N., de Hoyos-Martinez, P. L., **Izaguirre, N.**, Houwaida, N., Abderrabba, M., Ayadi, S., Labidi, J.

Title: Preparation of chitosan/tannin and montmorillonite films as adsorbents for Methyl Orange dye removal

Journal: International Journal of Biological Macromolecules

Year: 2022

DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.04.231

Impact factor: 8.2 (2022)

JCR: Polymer Science (5/86) Q1

4. *Authors:* Robles, E., **Izaguirre, N.**, Martin, A., Moschou, D., Labidi, J.

Title: Assessment of bleached and unbleached nanofibers from pistachio shells for nanopaper making

Journal: Molecules

Year: 2021

DOI: 10.3390/molecules26051371

Impact factor: 4.6 (2022)

JCR: Chemistry, Multidisciplinary (63/178) Q2

5. *Authors:* **Izaguirre, N.**, Gordobil, O., Robles, E., Labidi, J.

Title: Enhancement of UV absorbance and mechanical properties of chitosan films by the incorporation of solvolytically fractionated lignins

Journal: International Journal of Biological Macromolecules

Year: 2020

DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.03.162

Impact factor: 8.2 (2022)

JCR: Polymer Science (5/86) Q1

7. *Authors:* Robles, E., **Izaguirre, N.**, Dogaru, B. I., Popescu, C. M., Barandiaran, I., Labidi, J.

Title: Sonochemical production of nanoscaled crystalline cellulose using organic acids

Journal: Green Chemistry

Year: 2020

DOI: 2020-08-04

Impact factor: 9.8 (2022)

JCR: Green & Sustainable Science & Technology (9/46) Q1

8. *Authors:* Sillero, L., Barriga, S., **Izaguirre, N.**, Labidi, J., Robles, E.

Title: Fractionation of non-timber wood from Atlantic mixed forest into high-value lignocellulosic materials

Journal: Journal of Wood Chemistry and Technology

Year: 2020

DOI: 10.1080/02773813.2020.1737132

Impact factor: 2 (2022)

JCR: Materials Science, Paper & Wood (7/21) Q2

The following contribution in the redaction of the mentioned Book Chapter was also published during the thesis:

Erdocia, X., Hernández-Ramos, F., Morales, A., **Izaguirre, N.**, de Hoyos-Martínez, P. L., Labidi, J., 2021. Lignin extraction and isolation methods in: Lignin-based Materials for Biomedical Applications: Preparation, Characterization, and Implementation. Elsevier Inc., pp. 61-104. 10.1016/B978-0-12-820303-3.00004-7.

Contributions to the following works presented in the following scientific conferences have also been carried out throughout the thesis:

1. *Authors:* **Izaguirre, N.**, Gordobil, O., Guerreiro, L., Labidi J.

Title: Lignin fractionation by means of organic solvents

Conference: ECCE12-ECAB5

Presentation: Poster

Place: Florence (Italy)

Date: 09/15/2019-09/19/2019

2. *Authors:* **Izaguirre N.**, Gordobil O., Robles E., Labidi J.
Title: Sequential organic solvent extraction and characterization of kraft and organosolv lignins
Conference: 1st GREENERING International Conference
Presentation: Poster
Place: Lisbon (Portugal) – online
Date: 02/15/2021-02/16/2021
3. *Authors:* Robles, E., **Izaguirre N.**, Martin A., Moschou D., Labidi J.
Title: Comparison of Bleached and Unbleached Nanopaper from Pistachio Shells
Conference: 1st GREENERING International Conference
Presentation: Oral
Place: Lisbon (Portugal) – online
Date: 02/15/2021-02/16/2021
4. *Authors:* **Izaguirre, N.**, Robles, E., Llano-Ponte, R., Labidi, J., Erdocia, X.
Title: Lignin Fractionation for Fine-Tuned Properties
Conference: WasteEng2022
Presentation: Oral
Place: Copenhagen (Denmark)
Date: 06/27/2022-06/28/2022
5. *Authors:* Robles, E., **Izaguirre, N.**, Martín, A., Labidi, J.
Title: Use of pistachio shells for lignocellulosic biomass
Conference: WasteEng2022
Presentation: Oral
Place: Copenhagen (Denmark)
Date: 06/27/2022-06/28/2022
6. *Authors:* **Izaguirre, N.**, Erdocia, X., Llano-Ponte, R., Labidi, J.
Title: Deposition of lignin particles on the surface of treated and non-treated active carbon

Conference: NINE23

Presentation: Oral

Place: Venice (Italy)

Date: 06/25/2023-06/27/2023

7. *Authors:* **Izaguirre, N.**, Fernández-Rodríguez, J., Robles, E., Labidi, J.

Title: Sonochemical oxidation for nanolignin production

Conference: ECCE14-ECAB7

Presentation: Oral

Place: Berlin (Germany)

Date: 09/17/2023-09/21/2023

8. *Authors:* Wolf, M., Pacual-Jose, B., **Izaguirre, N.**, Labidi, J., Ribes-Greus, A.

Title: Study of Sulfonation of Chitosan-based Composite Membranes containing fractionated Kraft and Organosolv Lignin for Fuel Cell Applications

Conference: ESAM2023

Presentation: Oral

Place: Gandía (Spain)

Date: 10/15/2023-10/18/202

ANNEX I

A.1. RAW MATERIAL CHARACTERIZATION

Moisture (T 412 om-16), ash (TAPPI T 211 om-16, 2016), solvent extractives (TAPPI T 204 cm-07, 2007) (using toluene instead of benzene), acid-insoluble and soluble lignin (TAPPI T 222 om-11, 2011), and hemicellulose [1] and cellulose [2] content were determined for the characterization of the raw materials.

A.1.1. MOISTURE

2.00 ± 0.01 g of sample were weighed before and after drying at 105 °C for 24 h and the moisture content was calculated gravimetrically [3].

A.1.2. ASH CONTENT

1.00 ± 0.01 g of sample were heated at 525 °C for 3 h, cooled until RT and weighted to calculate the ash content gravimetrically [4].

A.1.3. EXTRACTIVES CONTENT

4.00 ± 0.1 g of sample were introduced in a cellulose cartridge, assembled in a Soxhlet extractor, and the extractives were solubilized in 150 mL toluene/ethanol mixture (2:1 v/v ratio), in multiple cycles for a maximum of 6 h period. The extractives were dried at 105 °C for 24 h and weighed [5].

A.1.4. ACID SOLUBLE LIGNIN (ASL) AND ACID INSOLUBLE LIGNIN (AIL) CONTENT

Quantitative Acid Hydrolysis (QAH) was used for the determination of the ASL and AIL. 0.25 ± 0.001 g of sample were heated in a water bath at 30 °C for 1 h with 2.5 mL of 72% H₂SO₄ solution. The solution was transferred to autoclave bottles and diluted to around 4% H₂SO₄. The bottles were

autoclaved at 121 °C for 1 h, and the solid was filtered and washed until neutral pH. This solid phase, which is the AIL, was recovered and dried at 105 °C until constant weight. The liquid obtained was used for the ASL determination. The liquid was diluted using 1 M H₂SO₄, until the absorbance values obtained at 205 nm by UV-vis spectrophotometry were around 0.1-0.9, and they were recorded in triplicate [6]. The absorbance values were inserted in the following equation:

$$\%ASL = \frac{A \cdot B \cdot C}{D \cdot E} \times 100 \quad Eq. A. 1.$$

where A is the absorbance value at 205 nm, B is the dilution factor, C is the filtrate volume, D is the extinction factor (100 g/L cm), and E is the sample weight. 1M H₂SO₄ was used as the blank solution for the UV-vis measurements.

A.1.5. HOLOCELLULOSE CONTENT

2.5 ± 0.1 g of extractive free sample were dissolved in 80 mL hot water and introduced in a bath at 70 °C. Hourly additions of 0.5 mL acetic acid glacial and 2.6 mL of 25% (w/w) NaClO₂ were completed during 6–8 h, and the solution was maintained on the bath overnight before filtering it. The solid was dried and weighed for the holocellulose determination.

A.1.6. CELLULOSE CONTENT

2.0 ± 0.1 g of the holocellulose obtained was used for the cellulose determination. 10 mL of 17.5% (w/w) NaOH were added, and 3 more additions of 5 mL of the same solutions were made every 5 min. Finally, 33 mL of deionized water were added, and the solution was left to settle for 1 h before filtering. The solid was washed by adding 100 mL of 8.3% (w/w) NaOH and 2 more additions of 100 mL of hot deionized water. The fibers were then covered using 15 mL of 10% (v/v) acetic acid for 3 min and

washed with water until neutral pH. The solid was dried overnight at 100 °C and weighed.

A.1.7. HEMICELLULOSE CONTENT

The hemicellulose content was determined by the subtraction of cellulose from the holocellulose.

A.2. PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION METHODS

A.2.1. ELEMENTAL ANALYSIS (EA)

The elemental analyzer equipment used was Leco TruSpec Micro. An amount of 2 mg of sample was heated at 1050 °C, and pure helium (3X Nippon Gas) and extra pure oxygen (4X Nippon Gas) was used as carrier gas and test gas, respectively. The samples were analyzed in triplicate, and sulfamethazine Leco (C=51.78%; H=5.07%; S=11.52%; O=11.5%; N=20.13%) was used for the calibration [7] of the lignin samples. For the carbon-lignin composite samples acetanilide (C=71.09%, H=6.71%, N=10.36%, O=11.84%) was used as calibration.

A.2.2. FOURIER TRANSFORMED INFRARED (FTIR) SPECTROSCOPY

FTIR spectra were recorded employing a PerkinElmer Spectrum Two FTIR Spectrometer equipped with a Universal Attenuated Total Reflectance accessory with internal reflection diamond crystal lens to observe the chemical structure of the lignins and identify their characteristic functional groups. The wavenumber range was defined from 4000 to 600 cm^{-1} , with a resolution of 4 cm^{-1} and 64 scans. The assignment of the main bands obtained are listed in Table A.1.

Table A.1. Assignment of the main bands obtained in FTIR spectrophotometry.

<i>Absorption frequency range (cm⁻¹)</i>	<i>Assignment</i>
3400	v(O-H) stretching of phenolic hydroxyl and aliphatic hydroxyl groups
2940 and 2840	v(C-H) methyl (-CH ₃) and methylene (-CH ₂ -) groups
1708	v(C=O) stretching of unconjugated ketones, conjugated aldehydes and carboxylic acids
1610 and 1515	Aromatic skeletal vibrations (guaiacyl-syringyl)
1460	δ(C-H) methyl (-CH ₃) and methylene (-CH ₂ -) groups
1425	Aromatic skeletal vibrations combined with δ(C-H) (in-plane)
1329	v(C-O) syringyl
1217	v(C-O) guaiacyl
1150	v(C-O) aliphatic ethers
1033	v(C-O-C) ether linkage and phenolic hydroxyl groups
910	δ(C-H) (out-of-plane) aromatic
835	v(C-O) aliphatic ethers

A.2.3. GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY (GPC)

GPC determined molecular weight (Mw) and polydispersity index (PI) of lignins. A Jasco LC-Net II/ADC device equipped with a RI-2031 Plus Intelligent refractive index detector, two PolarGel-M columns (300 mm × 7.5 mm) placed in series and PolarGel-M guard (50 mm 7.5 mm) was used. 20 µL of 50 ppm lignin solution was injected for each measurement. The solvent of the solution was N,N-dimethylformamide (DMF) with 0.1% of lithium bromide (LiBr), also used as the mobile phase of the column. The column eluded the mobile phase at 40 °C and a flow rate of 0.7 mL/min. Polystyrene with molecular weights ranging from 266 to 70,000 g/mol was used as the standard for the calibration curve.

A.2.4. PHOSPHOROUS-31 NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPY (^{31}P NMR)

^{31}P NMR was used for the quantitative determination of hydroxyl groups and the S/G ratio. Pyridine (Py) and deuterated chloroform (CDCl_3) were used as a solvent in a ratio of 1.6:1 (v/v), respectively. 50 mg of each lignin sample were solubilized in 0.5 mL of the solvent, and 0.1 mL of Internal Standard (IS) was added to each sample. The IS solution was prepared, adding 5 mg of chromium (III) acetylacetonate ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) and 18 mg of N-Hydroxy-5-norbornene-2,3-dicarboxylic acid imide (NHND) per 1 mL. Once the samples were dissolved, 0.1 mL of 2-Chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane (TMDP) was added to carry on the phosphitylation. ^{31}P NMR spectra were recorded in a Bruker AVANCE 500 MHz, using the parameters recommended by Meng et al. 2019 [8], and MestReNova 11.0 was used for the data processing. The typical ^{31}P NMR spectra obtained for lignin samples is shown in Figure A.1, where the area used for the quantification is colored in blue (152-132 ppm), while Figure A.2 shows each region of the spectra. Specific spectral regions can be associated with different hydroxyl types: 144–137 ppm corresponds to the total phenolic OH content (from 144 to 141.5 ppm are C5-substituted OH groups, that are considered equivalent to S unit OH groups, from 140.5 to 139 ppm are G unit OH groups, and from 139 to 137 ppm are H unit OH groups), 150–145 ppm range corresponds to aliphatic OH groups and 136–134 ppm to carboxylic acid OH groups. The integrated areas of these regions were compared with the standard internal signal, and the concentrations of the OH groups were quantified.

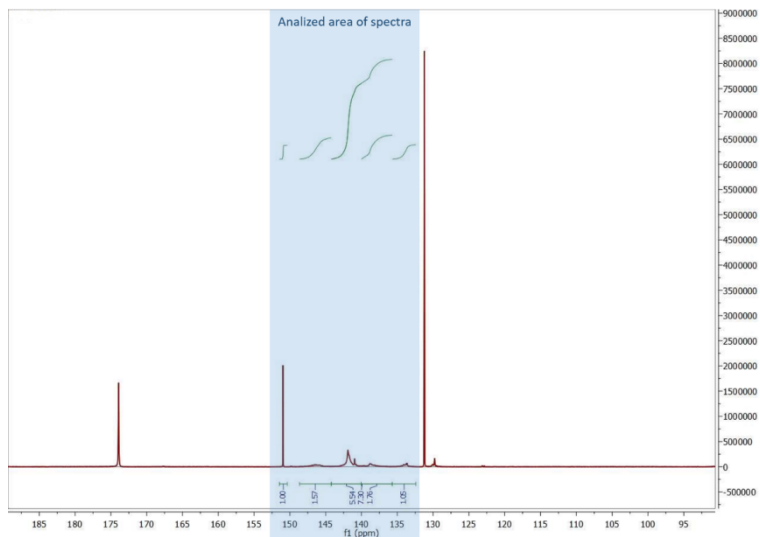


Figure A.1. The ^{31}P NMR spectra for lignin samples, and the area selected for the OH content determination.

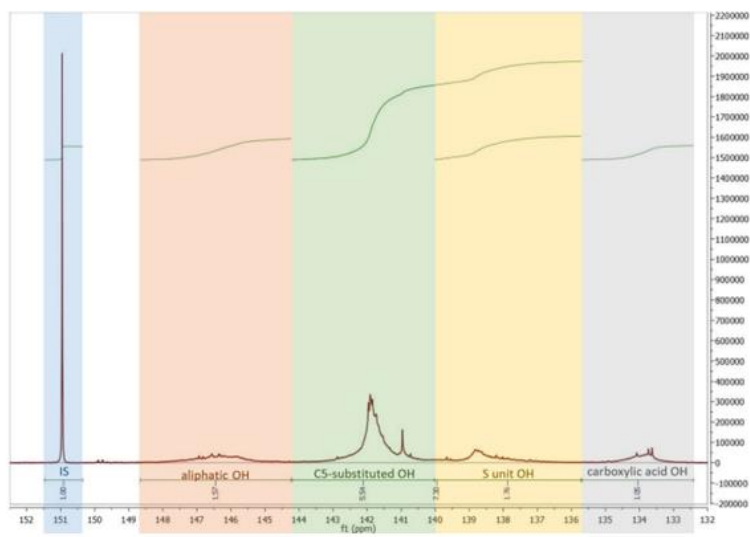


Figure A.2. Specific spectral regions associated with different hydroxyl types.

A.2.5. CARBON-13 NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE (^{13}C NMR)

^{13}C NMR spectroscopy was used to further elucidate the chemical structures of the samples. DMSO- d_6 was used as the solvent, and sample solutions of 100 mg/mL were prepared. The spectra were recorded in a Bruker AVANCE 500 MHz. These spectra provide information on the nature of all the carbon atoms of the molecules.

A.2.6. ULTRAVIOLET-VISIBLE SPECTROPHOTOMETRY (UV-VIS)

UV-vis spectrophotometry (Jasco V-630 spectrophotometer) was used to determine the conjugated and non-conjugated OH groups following the method proposed by Yuan et al. 2009 [9]. Briefly, 5 mg of lignin was dissolved in 10 mL of dioxane/ H_2O 95% (v/v). Next, 1 mL of that solution was diluted in 10 mL of dioxane/ H_2O 50% (v/v). The final solvent was analyzed by measuring the absorbance values in the range of 400–260 nm.

The spectrophotometric method of Folin-Ciocalteu was used to determine the total phenolic content of the oxidized lignins. The following procedure was followed: lignin samples were dissolved in dymethylsulfoxyde (DMSO) (2 g/L), and Na_2CO_3 was dissolved in water (200 g/L). 0.5 mL of lignin sample, 2.5 mL of Folin-Ciocalteu reagent, and 5 mL of Na_2CO_3 solution were added to a flask. H_2O was added until the volume reached 50 mL. Flasks were protected from the light and heated in a bath at 40 °C for 30 minutes. For the calibration curve, six different concentrations of gallic acid ranging from 1000 to 100 mg/L were prepared and analyzed following the procedure described by García et. al. 2012 [10].

A.2.7. PYROLYSIS - GAS CHROMATOGRAPHY / MASS SPECTROMETRY (PY-GC/MS)

The gases from the pyrolysis of the original lignin samples and their fractions were analyzed. For this, a gas chromatograph coupled to a mass spectrometer (Agilent Techs. Inc. 6890 GC/5973 MSD), a 5150 Pyroprobe filament pyrolyser (CDS Analytical Inc., Oxford, PA), and an Equity-1701 (30 m × 0.20 mm × 0.25 μm) fused-silica capillary column were used. The method followed was described by Herrera et al. 2014 [11]. The samples were introduced in a quartz crucible and heated with a 20 °C/min (ramp-off) heating rate until 600 °C of temperature was reached and maintained for 15 s while keeping the interface at 260 °C. Helium gas was used to provide inert conditions for the purge of the pyrolysates from the pyrolysis interface to the gas chromatograph injector. The oven program started at 50 °C, was held for 2 min, and raised to 120 °C at 10 °C/min. Next, it was held for 5 min. After that, it was raised to 280 °C at 10 °C/min, held for 8 min before finally raising it to 300 °C at 10 °C/min and held for 10 min. For identifying the compounds, the obtained mass spectra were compared to those reported by the National Institute of Standards Library (NIST Number 69) and other compounds reported in the literature [12–15], and the most commonly identified lignin derivative compounds are listed in Table A.2.

Table A.2. Py-GC/MS derivative compounds identified.

<i>Unit</i>	<i>Compound</i>	<i>m/z</i>
H	Catechol	110/64/63
	4-Methylphenol	107/108/77
	Phenol	94/66/65
	K-Cresol	121/136/77
G	Eugenol	164/103/77
	3-Methoxycatechol	140/125/97
	Guaiacyl acetone	137/180/122
	Guaiacol	109/124/81
	4-Methylguaiacol	138/123/95
	4-Methylcatechol	124/123/95
	4-Ethylguaiacol	137/152/122
	4-Vinylguaiacol	135/150/107
	Acetoguaiacone	151/166/123
	3-Methylguaiacol	123/138/77
	4-Carboxy-2-methoxyphenol	153/168/125
	Vanillin	151/152/81
	Propioguaiacone	151/180
	3-Methoxy-5-methylphenol	138/109/107
	4-Propylguaiacol	137/166/122
	S	Syringol
4-Ethylsyringol		167/182/168
4-Propenylsyringone		194/91/119
Acetosyringone		181/196/153
Syringaldehyde		182/181/111
4-Propylsyringone		181/182/210
Propiosyringone		181/182/210
4-Vinylsyringol		180/165/137
4-Methylsyringol		168/153/125

A.2.8. X RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY (XPS)

X Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) measurements were carried out in a Versaprobe III Physical Electronics (ULVAC) with Al K α (148.7 eV) monochromatic radiation source. An initial analysis was carried out to

determine the elements present (wide scan: step energy 0.2 eV, pass energy 24 eV), followed by the detailed analysis of the detected elements (detail scan: step energy 0.05 eV, pass energy 27 eV, time per step 20 ms) with an electron exit angle of 45°. The spectrometer was previously calibrated with Ag (Ag 3d5/2, 368.26 eV). The spectra were adjusted using the software CasaXPS 2.3.26, which models the contributions after a base subtraction (Shirley). The Gaussian deconvolution of the peaks was carried out by OriginPro 2009.

A.3. THERMAL PROPERTIES CHARACTERIZATION

A.3.1. THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS (TGA)

A TGA/SDTA RSI analyzer (Mettler Toledo) was used for the thermogravimetric analyses, heating 5-10 mg of sample from 25 °C to 800 °C, at a rate of 10 °C/min in an inert atmosphere, from which the main thermal degradation parameters were identified.

A.3.2. DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC)

DSC was performed using a DSC822e (Mettler Toledo). The process consisted of heating from -25 °C to 225 °C at 10 °C/min, followed by cooling to -25 °C at the same rate. Finally, a second heating to 225 °C was done with the same parameters as the first one. This scan was used for the determination of the glass transition temperature (T_g) of each sample.

A.4. MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION

A.4.1. DYNAMIC LIGHT SCATTERING (DLS)

The particle size and Z Potential of the lignin macromolecules were determined by DLS. A ZetaSizer Ultra (Malvern Panalytical) equipped with a He-Ne laser source (=633 nm) and a scattering angle of 173° was used.

Particles were dispersed in deionized water at a concentration of 0.1 wt% and immersed for 15 min in an ultrasonic bath. The dispersions were measured at room temperature, and an average of 20 collections were recorded for each result [16].

The composites created out of lignin and active carbon and graphite were also characterized by DLS. The sample preparation procedure followed was similar, with some modifications. 0.5 wt. % of dispersed sample solutions was prepared. The solutions were stirred overnight, and US forces were applied for better homogeneity. Additionally, three different solutions were prepared and used as titrants: a 0.5M HCl solution, a 0.1M HCl solution, and a 0.5M NaOH solution. These solutions were slowly added for obtaining pH values from 2 to 10 and observe how the media affected the particle size and Z Potential of the composites.

A.4.2. ATOMIC FORCE MICROSCOPY (AFM)

AFM images of the sample surfaces were recorded in tapping mode, using a Nanoscope IIIa scanning probe microscope (Multimode TM Digital instruments) and a cantilever/silicon probe, generating an integrated force. The cantilever's length was 125 μm , and the tip radius was 5–10 nm. 0.035 wt.% aqueous dispersions were prepared, and indirect ultrasonication was applied. A drop of the sample solution was deposited in the holder and analyzed when dried. Particle sizes and/or thicknesses were calculated using the software NanoScope Analysis.

A.4.3. TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY (TEM)

Electron microscopy analysis were carried out using a TECNAI G2 20 TWIN operated at 200 kV and equipped with LaB6 filament. Samples were prepared by first preparing a 0.1 wt.% aqueous suspension, a drop of which was then suspended onto a TEM copper grid (300 Mesh) covered by a pure

carbon film for 1 min. The grid was afterward blotted with filter paper and placed onto a drop of 2% uranyl acetate for 20 seconds. It was finally washed twice using distilled water for 20 seconds each time. Particle sizes were calculated using the software Image J, and ten particles of each sample were calculated to get the average particle size values.

A.4.4. SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM)

SEM images were recorded with a Hitachi S-4800 FEG-SEM operating at an accelerating voltage of 5kV. Samples were previously coated with a 15 nm gold layer in an Emitech K550x ion sputter.

A.4.5. BRUNAUER–EMMETT–TELLER (BET) METHOD

The surface area and pore characteristics were analyzed by the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method. The selected samples were dried at 200 °C for 16 h and measured at 77 K by a nitrogen adsorption-desorption analyzer (Micrometrics ASAP 2420 V2.09). The isotherms were carried out in the range in which the BET equation can be applied for the SSA determination (P/P_0 from 0.01 to 0.4). The used adsorption gas was nitrogen, and the set temperature was 77.3 K.

A.5. ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION

A.5.1. THREE-ELECTRODE GLASS-CELL

For the electrochemical analysis of the active material composite synthesized, a three-electrode glass-cell was used. For that, a working electrode (WE) was assembled using the active material synthesized. 30 mg of composite material were dissolved in 250 μ L of NMP (10% dry mass of PVDF). The solution was stirred until its complete dissolution and 10 μ L of the solution were poured in a glassy carbon membrane (7 x 7 x 0.5 mm),

used as a current collector, and dried at 60 °C overnight. The reference electrode (RE) used was composed of Ag/AgCl (KCl 3.5M) and a Pt wire was used as the counter electrode (CE). A BioLogic VSP potentiostat/galvanostat was used for the measurements. The scheme of the setup is shown in Figure A.3.

CV measurements were carried out from -0.2 to 0.8 V at different scan rates (5, 10, 15, 20, 25 and 50 mV/s). The CV cycles obtained were used for the capacity determination, using the absolute value of their integration as the area value in the following equation (Equation A.2.):

$$C_p = \frac{A}{2 m k \Delta V} \quad \text{Eq. A. 2}$$

where C_p is the capacity (F/g), A is the area of the CV curve (A·V), m is the mass of the active material (g), k is the scan rate (V/s) and ΔV is the voltage range (V).

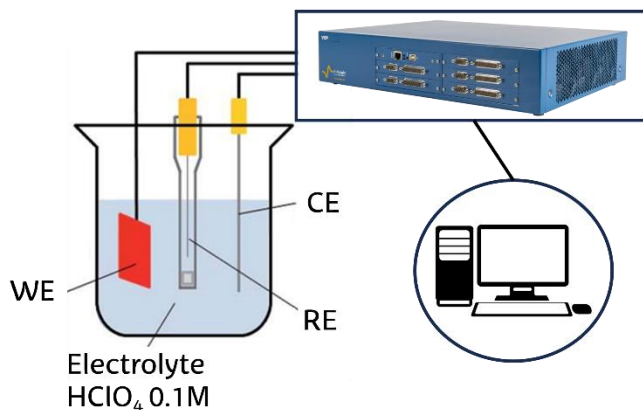


Figure A.3. The three-electrode glass-cell employed.

The influence of the scan rate on the capacitance obtained can be useful to determine the electrochemical charge storage mechanism of the active

material. There are three types: electric double-layer capacitors (EDLC), pseudocapacitors (PS), and batteries. Faradaic processes happen in the first two types, and the reactions are surface-controlled. Meanwhile, the third type is generated by non-Faradaic processes, and they are controlled by diffusion processes. Consequently, the kinetics of the processes happening are also different. To identify the type of process, Equation A.3 can be applied:

$$i = a \cdot v^b \quad \text{Eq. A. 3}$$

where i is the current, a and b are constants, and v is the scan rate.

The b value reflects the kinetics of the reaction. When b equals 1.0 means that the process is surface-limited, and if b is 0.5 it means that the main phenomenon happening is a diffusion-controlled redox reaction [17].

EIS measurements were performed from 1MHz to 10 mHz. Each experiment was split into four sequences: very high (from 1 MHz to 100 KHz), high (from 100 KHz to 10 KHz), intermediate (from 10 KHz to 100 Hz), and low (from 100 Hz to 10 mHz), with 6, 10, 20, and 31 points per decade respectively. Once the spectra were obtained, the data was processed through Matlab R2022a and the DRTtools extension to obtain the Distribution of the Relaxation Time (DRT) graphs, which was useful for the identification of the elements and design of the Equivalent Circuit Models (ECM). The ECM designed was introduced in the EC-Lab software and fitted to the experimental Nyquist plot. Once a proper fit was obtained, the values of each of the elements conforming the ECM were recorded. Moreover, EIS C_p values were calculated using the PseudoC tool of the EC-Lab, equivalent value to the Constant Phase Element (CPE) value obtained from the ECM.

Moreover, porosity characteristics of the sample were also observed by representing the Bode plot and observing the phase angle variations. The

polarization processes, and consequently, their relaxation times, are linked to the CPE-R couple that operates in that frequency range, and consequently, in the layer in which the material (inner or outer) is working in that frequency. From that CPE-R couple, the equivalent specific capacitance will be obtained, which will therefore be linked to the porosity of the material and the ease with which it accepts charge and discharge [18]. Mesopores (2–50 nm) provide low resistive ion transport pathways essential for fast power delivery, while the micropores (<2 nm) provide higher specific surface area essential for high energy density. Moreover, the length of these pores and the surface heterogeneity will also depend on the specific capacitance obtained size [19–21]. To observe the porosity effect on the EIS results, impedance modulus ($\text{Log}|Z|[(\Omega \cdot \text{cm}^2)]$ and impedance phase angles ($\varphi(^{\circ})$) were plotted against the frequency.

Galvanostatic charge/discharge (GCD) cycles were also performed to observe the durability of the materials and measure the C_p of each cycle at different current densities (I_m). Three different current densities ranging from 0.2 to 5 A/g were used, and 100 cycles of charge and discharge were carried out in the potential range of -0.2 and 0.8 V. The specific capacitance of selected cycles was calculated by the following Equation A.3:

$$C_p = \frac{I_m \cdot \Delta t}{\Delta V} \quad \text{Eq. A. 3}$$

where C_p is the capacity (F/g), I_m is the current density (A/g), Δt is the time range of discharge (s) and ΔV is the potential range of the discharge (V) [22,23].

CV and EIS results are obtained both pre-GCD and post-GCD.

A.5.2. TWO-ELECTRODE HALF-CELL

Two-electrode half-cell batteries were used for the analysis of the stability of the anodic electrodes prepared. Different lignins were used as binder in the formulation of anodes, and their performance was compared to the electrodes formulated with water based carboxymethylcellulose (CMC) and NMP based Polyvinylidene fluoride (PVDF) as binder.

The formulation of the anode used was 92% of active material, 3% of additive material, and 5% of binder. The active material used was Biohard Carbon Type 2 (5 μm) and the additives were Carbon Black C45 in the case of water-based slurries and C65 for NMP based slurries. The solvent used was distilled water, and the solid content of the slurry obtained was around 30-35 wt%. The slurry solution was deposited in a copper (Cu) foil, with a set thickness of 150 μm . The electrode was dried under the fumehood at low flux.

Once the Cu deposition was dry, 12 mm or 10 mm diameter electrodes were punched and dried under vacuum at 120 °C overnight, depending on the cell type assembled. Swagelok cells and 2032 coin cell batteries were used for the assembly of the half-cells. For that, a 12 mm diameter LiFePO_4 was introduced, along with a glass fiber separator, 200 μL of electrolyte (1M LiPF_6 dissolved in 1/1 DMC/EC (LP30)), and the anodic electrode. Schemes of the cells for two-electrode half-battery analyses are shown in Figures A.4 and A.5.

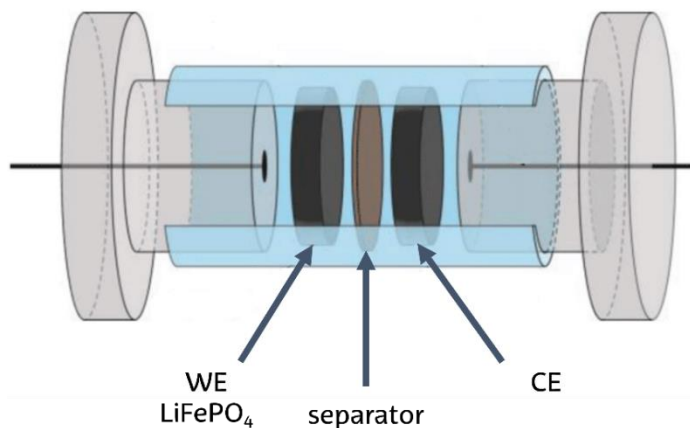


Figure A.4. The scheme of a Swagelok cell battery.

5 cycles of CV and EIS measurements were carried out. CVs were performed at 0.1 mV/s scan rate, and in the range from 0.01 to 3.00 V. The EIS measurements were carried out before and after each CV cycle, from 300 kHz to 1 Hz.

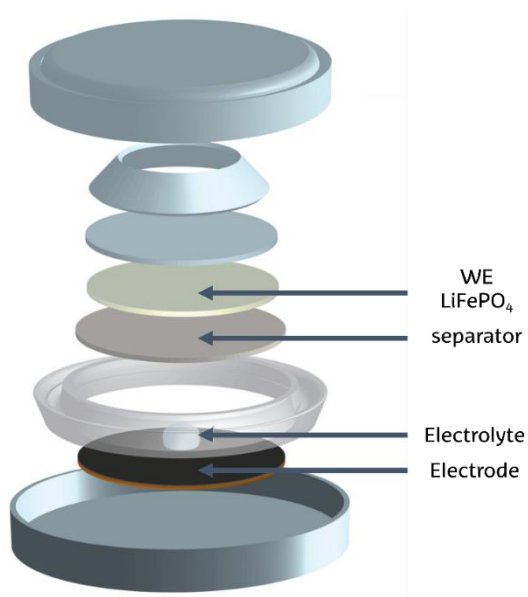


Figure A.5. 2032 coin cell battery.

Once the CV and EIS measurements were finished, Galvanostatic Charge Discharge (GCD) analysis were carried out. Different cycles at different currents, between 5 and 10 cycles for each cycle, were performed for the Coulombic efficiency and charge and discharge capacity measurements of each cycle, in the following order:

- 10 cycles at 20 mA h g⁻¹
- 5 cycles at 50 mA h g⁻¹
- 5 cycles at 100 mA h g⁻¹
- 5 cycles at 200 mA h g⁻¹
- 5 cycles at 300 mA h g⁻¹
- 5 cycles at 500 mA h g⁻¹
- 5 cycles at 1000 mA h g⁻¹
- 5 cycles at 20 mA h g⁻¹

A.6. REFERENCES

- [1] Wise LE, Maxime M, D'Addieco A. Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses. *Tech Assoc Pulp Pap Ind* 1946;29:210-8.
- [2] Rowell RM. The chemistry of solid wood. Based on a short course and symposium sponsored by the Division of Paper and Textile Chemistry at the 185th meeting of the American Chemical Society, Seattle, Washington, March 20-25, 1983., 1984.
- [3] T 412 om-16. Moisture in pulp, paper and paperboard. Peachtree Corners, GA: 2016.
- [4] TAPPI T 211 om-16. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525 degrees. Peachtree Corners, GA: 2016.
- [5] TAPPI T 204 cm-07. Solvent extractives of wood and pulp. Peachtree Corners, GA: 2007.
- [6] A. Sluiter, B. Hames, R. Ruiz CS, Slui J, ter, D. Templeton and DC. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP). Tech Rep NREL/ TP -510 -42618 2008:1-15.
- [7] De Menezes FF, De Rocha GJM, Filho RM. Obtainment and characterization of lignin from enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse of 2G ethanol process in pilot scale. *Chem Eng Trans* 2016;50:397-402. <https://doi.org/10.3303/CET1650067>.
- [8] Meng X, Crestini C, Ben H, Hao N, Pu Y, Ragauskas AJ, et al. Determination of hydroxyl groups in biorefinery resources via quantitative ³¹P NMR spectroscopy. *Nat Protoc* 2019;14:2627-47. <https://doi.org/10.1038/s41596-019-0191-1>.

- [9] Yuan TQ, He J, Xu F, Sun R-C. Fractionation and physico-chemical analysis of degraded lignins from the black liquor of Eucalyptus pellita KP-AQ pulping. *Polym Degrad Stab* 2009;94:1142-50. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.019>.
- [10] García A, González Alriols M, Spigno G, Labidi J. Lignin as natural radical scavenger. Effect of the obtaining and purification processes on the antioxidant behaviour of lignin. *Biochem Eng J* 2012;67:173-85. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2012.06.013>.
- [11] Herrera R, Erdocia X, Llano-Ponte R, Labidi J. Characterization of hydrothermally treated wood in relation to changes on its chemical composition and physical properties. *J Anal Appl Pyrolysis* 2014;107:256-66. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.03.010>.
- [12] Del Río JC, Gutiérrez A, Hernando M, Landín P, Romero J, Martínez ÁT. Determining the influence of eucalypt lignin composition in paper pulp yield using Py-GC/MS. *J Anal Appl Pyrolysis* 2005;74:110-5. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.10.010>.
- [13] Fernández-Rodríguez J, Gordobil O, Robles E, González-Alriols M, Labidi J. Lignin valorization from side-streams produced during agricultural waste pulping and total chlorine free bleaching. *J Clean Prod* 2017;142:2609-17. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.198>.
- [14] Li H, McDonald AG. Fractionation and characterization of industrial lignins. *Ind Crops Prod* 2014;62:67-76. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.08.013>.
- [15] Vane CH. The molecular composition of lignin in spruce decayed by white-rot fungi (*Phanerochaete chrysosporium* and *Trametes versicolor*) using pyrolysis-GC-MS and thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide. *Int Biodeterior Biodegrad* 2003;51:67-75. [https://doi.org/10.1016/S0964-8305\(02\)00089-6](https://doi.org/10.1016/S0964-8305(02)00089-6).

- [16] Gupta AK, Mohanty S, Nayak SK. Synthesis, Characterization and Application of Lignin Nanoparticles (LNPs). *Mater Focus* 2015;3:444–54. <https://doi.org/10.1166/mat.2014.1217>.
- [17] Yu F, Huang T, Zhang P, Tao Y, Cui FZ, Xie Q, et al. Design and synthesis of electrode materials with both battery-type and capacitive charge storage. *Energy Storage Mater* 2019;22:235–55. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.07.023>.
- [18] Mishra GK, Kant R. Modular theory for DC-biased electrochemical impedance response of supercapacitor. *J Power Sources* 2020;473. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228467>.
- [19] Largeot C, Portet C, Chmiola J, Taberna PL, Gogotsi Y, Simon P. Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor. *J Am Chem Soc* 2008;130:2730–1. <https://doi.org/10.1021/ja7106178>.
- [20] Wang H, Wen J. Biomass porous carbon-based composite for high performance supercapacitor. *Mater Res Express* 2020;7. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abc442>.
- [21] Chmiola J, Yushin G, Gogotsi Y, Portet C, Simon P, Taberna PL. Anomalous increase in carbon at pore sizes less than 1 nanometer. *Science* (80-) 2006;313:1760–3. <https://doi.org/10.1126/science.1132195>.
- [22] Bilal M, Landskron K. Activated Carbon Electrodes with Enhanced Supercapacitive Swing Adsorption of Carbon Dioxide. *ECS Meet Abstr* 2023;MA2023-01:2683–2683. <https://doi.org/10.1149/ma2023-01552683mtgabs>.
- [23] Mathis TS, Kurra N, Wang X, Pinto D, Simon P, Gogotsi Y. Energy Storage Data Reporting in Perspective—Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems. *Adv Energy Mater* 2019;9:1–13. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902007>.

LIST OF FIGURES

1 ATALA

1.1 Irudia. Gaur egungo jokabide kutsatzaile eta jokabide jasangarrien deskribapen grafikoa eta energia biltegitratzeko gailu jasangarriak garatzeko gakoetako bat. (6 or.)

1.2 Irudia. Ligninaren alkohol eta monolignolak. (7 or.)

1.3 Irudia. Lignina makromolekularen lotura arruntenak. (9 or.)

1.4 Irudia. ES sistemen sailkapena. (20 or.)

4 ATALA

4.1. Irudia. SOSE metodoa Kraft eta organosolv ligninentzako. (70 or.)

4.2. Irudia. Eukalipto zuntzen konposizioa organosolv tratamenduaren aurretik eta ondoren. (72 or.)

4.3. Irudia. Lignina mota bakoitzaren disolbatze etekinak eta pisu molekularrak. (76 or.)

4.4. Irudia. Disolbatze etekinak eta pisu molekularrak lignina mota bakoitzeko. (77 or.)

4.5. Irudia. Lignina originala eta SOSE metodoaren bidez frakzionatutako FTIR espektroak. (77 or.)

4.6. Irudia. KL, OL eta frakzioen UV-vis absortzio espektroa (goran) eta absortzio-deribatuen espektroak (behean). (84 or.)

4.7. Irudia. Py-GC/MS eta ^{31}P NMR bidez kalkulaturako S/G ratioen korrelazioa. (89 or.)

4.8. Irudia. ^{31}P NMR bidez kalkulaturako S/G ratioen eta M_w -en arteko korrelazioa. (89 or.)

4.9. Irudia. DSC-tik lortutako T_g balioen eta M_w balioen arteko korrelazioa, doikuntza linealetik kalkulatua. (90 or.)

4.10. Irudia. DSC-tik lortutako T_g (Kelvinetan) eta M_n balioen arteko korrelazioa, Flory–Fox modeloaren bidez kalkulatua. (90 or.)

4.11. Irudia. TG eta DTG kurbak, ezkerrean KL eta bere frakzioenak, eta eskuinean OL eta bere frakzioenak. (91 or.)

4.12. Irudia. KL eta frakzioen (ezkerrean) eta OL eta frakzioen (eskuinean) DSC kurbak. (93 or.)

5 ATALA

5.1. Irudia. Oxidazio erreakzio sonokimikoaren metodologiaren eskema. (112 or.)

5.2. Irudia. Ligninaren karboximetilazio erreakzioaren mekanismoa. (113 or.)

5.3. Irudia. Ligninaren sulfometilazio erreakzioaren mekanismoa. (114 or.)

5.4. Irudia. Ligninaren metilazio erreakzioaren mekanismoa. (115 or.)

5.5. Irudia. Z Potentzialaren Pareto diagram estandarizatua. (118 or.)

5.6. Irudia. Baldintza desberdineko oxidazio erreakzioen sistemari bidalitako energia totalak eta pH aldaketak. (122 or.)

5.7. Irudia. KL eta oxidatutako analogoen kromatograma kurbak. (127 or.)

5.8. Irudia. KL eta oxidatutako lignina laginen FTIR espektroa. (129 or.)

5.9. Irudia. Lignin oxidatuen banda esanguratsuen hurbilketa. (130 or.)

5.10. Irudia. Eduki fenoliko totala (TPC) eta OH talde konjugatu eta ez-konjugatuak. (131 or.)

5.11 Irudia. KL eta lagin oxidatuen TG eta DTG kurbak. (135 or.)

5.12 Irudia. KL eta lagin oxidatuen DSC kurbak. (137 or.)

- 5.13. Irudia.** KL eta oxidatutako lignin nanopartikulen Z potentziala (mV). (140 or.)
- 5.14. Irudia.** of KL eta oxidatutako nanopartikulen batezbesteko tamaina (nm). (141 or.)
- 5.15. Irudia.** KL eta oxidatutako nanopartikulen eroankortasuna (mS/cm). (141 or.)
- 5.16. Irudia.** KL eta oxidatutako nanopartikulen sakabanatze indizea. (141 or.)
- 5.17. Irudia.** TEM bitartez lortutako KL, OxL1, OxL2, OxL3, OxL9, OxL16, OxL17, and OxL18 laginen irudiak. (144 or.)
- 5.18. Irudia.** Goran eta ezkerrean, OL eta OxOL laginetatik lortutako GPC kromatogramen kurbak, goran eta eskuinean TGA eta DTG kurbak, eta behean FTIR espektroak. (148 or.)
- 5.19. Irudia.** Eraldatutako eta eraldatu gabeko lignin laginen FTIR espektroak. (150 or.)
- 5.20. Irudia.** GPC bidez lortutako kromatograma. (152 or.)
- 5.21. Irudia.** ³¹P NMR-tik lortutako emaitzak lagin guztientzat. (154 or.)
- 5.22. Irudia.** KL eta eraldatutako analogoen ¹³C NMR espektroak. (157 or.)
- 5.23. Irudia.** OL eta eraldatutako analogoen ¹³C NMR espektroak. (157 or.)
- 5.24. Irudia.** Eraldatutako eta eraldatu gabeko lignina partikulen Z potentzial eta eroankortasun balioak. (160 or.)
- 5.25. Irudia.** Laginen Z potentzialaren banaketa-kurbak. (160 or.)
- 5.26. Irudia.** Eraldatutako eta eraldatu gabeko laginen batez besteko Z eta sakabanaketa balioak. (162 or.)
- 5.27. Irudia.** Lagin guztien intentsitate bidezko tamaina banaketa. (162 or.)

5.28. Irudia. Eraldatutako eta eraldatu gabeko lignina laginen TGA kurbak. (164 or.)

5.29. Irudia. Eraldatutako eta eraldatu gabeko lignina laginen DTG kurbak. (165 or.)

CHAPTER 6

Figure 6.1. Graphical abstract of the procedure followed for the obtaining and characterization of L-AC hybrid materials. (page 188)

Figure 6.2. Graphical abstract of the procedure followed for the obtaining and characterization of L-G hybrid materials. (page 189)

Figure 6.3. FTIR spectra of lignin-active carbon composites. (page 192)

Figure 6.4. FTIR spectra of lignin-graphite composites. (page 194)

Figure 6.5. Elemental composition of the L-AC composites. (page 195)

Figure 6.6. Elemental composition of the L-G hybrid materials. (page 196)

Figure 6.7. XPS of the selected samples (AC, TAC and TAC-OL). (page 197)

Figure 6.8. XPS high-resolution scan of C1s orbital for the samples AC, TAC and TAC-OL, with peak-deconvolution. (page 198)

Figure 6.9. XPS high-resolution scan of O1s orbital for the samples AC, TAC and TAC-OL, with peak-deconvolution. (page 198)

Figure 6.10. Low pressure nitrogen adsorption isotherms of the selected samples (AC, TAC and TAC-OL). (page 200)

Figure 6.11. Z Potential and particle size values for different pH values. (page 201)

Figure 6.12. AFM images for the lignin-active carbon composites. (page 202)

Figure 6.13. AFM images obtained for L-G samples by AFM. (page 203)

Figure 6.14. Height profiles obtained from AFM of the different L-G samples. (page 204)

- Figure 6.15.** SEM images of the L-AC composite surface at a scale of 2 μm . (page 205)
- Figure 6.16.** SEM images of the L-AC composite surface at a scale of 5 μm . (page 206)
- Figure 6.17.** SEM images of the L-AC composite surface at a scale of 20 μm . (page 206)
- Figure 6.18.** SEM images of the L-G composite surface at a scale of 2 μm . (page 207)
- Figure 6.19.** SEM images of the L-G composite surface at a scale of 5 μm . (page 207)
- Figure 6.20.** SEM images of the L-G composite surface at a scale of 20 μm . (page 208)
- Figure 6.21.** Nyquist plots of all the L-AC samples. (page 208)
- Figure 6.22.** Nyquist plots of all the L-G samples. (page 209)
- Figure 6.23.** The CV cycles obtained for all the L-AC samples, pre and post GCD cycling. (page 210)
- Figure 6.24.** The CV cycles obtained for all the L-G samples, pre and post GCD cycling. (page 211)
- Figure 6.25.** DRT and ECM of each system for L-AC composites. (page 213)
- Figure 6.26.** DRT and ECM of each system for L-G hybrid materials. (page 214)
- Figure 6.27.** Capacitance values (F/g) of the different L-AC materials with different loadings. (page 220)
- Figure 6.28.** Capacitance values (F/g) of the different L-G materials with different loadings. (page 221)
- Figure 6.29.** Comparison of C_p values (F/g) calculated by the different electrochemical measurements (CV, EIS and GCD) of the L-AC samples. (page 223)

Figure 6.30. C_p (F/g) values for all the L-G samples measured by EIS and CV, pre-GCD values (left), and post-GCD values (right). (page 225)

Figure 6.31. Bode plots for L-AC samples. (page 227)

Figure 6.32. Bode plots for L-G samples. (page 228)

CHAPTER 7

Figure 7.1. CV cycles and Nyquist plot of the reference used (CMC). (page 250)

Figure 7.2. CV cycles and EIS curves for the samples KL, BKL, SKL, and OxKL. (page 253)

Figure 7.3. CV cycles and Nyquist plots of OL, BOL, SOL and OxOL. (page 254)

Figure 7.4. GCD cycling and line profiles of the anodes with CMC as binder. (page 256)

Figure 7.5. GCD cycling and line profile of the anodes formulated with KL, BKL, SKL and OxOL as binder. (page 257)

Figure 7.6. CV cycles and Nyquist plot for CMC. (page 258)

Figure 7.7. CV cycles and Nyquist plots for KL sample. (page 258)

Figure 7.8. CV cycles and Nyquist plot for CMKL and SMKL. (page 259)

Figure 7.9. GCD cycling and line profile of the anodes formulated with CMC. (page 259)

Figure 7.10. GCD cycling and line profile of the anodes formulated with KL as binder. (page 260)

Figure 7.11. GCD cycling and line profile of the anodes formulated with CMKL and SMKL as binder. (page 260)

ANNEX I

Figure A.1. The ^{31}P NMR spectra for lignin samples, and the area selected for the OH content determination. (page 288)

Figure A.2. Specific spectral regions associated with different hydroxyl types. (page 288)

Figure A.3. The three-electrode glass-cell employed. (page 295)

Figure A.4. The scheme of a Swagelok cell battery. (page 299)

Figure A.5. 2032 coin cell battery. (page 299)

LIST OF TABLES

1 ATALA

1.1. Taula. Lignina konposizio eta lotura arruntenak iturriaren arabera [18]. **(8 or.)**

4 ATALA

4.1. Taula. Kraft likore (K) eta organosolv likoreen (O) ezaugarriak. **(73 or.)**

4.2. Taula. Aukeratutako disolbatzaileen ezaugarri nagusiak. **(73 or.)**

4.3. Taula. Etekinak, M_w , eta PI balioak disolbatutako lignina frakzio bakoitzeko. **(74 or.)**

4.4. Taula. Lignina originala eta frakzioen M_w , PI eta konposizio kimikoak. **(79 or.)**

4.5. Taula. ^{31}P NMR emaitzak KL, OL eta SOSE metodoaren bitartez lortutako frakzioentzat. **(82 or.)**

4.6. Taula. KL, OL eta frakzioen absorbantzia balioak UV-vis eremuaren 280 eta 315 nm uhin luzeretan.

4.7. Taula. KL eta bere frakzioen uhin luzera inflexioak. **(85 or.)**

4.8. Taula. OL eta frakzioen uhin luzera inflexioak. **(85 or.)**

4.9. Taula. Identifikatutako ligninaren, S, G, eta H unitateen ehunekoak, eta S/G ratioak. **(88 or.)**

4.10. Taula. KL, OL eta frakzioen masa totalaren %5 eta %50 gertatzen den tenperaturak, eta 800 °C-tan geratzen de errauts hondakina. **(92 or.)**

4.11. Taula. KL, OL, eta frakzioen beira-trantsizioko tenperatura (T_g). **(93 or.)**

5 ATALA

5.1. Taula. Ligninaren oxidazio sonokimikoen erreakzio baldintzak. **(111 or.)**

- 5.2. Taula.** Aldagai independente normalizatuak, tenperatura (X_1), denbora (X_2), eta [H_2O_2] (X_3), neurtutako menpeko aldagaien balioekin batera (Y_{ZP}). **(116 or.)**
- 5.3. Taula.** Z Potentzialen modelo koadratiko osoen erregresio koefizienteak. **(117 or.)**
- 5.4. Taula.** Z potentzialaren modelo koadratiko osoaren bariantza-analisia. **(188 or.)**
- 5.5. Taula.** Baldintza desberdineko oxidazio erreakzioen etekinak, sistemari bidalitako energia totala eta pH aldaketak. **(121 or.)**
- 5.6. Taula.** KL eta bere lagin oxidatuen konposizio kimikoa. **(123 or.)**
- 5.7. Taula.** KL eta lagin oxidatuen analisi elementala. **(125 or.)**
- 5.8. Taula.** Batez besteko pisu molekularrak kopuruan (M_n), pisan (M_w), eta polisakabanatze-indizeak (PI). **(126 or.)**
- 5.9. Taula.** Aukeratutako laginen hidroxilo taldeen edukien kuantifikazioa (mmol/lignina g) eta S/G ratioak. **(133 or.)**
- 5.10. Taula.** KL eta lagin oxidatuen %5 eta %50-eko masa galeren tenperatura ($T_{5\%}$ eta $T_{50\%}$), degradazio egoerak, eta beira-trantsizio tenperaturak (T_g). **(138 or.)**
- 5.11. Taula.** KL eta lagin oxidatuen partikulen agregazio mota eta tamainak, eta partikula tamaina nm-tan. **(145 or.)**
- 5.12. Taula.** GPC emaitzak (M_w , M_n and PI), DLS emaitzak (Z potentziala, eroankortasuna, batez besteko Z eta PI) eta TGA emaitzak ($T_{5\%}$, $T_{50\%}$ eta aztertutako degradazio etapak) OL eta bere lagin oxidatuentzat (OxOL). (147 or.)
- 5.13. Taula.** Lignina originalen eta eraldatutakoen M_w , M_n , and PI balioak. **(151 or.)**
- 5.14 Taula.** OH mota desberdinen kontzentrazioak, ^{31}P NMR bidez kuantifikatuak. **(156 or.)**
- 5.15 Taula.** Eraldatu eta eraldatu gabeko KL eta OL laginetan identifikatutako espektro eremuak eta integrazio balioak. **(158 or.)**

5.16 Taula. Eraldatutako eta eraldatu gabeko lignina laginen $T_{5\%}$, $T_{50\%}$, identifikatutako degradazio etapa desberdinen temperaturak, eta ikatz (%) hondakina. (163 or.)

CHAPTER 6

Table 6.1. The chemical composition (atomic %) of the surface of the selected samples (AC, TAC and TAC-OL) measured by quantitative XPS. (page 199)

Table 6.2. Mean height values of each sample obtained by AFM. (page 205)

Table 6.3 Average porosity sizes calculated from the SEM images at 2 μm scale. (page 206)

Table 6.4. Pre-GCD values obtained for each element of the ECM fitted to the experimental Nyquist plots. (page 216)

Table 6.5. Post-GCD values obtained for each element of the ECM fitted to the experimental Nyquist plots. (page 217)

Table 6.6. Pre-GCD values obtained for each element of the ECM fitted to the experimental Nyquist plots. (page 218)

Table 6.7. Post-GCD values obtained for each element of the ECM fitted to the experimental Nyquist plots. (page 219)

Table 6.9. C_p values obtained with CV, EIS and GCD at F/g. (page 224)

ANNEX I

Table A.1. Assignment of the main bands obtained in FTIR spectrophotometry. (page 286)

Table A.2. Py-GC/MS derivative compounds identified. (page 291)